

*E. STIASNY*

# GERBEREICHEMIE

*(CHROMGERBUNG)*

*SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH*

---

EDMUND STIASNY  
GERBEREICHEMIE

---

# GERBEREICHEMIE

## (CHROMGERBUNG)

VON

DR. EDMUND STIASNY

PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE DARMSTADT

MIT 114 ABBILDUNGEN (DAVON MEHRERE FARBIG)

2 TAFELN UND 149 TABELLEN



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN HEIDELBERG GMBH

1931

---

ALLE RECHTE VORBEHALTEN

ISBN 978-3-642-49588-5      ISBN 978-3-642-49879-4 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-642-49879-4

COPYRIGHT 1931 SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG  
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI THEODOR STEINKOPFF  
DRESDEN UND LEIPZIG 1931  
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1931

---



## Vorwort.

Das vorliegende Buch ist aus Vorlesungen entstanden, die der Verfasser an der Universität Leeds (1909—1914) und an der Technischen Hochschule Darmstadt (seit 1920) gehalten hat. Es wendet sich deshalb in erster Linie an Studierende der Gerbereichemie, die mit dem heutigen Stande der wissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiete der Lederbereitung vertraut werden wollen. Das Buch will aber auch einem weiteren Kreise von Gebereitechnikern und Lederindustriellen Aufklärung und Anregung bringen, weshalb der Verfasser bemüht war, die vorliegenden Probleme möglichst klar, anschaulich und — wenn nötig — auch kritisch darzulegen und in einem besonderen Anhang für ergänzende Erläuterungen zu sorgen, die das Verständnis der meisten Abschnitte erleichtern sollen.

Die Gerbereiwissenschaft ist heute zu einem umfangreichen Zweige der angewandten Chemie angewachsen. Grenzgebiete der Forschung, wie die Proteinchemie, die Chemie der Molekülverbindungen einschließlich der komplexen Metallsalze, das Quellungsproblem und Untersuchungen über Neutralsalzwirkungen in nahezu allen Phasen der Umwandlung von Haut in Leder machen das Studium der Gerbereichemie zu einem der reizvollsten der gesamten chemischen Technik. Dieses Studium zu erleichtern und Interesse dafür zu wecken, ist der Zweck des vorliegenden Buches. Auch der Praktiker muß daraus seinen Nutzen ziehen, sofern es richtig ist, daß wachsende Erkenntnis der Grundlagen technischer Vorgänge auch technischen Fortschritt bedeutet. Obgleich von den zahlreichen Gerbarten nur die Chromgerbung in diesem Buche ausführlich behandelt wird, so erscheint der allgemeinere Titel „Gerbereichemie“ deshalb gerechtfertigt, weil über die Hälfte des Buches sich mit der Rohhaut und mit den der Gerbung vorangehenden vorbereitenden Arbeiten beschäftigt, die für alle Gerbarten gemeinsam sind.

Den Herren Dr. C. Riess, Dr. K. Wolf, Dr. R. Würtenberger und Dr. M. Ziegler bin ich für wertvolle Hilfe, besonders beim Lesen der Korrekturen, zu Dank verpflichtet. Besonderen Dank schulde ich Herrn Privatdozent Dr. A. Küntzel, der außerdem in den, sein Arbeitsgebiet behandelnden Abschnitten schätzenswerte Mitarbeit geleistet hat.

Möge das Buch dazu beitragen, das Verständnis und Interesse für gerbereichemische Fragen zu verbreiten und zu vertiefen.

Darmstadt, im März 1931.

E. Stiasny.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort . . . . .	V
Einleitung . . . . .	I
I. Abschnitt: Die Rohhaut. (5—199.)	
1. Kapitel: Die Histologie der Haut . . . . .	5—24
Die Oberhaut . . . . .	6
Die Lederhaut . . . . .	9
Die sogenannte hyaline Schicht . . . . .	15
Haar, Schweiß- und Talgdrüsen . . . . .	17
Die einzelnen Häutearten (Rind, Kalb, Schaf, Ziege, Roß, Schwein) . . . . .	21
2. Kapitel: Die Rohhaut als Handelsprodukt . . . . .	24—37
Rindshäute (Zahm- und Wildhäute) . . . . .	25
Kipshäute . . . . .	29
Kalbfelle . . . . .	31
Roßhäute . . . . .	32
Schaf- und Lammfelle . . . . .	33
Ziegen- und Zickelfelle . . . . .	35
3. Kapitel: Konservierung der Rohhaut . . . . .	38—49
Trocknen . . . . .	38
Salzen . . . . .	39
Pickeln . . . . .	45
Antiseptika in der Gerberei . . . . .	47
4. Kapitel: Fehler der Rohhaut . . . . .	49—66
Äußere Beschädigungen . . . . .	50
Insektenschäden (Engerlinge, Zecken, Milben, Speckkäfer)	50
Fleischerschnitte . . . . .	54
Fäulnisschäden . . . . .	55
Salzschäden . . . . .	57
Milzbrandschäden . . . . .	63
5. Kapitel: Chemie der Haut . . . . .	66—124
Moderne Probleme der Proteinforschung . . . . .	67
Reaktionen der Proteine . . . . .	78
Kollagen . . . . .	92
Keratin . . . . .	105
Elastin . . . . .	114
Die sogenannte Faserzweischensubstanz . . . . .	118
Hautpigmente . . . . .	120
Die Hautfette . . . . .	121
Der Wassergehalt der Haut . . . . .	124

	Seite
6. Kapitel: Gelatine . . . . .	125—170
Der Verleimungsvorgang . . . . .	125
Herstellung und Eigenschaften der aschearmen und isoelektrischen Gelatine . . . . .	129
Die isoelektrischen Punkte der Gelatine . . . . .	131
Säuren- und Basen-Bindungsvermögen der Gelatine . . . . .	136
Fermentwirkungen auf Gelatine . . . . .	139
Desaminogelatine . . . . .	140
Molekulargewicht bzw. Äquivalentgewicht der Gelatine . . . . .	141
Verhalten der Gelatine gegen pflanzliche Gerbstoffe . . . . .	149
Verhalten der Gelatine gegen Formaldehyd . . . . .	156
Einwirkung von Chinon auf Gelatine . . . . .	158
Einwirkung von Halogenen auf Gelatine . . . . .	161
Das Donnan'sche Membrangleichgewicht . . . . .	162
Kolloidchemische Eigenschaften der Gelatine . . . . .	166
Gelatinegallerten . . . . .	169
7. Kapitel: Quellen und Pickeln . . . . .	170—199
Quellen in Wasser . . . . .	172
Quellen in Säuren . . . . .	173
Theorien der Säurequellung . . . . .	178
Quellen in Alkalien . . . . .	185
Quellen in Neutralsalzlösungen . . . . .	186
Theorien des Pickelns . . . . .	189
II. Abschnitt: Verwandlung der Haut in Blöße. (200—320.)	
8. Kapitel: Das Gerbereiwasser . . . . .	201—211
9. Kapitel: Das Weichen . . . . .	212—222
Das Weichen frischer Häute und Felle . . . . .	213
Das Weichen gesalzener Häute und Felle . . . . .	214
Das Weichen getrockneter Häute und Felle . . . . .	215
10. Kapitel: Die Haarlockerung . . . . .	222—270
Der Kalk . . . . .	224
Kalkäscher . . . . .	229
Bakterienwirkung in alten Äschern . . . . .	233
Schwefelnatrium- und Schwefelcalciumäscher . . . . .	237
Arsenikäscher . . . . .	238
Wirkungsweise der Sulfidäscher . . . . .	240
Praktische Durchführung des Äscherns . . . . .	245
Mechanische Äschereinrichtungen . . . . .	249
Haarlockerung durch Säuren, Methylamin, Zinnchlorür usw. . . . .	257
Fermentäscher . . . . .	259
Das Schwitzverfahren . . . . .	262
Enthaaren und Entfleischen . . . . .	266
11. Kapitel: Das Entkälken . . . . .	270—287
mit Wasser . . . . .	271
mit Salzsäure . . . . .	273
mit Schwefelsäure . . . . .	275
mit organischen Säuren . . . . .	275
mit Borsäure . . . . .	277
mit Natriumbisulfit . . . . .	279
mit Säureanhydriden . . . . .	280

	Seite
mit Ammonsalzen . . . . .	281
mit zuckerhaltigen Lösungen . . . . .	284
Kombinierte Entkalkungsverfahren . . . . .	285
Praktische Durchführung des Entkalkens . . . . .	286
<b>12. Kapitel: Das Beizen . . . . .</b>	<b>288—315</b>
Natürliche Beizmittel (Hundekot, Hühner- und Taubenmist)	288
Künstliche Beizmittel . . . . .	291
Wirkung von Trypsin auf Kollagen . . . . .	293
Neutralsalzwirkung auf den tryptischen Kollagenabbau . . . . .	296
Reinigung der Haut von Oberhautresten („Grund“) . . . . .	299
Anpeptisierung der kollagenen Bindegewebsfaser . . . . .	300
Entfernung der Bindegewebszellen . . . . .	303
Verseifung bzw. Emulgierung der Hautfette . . . . .	303
Wirkung auf die elastischen Fasern . . . . .	304
Kritik des gleichzeitigen Entkalkens und Beizens . . . . .	306
Praktische Durchführung des Beizvorganges . . . . .	309
Prüfung des Wirkungswertes von Beizmitteln. . . . .	310
Beizfehler . . . . .	312
Die Kleibeize . . . . .	313
<b>13. Kapitel: Das Pickeln . . . . .</b>	<b>315—320</b>
Schwefelsäure-Kochsalzpickel . . . . .	316
Salzsäure-Kochsalzpickel . . . . .	317
Ameisensäure-(Milchsäure-)Kochsalzpickel . . . . .	317
Alaun-Kochsalzpickel . . . . .	319
<b>III. Abschnitt: Die Chromgerbstoffe. (321—444.)</b>	
<b>14. Kapitel: Allgemeines . . . . .</b>	<b>321—353</b>
A. Werners Theorie der komplexen Metallsalze . . . . .	321
Systematik der Chromgerbstoffe . . . . .	334
Hydrolyse der Chromsalze . . . . .	344
Basische Chromsalze . . . . .	345
Olverbindungen . . . . .	347
<b>15. Kapitel: Die Chromchloride . . . . .</b>	<b>353—366</b>
Konstitution der verschiedenen Chromchloride . . . . .	353
Verhalten der Chromchloridlösungen beim Altern und beim Erhitzen . . . . .	356
Basische Chromchloride . . . . .	360
<b>16. Kapitel: Die Chromsulfate . . . . .</b>	<b>367—381</b>
Konstitution der verschiedenen Chromsulfate . . . . .	367
Verhalten der Chromsulfatlösungen beim Altern und beim Erhitzen . . . . .	369
Basische Chromsulfate . . . . .	374
<b>17. Kapitel: Andere organische Chromverbindungen . . . . .</b>	<b>377—381</b>
Karbonato-Chromverbindungen . . . . .	377
Sulfito-Chromverbindungen . . . . .	378
Chromhydroxyd . . . . .	379
<b>18. Kapitel: Chromsalze organischer Säuren . . . . .</b>	<b>381—399</b>
Chromformiate . . . . .	382
Chromoxalate . . . . .	392



	Seite
19. Kapitel: Die Verbindungen des sechswertigen Chroms 399—404	
Chromsäure, Chromate und Bichromate . . . . .	399
Reduktion von Chromsäure zu Chromsalzen . . . . .	402
Das sogenannte Chromdioxyd . . . . .	403
20. Kapitel: Analytische Untersuchung der Chrombrühen 404—420	
Bestimmung des Chromgehaltes . . . . .	405
Bestimmung der Basizitätszahl der Brühe . . . . .	410
Bestimmung des Basizitätsgrades des gelösten Chromsalzes	416
Ausdrucksweisen für die Basizitätszahl . . . . .	419
21. Kapitel: Herstellung von technischen Einbadchrombrühen . . . . .	420—444
Einbadchrombrühen aus Chromalaun . . . . .	421—429
Allgemeines . . . . .	422
Die Wirkung von Sodazusätzen . . . . .	423
Die Wirkung von Neutralsalzzusätzen . . . . .	429
Einbadchrombrühen aus Bichromat . . . . .	430—443
Allgemeines . . . . .	430
Die Glukosebrühe . . . . .	433
Die Schwefeldioxydbrühe . . . . .	437
Die Natriumbisulfitbrühe . . . . .	439
Die Thiosulfatbrühe . . . . .	440
Die mit organischen Abfallstoffen hergestellten Brühen . . . .	441
Kalkulation der Einbadchrombrühen . . . . .	443
IV. Abschnitt: Die Chromgerbung. (445—540.)	
22. Kapitel: Die Einbadchromgerbung . . . . .	445—454
Einleitung . . . . .	445
Die Vorgänge bei der Einbadchromgerbung . . . . .	447
Die Arbeitsweisen der Einbadchromgerbung . . . . .	450
Die Chromtrockengerbung . . . . .	452
23. Kapitel: Gesetzmäßigkeiten der Einbadchromgerbung 454—475	
Einfluß der Konzentration . . . . .	454
Einfluß des Basizitätsgrades. . . . .	458
Einfluß von Neutralsalzen . . . . .	460
Chromverteilung im Leder . . . . .	470
Einfluß maskierender Zusätze . . . . .	471
24. Kapitel: Die Zweibadgerbung . . . . .	475—487
Das erste Bad (Chromierbad) . . . . .	476
Das zweite Bad (Reduktionsbad) . . . . .	481
Vergleich von Einbad- und Zweibadleder. . . . .	485
25. Kapitel: Das Neutralisieren. . . . .	487—495
Kochprobe und Schrumpfungstemperatur . . . . .	487
Falzen . . . . .	489
Wirkungsweise der Neutralisationsmittel . . . . .	491
26. Kapitel: Das Färben und Fettlickern. . . . .	496—511
Färben mit sauren, basischen und substantiven Farbstoffen	496
Fettemulsionen. . . . .	499
Fettlickern . . . . .	508

	Seite
27. Kapitel: Das Trocknen und Zurichten . . . . .	511—522
Vorbehandlung . . . . .	511
Trocknung . . . . .	512
Stollen . . . . .	516
Glanzstoßen . . . . .	518
Deckfarben . . . . .	520
28. Kapitel: Gerbtheoretische Betrachtungen . . . . .	523—533
29. Kapitel: Analyse des Chromleders . . . . .	533—540
Anhang. (541—574.)	
Massenwirkungsgesetz . . . . .	541
p <sub>H</sub> -Begriff . . . . .	542
p <sub>H</sub> -Berechnung . . . . .	543
Säure-Dissoziationskonstanten . . . . .	545
p <sub>H</sub> -Werte verschiedener Säurelösungen . . . . .	546
Pufferwirkungen . . . . .	547
p <sub>H</sub> -Werte verschiedener Puffermischungen . . . . .	550
p <sub>H</sub> -Bestimmungsmethoden . . . . .	553
Mitotische Zellteilung . . . . .	556
Fäulnis-Schema . . . . .	557
Aminosäuren . . . . .	557
Peptidsynthesen . . . . .	560
Titrationskurven . . . . .	562
Der isoelektrische Punkt . . . . .	566
Molekülverbindungen . . . . .	567
Kolloidchemische Grundbegriffe . . . . .	568
Spez. Gewichtstabelle von Kalkmilch . . . . .	571
Allgemeines über Fermente . . . . .	571
Hydrolysenkonstante . . . . .	574
Autorenregister . . . . .	575
Sachregister . . . . .	580

## Einleitung.

Bei einem geschichtlichen Rückblick auf die Entwicklung der Lederbereitung kann man zwei Abschnitte unterscheiden: die Zeit von den Anfängen der menschlichen Überlieferung bis zum Ende des 17. Jahrhunderts und die darauffolgende Zeit. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zeitabschnitten läßt sich dadurch kennzeichnen, daß man sich erst in dem letzteren Abschnitte Gedanken über das Wesen der im Gerbereibetrieb vorkommenden Erscheinungen und Vorgänge zu machen begonnen hat, während man in den vorhergegangenen Jahrhunderten und Jahrtausenden sich damit begnügte, die Arbeitsweisen zu kennen und auszuführen, die zu dem gewünschten Endergebnis, dem Leder, führen.

Wir kennen keine Anzeichen einer Zeit, in der man noch nicht die Kunst verstanden hätte, Haut in Leder zu verwandeln, wenn es sich auch nur um sehr primitive Formen dieser Kunst handeln mochte. Die ältesten Bibelstellen<sup>1)</sup>, Keilschrifturkunden, Bildnisse und Gegenstände, die in alten ägyptischen Gräbern und Tempeln gefunden wurden, sowie die Lebensgewohnheiten von Völkern und Stämmen, die heute noch auf sehr niedriger Kulturstufe stehen, lassen darauf schließen, daß die Lederbereitung zu den ältesten kulturellen Errungenschaften des Menschengeschlechtes gehört<sup>2)</sup>. Das Fell des erlegten Wildes diente zur Kleidung; im rohen Zustande ist es der Fäulnis unterworfen, getrocknet ist es wohl beständig, aber hart und unbrauchbar. Die erste Art der Gerbung bestand darin, daß der Jäger die Haut des erlegten Tieres mit dem Fette und dem Hirn des Tieres durch Walken mit den Händen bearbeitete und so eine primitive Art einer Fetteiweißgerbung bewirkte. Wir finden diese Methode noch heute bei einigen Indianerstämmen Südamerikas in Gebrauch. Das Weichmachen wurde hierbei vielfach durch Kauen mit den Zähnen bewirkt, wie dies heute noch bei den Eskimos geschieht. Allmählich wird der Zufall die jagdtreibenden Urvölker dazu gebracht haben, manche Blätter und Früchte und später wohl auch Baumrinden, zur Gerbung heranzuziehen. Durch wiederholtes Bestreuen der Haut mit diesen gerbstoffhaltigen Pflanzenteilen und durch geeignete manuelle Behandlung ist dann eine primitive pflanzliche Gerbung entstanden. Fettgerbung und pflanzliche Gerbung waren also die ersten Gerbarten und blieben durch Jahrtausende die einzigen Methoden der Lederbereitung. Erst im Mittelalter wurde von Sara-

---

<sup>1)</sup> In der ältesten diesbezüglichen Bibelstelle (1. Buch Moses, Kap. 3, 21) heißt es, daß der Herr Röcke aus Fellen machte, die er Adam und Eva nach ihrer Vertreibung aus dem Paradies gab.

<sup>2)</sup> Ausführliche Angaben über alte Funde und über Stellen aus altem Schrifttum findet man bei E. Stickelberger, Versuch einer Geschichte der Gerberei (Berlin 1915); F. Jörissen, Die deutsche Leder- und Lederwarenindustrie (Berlin 1909); R. Kobert, Beiträge zur Geschichte des Gerbens und der Adstringenzen (Leipzig 1917).

zenen die Alaungerbung nach Spanien gebracht und von dort aus in Europa verbreitet. Die übrigen heute bekannten Gerbartensind sämtlich viel jüngeren Datums.

Von einer gerbereiwissenschaftlichen Entwicklung kann man bis zum 18. Jahrhundert überhaupt nicht sprechen. Im Altertum und im Mittelalter hat man die Gewerbe einer wissenschaftlichen Betrachtung und Erforschung nicht würdig erachtet. Ein gewisser Einfluß allgemein wissenschaftlicher, und zwar besonders medizinischer Anschauungsweisen ist aber doch zu erkennen. So faßte man die physiologische Wirkung von pflanzlichen Gerbstoffen als eine kühlende, zusammenziehende und austrocknende auf; und Becher weist in seiner Pflanzenkunde (1663) darauf hin, daß auch die Gerbwirkung auf tierische Haut eine kühlende, trocknende und zusammenziehende ist<sup>1)</sup>. Diese Auffassung, die übrigens auf den berühmten Arzt des zweiten Jahrhunderts, Galenus, zurückzuführen ist, scheint ganz allgemein gewesen zu sein. Man kannte damals nur Eichenrinde und einige andere pflanzliche Gerbstoffe und von den mineralischen Gerbstoffen nur den Alaun. Allen diesen Stoffen gemeinsam ist der zusammenziehende Geschmack. Man hat nun das Adstringierende in der Geschmackswirkung in Zusammenhang gebracht mit der Gerbwirkung und in einem Gerbstoff ein adstringierendes, austrocknendes Mittel gesehen. Diese Gerbtheorie — wenn man überhaupt von einer Theorie sprechen kann — läßt sich nach G. Ebert<sup>2)</sup> als die anthropozentrisch-physiologische Gerbtheorie bezeichnen. Sie herrschte bis zum Ende des 18. Jahrhunderts. Aber schon um das Jahr 1700 begann man einzusehen, daß gewerblicher Fortschritt durch wissenschaftliche Betrachtungsweise gefördert werden kann. Es ist das große Verdienst des französischen Ministers Colbert, dies erkannt und daraus die richtigen Folgerungen gezogen zu haben. Colbert berief nämlich im Jahr 1699 die damaligen wissenschaftlichen Größen seines Landes zu einer Besprechung und sagte ihnen ungefähr folgendes: Bisher haben sich unsere Gewerbe nur durch Überlieferung vom Vater zum Sohn, vom Meister oder Gesellen zum Lehrlingen erhalten und weiterentwickelt. Es besteht eine Summe von Kenntnissen und Erfahrungen, die nur durch mündliche Überlieferung fortleben. Dadurch ist aber ein Einblick von seiten Außenstehender und besonders wissenschaftlich denkender Männer verhindert. Es ist höchste Zeit, daß einmal das niedergeschrieben wird, was an Beobachtungen, Arbeitsweisen usw. bekannt ist, und es soll auch angestrebt werden, das Vorhandene auf rationelle Weise zu verbessern und weiterzuentwickeln.

Die einzelnen Gewerbe wurden nun an die verschiedenen Vertreter der Wissenschaft verteilt. Die Gerberei erhielt ein Mann namens Des Billettes, der sich seiner Aufgabe mit Eifer unterzogen hat. Seine Schrift „La Tannerie et la préparation des Cuirs“ ist als Manuskript 1708 erschienen, das Manuskript aber als solches verloren gegangen. Die Arbeit ist jedoch zum großen Teile erhalten geblieben, denn nach Des Billettes wurde kein Geringerer als der berühmte Astronom de la Lande mit der gleichen Aufgabe betraut, und de la Lande hat das Manuskript seines Vorgängers verwertet. Das Werk de la Landes, das 1764 in mehreren Bänden erschien und bald darauf ins Deutsche übersetzt wurde<sup>3)</sup>, verdient die

<sup>1)</sup> Georg Ebert, Die Entwicklung der Weißgerberei, (Leipzig 1913), S. 106.

<sup>2)</sup> l. c. S. 107.

<sup>3)</sup> De la Lande, L'art du tanneur, Descriptions des Arts et Métiers, 1764; deutsche Übersetzung im „Schauplatz der Künste und Handwerke“, 1765 und 1766;

höchste Anerkennung. Es ist auch heute noch eine überaus lehrreiche Lektüre für jeden, der für historische Zusammenhänge und für den Entwicklungsgang eines Gebietes menschlicher Tätigkeit Interesse hat. Im großen und ganzen ist es mehr beschreibender als theoretisierender Art. Das Bedürfnis nach einer Gerbtheorie war damals noch nicht vorhanden.

Die erste wirkliche Gerbtheorie wurde von Armand Séguin, einem wissenschaftlich gebildeten Gerber und Armeelieferanten zur Zeit der französischen Revolution, aufgestellt (1795). Séguin war Vorsitzender einer Kommission, die vom Wohlfahrtsausschuß eingesetzt wurde, um die Lederbereitung wissenschaftlich zu erforschen. Als Zeitgenosse Lavoisiers stellte er fest, daß bei der Gerbung eine Gewichtszunahme, also eine Aufnahme von Gerbstoff stattfindet, daß also der Gerbstoff nicht lediglich eine zusammenziehende und austrocknende Tätigkeit entwickelt. Er fand ferner, daß beim Zusatz einer Gerbstofflösung zu einer Gelatinelösung eine Fällung eintritt. Diese Fällung konnte damals nur als Ausdruck einer chemischen Verbindung (Salzbildung) aufgefaßt werden. Aus der Analogie der Gelatine-Gerbstoff-Fällung mit der Haut-Gerbstoff-Gerbung schloß Séguin dann, daß das Leder eine chemische Verbindung von Haut und Gerbstoff vorstelle. Das Leder wurde als gerbsaure Hautsubstanz aufgefaßt. Diese Auffassung blieb jahrzehntelang unbestritten; sie ist — in verfeinerter Form — auch heute noch vielfach geltend. Später hat dann Knapp (Mitte des 19. Jahrhunderts) eine sogenannte physikalische Gerbtheorie, die Faserumkleidungstheorie, aufgestellt. Dann kamen kolloidchemische Betrachtungsweisen, gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide, die Auffassung der Gerbung als Adsorption mit sekundärer Veränderung des adsorbierten Gerbstoffes, Nebenvalenzverbindungstheorien, Gerbtheorien, die auf dem Reaktionsvermögen verschiedener aktiver Gruppen des Kollagens beruhen, usw. Über alle diese Theorien soll an dieser Stelle nicht ausführlich gesprochen werden. Soviel aber darf gesagt werden, daß auch heute noch das Wesen der Gerbung nicht klar und eindeutig erkannt ist, und daß wir noch auf die Erforschung der Hautproteine warten müssen, ehe über die Einwirkung von gerbenden Stoffen auf diese Hautproteine ein abschließendes Urteil abgegeben werden kann.

und zwar Die Lohgerberkunst, die Kunst des Weißgerbers und die Kunst, Pergament zu machen. Von anderen lesenswerten Büchern, die uns ein Bild über ältere Anschauungen geben und gleichzeitig den Entwicklungsgang der Gerbereichemie bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts erkennen lassen, seien die folgenden genannt: Ignatz Bautsch, Lohgerberei, (Dresden 1793); G. A. Suckow, Versuche über Lohgerbereien, (Mannheim 1793); Lelièvre und Pelletin, Bericht über das neue Gerbverfahren von Armand Séguin, *Ann. de Chimie* **20**, 15—77, 1797; P. J. Kasteleign, Über die Bearbeitung der Tierhäute, (Leipzig 1797); Humphrey Davy, *The Principles of the Art of Tanning*, 1801; siehe ferner *Philosoph. Transactions* 1803, 233—273; S. F. Hermbstädt, *Chemisch-technologische Grundsätze der gesamten Lederindustrie*, 2 Bände, (Berlin 1805 und 1807); G. F. von Wehrs, Über Eichenlohsurrogate und Schnellgerberei, (Hannover 1810); L. Gall, Die Schnellgerberei in Nordamerika, (Trier 1824); Aikins *Dictionary of Chemistry* („Über Gerberei usw.“). Auszug in *Dinglers Polyt. Journ.* Bd. 18, 346—368, 1825; L. F. Kummer, *Hand-Encyclopädie für Gerben und Zurichten des Leders*, (Berlin 1830); G. W. Bichon, *Lehrbuch der Sohlledergerberei*, (Berlin 1848); C. Knoderer, *Lohgerberei*, (Weimar 1857); Friedrich Knapp, *Natur und Wesen der Gerberei und des Leders*, (Leipzig 1858) (abgedruckt in *Coll.* 1919, 133 u. 166).

Es sind aber nicht nur gerbtheoretische Betrachtungen, an denen der gerberei-chemische Fortschritt gemessen werden kann. Viel stärkeren Einfluß auf die Entwicklung der Gerberei hatte das Auffinden immer zahlreicherer Stoffe, denen die Fähigkeit zukommt, Haut in Leder zu verwandeln. Hierzu seien die vielen pflanzlichen Gerbstoffe gezählt, die im Vergleich zu den wenigen Gerbmitteln unserer Vorfahren (hauptsächlich Eichenrinde) Eingang in die Gerberei gefunden haben; hierzu gehören die gerbenden Verbindungen des Chroms und des Eisens, ferner der Formaldehyd, die Chinone, die Halogene und zahlreiche synthetische Gerbstoffe, die — ausgehend von dem 1911 in den Handel gebrachten Neradol D — heute allgemeine Verwendung gefunden haben.

Diese Mannigfaltigkeit der Gerbmittel brachte auch eine Vielgestaltigkeit der Gerb- und Zurichtemethoden mit sich, denen in hohem Maße die den Modegeschmack befriedigende Herstellung von Ober- und Feinleder zu verdanken ist. Ermöglicht wurde diese Entwicklung nur durch eine vor wenig mehr als einem halben Jahrhundert begonnene und in den letzten Jahrzehnten ganz außerordentlich geförderte Mitwirkung von Gerbereimaschinen aller Art. Die Mechanisierung der Gerbereien bildet wohl den auffälligsten Unterschied zwischen einst und jetzt. Schon in den vorbereitenden Arbeiten spielt die maschinelle Arbeit eine sehr wichtige Rolle. Die Bewegung im Faß oder Haspel, die mechanischen Hilfsmittel zum Transport der Häute und Felle in der Wasserwerkstätte, die Maschinen zum Enthaaren und Fleischen, sowie die Spaltmaschine haben hier umgestaltend auf den Gerbereibetrieb gewirkt. Das gleiche gilt für die Zurichtarbeiten, die für alle Lederarten heute ohne maschinellen Betrieb nicht mehr gedacht werden können.

Aber dieser maschinelle Fortschritt — so wichtig er auch ist und bleiben wird — kann die Entwicklung der Gerbekunst nicht über bestimmte Grenzen hinaus fördern. Von größerer Bedeutung und weiterreichender Auswirkung sind die Fortschritte, welche die wissenschaftliche Aufklärung zu bringen berufen ist. Durch gute Beobachtungsgabe, praktischen Blick und unermüdliches Herumprobieren läßt sich wohl manches erreichen, und in der Tat ist der bisherige gerbereitechnische Fortschritt zum großen Teil auf diese sehr aner kennenswerte Tätigkeit zurückzuführen. Aber die Möglichkeiten dieses empirischen Fortschrittes sind begrenzt. Darüber hinaus vorwärts zu dringen, ist nur auf Grund eingehender Kenntnisse vom Chemismus der an der Lederbereitung beteiligten Stoffe und von den Gesetzmäßigkeiten bei der Aufeinanderwirkung dieser Stoffe möglich. Nur eine planmäßige, wissenschaftliche Forschungsarbeit ist imstande, diesen weiteren Fortschritt zu bringen. Diese Erkenntnis ist heute auch in den Kreisen der Praktiker lebendig geworden, denn der Vorwurf des konservativen, allen Neuerungen abgeneigten und allen wissenschaftlichen Betrachtungsweisen feindlichen Geistes ist für die heutigen Lederindustriellenkreise nicht mehr — oder nur in Ausnahmefällen — berechtigt. Um aber bei dem Neuen, das täglich auf den Lederindustriellen einströmt, zwischen Spreu und Weizen unterscheiden zu können und um selbst imstande zu sein, die durch die Forschung gebotenen Anregungen in nutzbringender Weise zu verwerten, ist eine Summe von Kenntnissen nötig, die der moderne Gerbereichemiker sich anzueignen bestrebt sein muß. Die Ausführungen der folgenden Kapitel sollen diese Kenntnisse vermitteln.

— — — — —

## I. Abschnitt.

# Die Rohhaut.

## 1. Kapitel.

### Histologie der Haut.

Das Verständnis aller zur Umwandlung von Haut in Leder erforderlichen Vorgänge setzt eine weitgehende Kenntnis der anatomischen Struktur der Haut voraus. Das Studium der gerbereitechnisch in Betracht kommenden Häutearten wird dadurch erleichtert, daß innerhalb der Klasse der Säugetiere weitgehende Übereinstimmung im histologischen Aufbau der Haut besteht. Diese Übereinstimmung geht allerdings nicht so weit, daß man in allen Einzelheiten von dem histologischen Bilde der einen Haut auf das einer anderen Tierart schließen dürfte. Man hat z. B. aus der durch medizinische Forschung genau bekannten Histologie der menschlichen Haut allzu uneingeschränkt auf die Histologie der Haut des Rindes, des Schafes, der Ziege usw. geschlossen, und dies hat zu irrtümlichen Auffassungen geführt, die erst in den letzten Jahren richtiggestellt wurden.

Im folgenden soll das Gemeinsame der anatomischen Struktur der Haut der Säugetiere in den Vordergrund gestellt und es sollen Abweichungen der einzelnen Häutesorten im Anschlusse daran hervorgehoben werden.

Die Haut besteht aus zwei Teilen, die in verschiedenster Hinsicht, nämlich in bezug auf ihre physiologischen Funktionen, ihre anatomische Struktur, ihre chemische Zusammensetzung und auch in bezug auf ihre embryonale Entstehung grundsätzlich voneinander verschieden sind.

Man unterscheidet: Die Oberhaut = Epidermis

und die Lederhaut = Corium (oder Cutis, Derma).

Bei der menschlichen Haut unterscheidet man gewöhnlich noch einen dritten Teil, nämlich das fettreiche Unterhautzellgewebe = stratum subcutaneum. Dieses bildet eine Verbindung zwischen der Haut und dem tierischen Körper. Bei den gerberisch wichtigen Tierhäuten ist das Corium weniger eng mit dem Unterhautzellgewebe verbunden und leichter davon abtrennbar (die Reste des Unterhautzellgewebes werden bei den vorbereitenden Arbeiten entfernt) als bei der menschlichen Haut, weshalb im ersteren Falle die Zweiteilung in Oberhaut und Lederhaut zweckmäßiger erscheint.

In physiologischer Beziehung ist die Oberhaut durch eine große Zahl von Zellen ausgezeichnet, die im lebenden Organismus zur Entstehung und steten Neubildung der Hornschicht, der Haare, Nägel und anderer Schutzorgane der Haut dienen. Zum Unterschiede hiervon hat die Lederhaut nur die physiologisch uninteressante Funktion eines bindegewebigen Stützelementes.

Entwicklungsgeschichtlich stammt die Oberhaut direkt aus der primären Anlage des äußeren Keimblattes des Eies, während die Lederhaut aus dem sekundär angelegten mittleren Keimblatt verhältnismäßig spät als Stüttschicht für die dünne Oberhaut entsteht.

### Die Oberhaut = Epidermis (siehe Abb. 1—4).

Die Oberhaut bildet eine dünne, der Lederhaut eng anliegende und mit ihr vielfach verankerte Schicht, verankert vor allem durch Einstülpungen, in denen sich Haare und Drüsen befinden. An ihnen sind die gerberisch wichtigen behaarten Tierhäute besonders reich.

An den außerhalb dieser Einstülpungen befindlichen, auf der Lederhaut aufliegenden Stellen zeigt die Oberhaut folgende Zellenanordnung:

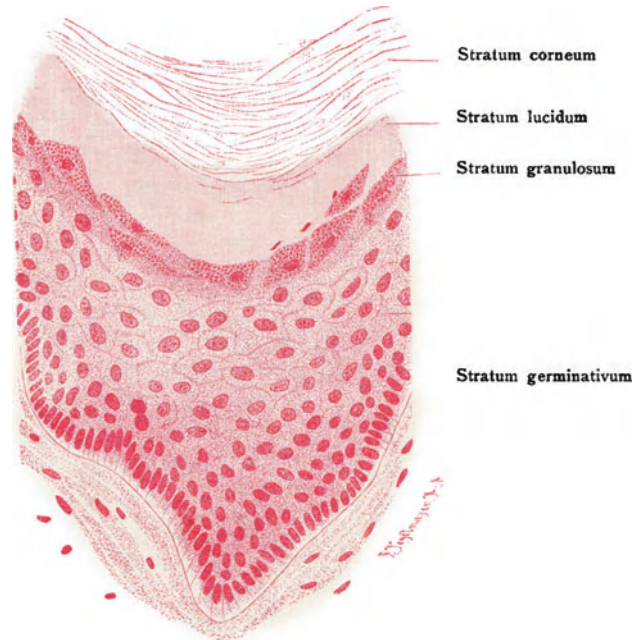


Abb. 1. Schnitt durch die Oberhaut der menschlichen Fußsohle nach P. Stöhr<sup>1)</sup>. Vergr. 360.

In dem der Lederhaut benachbarten Teil der Oberhaut befinden sich zylindrische, weiche Zellen, welche die sogenannte basale Zellreihe (stratum basale oder stratum germinativum) bilden. Von den in der angrenzenden Coriumschicht befindlichen Blutgefäßen erhalten sie ihre Nahrung; ihnen verdanken sie die starke Vitalität, die sich in andauernder Fortpflanzung (durch mitotische Zellteilung)<sup>2)</sup> äußert. Die hierbei neu gebildeten Zellen werden nach außen vorgeschoben; sie entfernen sich dadurch von den Nahrung spendenden Blutgefäßen, verlieren an Vitalität, flachen allmählich ab, trocknen aus und werden härter; sie unterliegen allmählich dem Verhornungsprozeß. Diejenigen Zellreihen, in denen die Zellen noch weich und rund und die Zellproteine noch leicht hydrolysierbar sind, faßt man unter dem Namen Stachelschicht oder Schleimschicht (oder stratum mucosum, stratum spinosum, rete Malpighi) zusammen. Die abgestorbenen flachen, harten Zellen bilden die äußere Hornschicht (= stratum corneum), deren äußerste, in steter Abschuppung begriffene Schicht auch stratum disjunctum genannt wird.

<sup>1)</sup> P. Stöhr, Lehrbuch der Histologie, 18. Aufl. (Jena 1919).

<sup>2)</sup> Siehe Anhang S. 556.



Bei der unbehaarten menschlichen Fußsohle, deren Oberhaut ungewöhnlich stark entwickelt ist, hat man zwischen Schleimschicht und Hornschicht noch zwei Übergangsschichten unterschieden, die für das Verständnis des Verhornungsprozesses wichtig, aber in der behaarten Haut der gerberisch wichtigen Säugetiere nicht erkennbar sind und auch keine Rolle spielen. Es sind dies die Körnerschicht (= stratum granulosum) und die helle Schicht (= stratum lucidum). (Abb. 1). Auch in der Epidermis der tierischen Fußsohle (Katze, Hund) findet man diese Übergangsschichten. Schematisch ergibt sich also folgende Anordnung:

stratum disjunctum,  
Hornschicht (stratum corneum),  
Helle Schicht (stratum lucidum),  
Körnerschicht (stratum granulosum),  
Schleimschicht (Stachelschicht, stratum mucosum),  
Basale Zellreihe (stratum basale).

A. Kuntzel<sup>1)</sup> weist mit Recht darauf hin, daß eine Unterscheidung in Schichten bei der Oberhaut nicht berechtigt ist, da es sich hier nur um ein beständiges Wandern von Zellen handelt, die sich bei dieser Wanderung chemisch und gestaltlich verändern, bis sie an der Oberfläche als Hornschuppen abfallen. Dieser Vorgang erfolgt nicht schichtenweise, „sondern jede Zelle erlebt ihr Verhornungsschicksal mit einer anderen Geschwindigkeit als die benachbarten Zellen ringsumher“. Die Zellen der Oberhaut liegen also in den höheren Lagen unregelmäßig durcheinander; nur bei der basalen Zellreihe kann von einer schichtenweisen Ordnung der Zellen die Rede sein.

„Die basale Zellreihe ist die Muttersubstanz, aus der sich die übrige Oberhaut entwickelt und ergänzt<sup>2)</sup>.“ Ihre Vitalität, die während des ganzen Lebens erhalten bleibt, äußert sich nicht nur in der fortgesetzten Erzeugung neuer Zellen, sondern auch in der Fähigkeit, Pigmente zu bilden. Das Pigment ist ein Bildungsprodukt des Zellkerns der basalen Zellen, es bestimmt die Farbe der Haut. Die wenigen Pigmentkörner, die im Corium der Rindshaut gefunden wurden, dürften beim Stoffwechsel (im Embryo) eingeschleppt worden sein, da sie zwischen den Zellen liegen<sup>3)</sup>.

Bei genauer Betrachtung der basalen Zellreihe und der darüber liegenden Zellen der Stachelschicht sieht man Protoplasmafasern, die brückenartig die Zellen verbinden. „Sie steigen senkrecht in den Basalzellen empor und verlassen die Zelle stets senkrecht zur Zelloberfläche. Die Fasern gehören jedoch mehreren

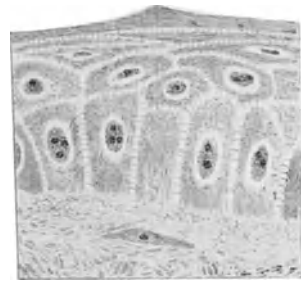


Abb. 2. Querschnitt durch die Epidermis (Rindshaut) nach einem mit Wasserblau-Orcein (Unna) gefärbtem Präparat. Vergr. 800.

<sup>1)</sup> A. Kuntzel, Die Histologie der tierischen Haut; (Dresden 1925) S. 11. Dieses Buch, dessen Studium wärmstens empfohlen sei, wurde für die folgenden Ausführungen öfters zu Rate gezogen; ihm sind auch die Abbildungen 2, 3, 4, 5, 6, 10 und 11 entnommen.

<sup>2)</sup> A. Kuntzel l. c. S. 34.

<sup>3)</sup> E. Eßkuchen, Züchtungskunde 2, 337, 1927; Coll. 1929, 78.

Zellen an und kehren wieder zur Basalzellschicht zurück, indem sie annähernd eine Parabel beschreiben, und zwar gehen die Parabeln so weit, als die Oberhaut noch nicht verhornt ist.“ (Siehe Abb. 2.) „Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß dieses Fasersystem ein mechanisches Stützwerk der Oberhaut, ein widerstandsfähiges Skelett darstellt. Dabei scheint besonders wichtig die Aufgabe zu sein, den besonderen Schutz der Kerne zu übernehmen. Um die Kerne bilden die Fasern ein besonders dichtes Gitter, welches bei Ausübung von mecha-

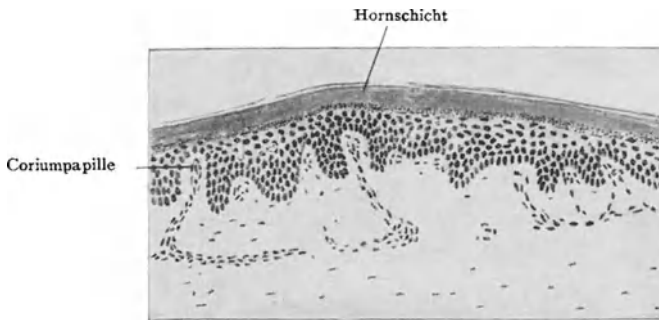


Abb. 3. Epidermis der menschlichen Haut. Vergr. 150.

nischem Druck auf die Oberhaut verhindert, daß die Kerne, die beim Verhornungsprozeß eine wichtige Rolle spielen, deformiert werden<sup>1)</sup>.“ Nach unten zu senken sich die Protoplasmafasern der basalen Zellreihe in die Poren des die äußerste Coriumgrenze bildenden Fasernetzes. „Dadurch wird eine besonders innige Verzapfung zwischen Corium und Epidermis hergestellt, welche eine seitliche Verschiebung beider Teile gegeneinander ausschließt.“

Die Oberhaut macht bei den Säugetierhäuten nur einen kleinen Teil der gesamten Hautdicke aus; auch bei Hautarten, die sich in ihrer Gesamtdicke stark voneinander unterscheiden (Rind, Kalb, Schaf, Ziege) ist kein großer Unterschied bezüglich Dicke der Oberhaut vorhanden. Bei haararmen Tieren (z. B. beim Schwein) und beim Menschen, wo die Oberhaut in ihrer Aufgabe, den Körper zu schützen, nicht durch ein dichtes Haarkleid unterstützt wird, ist sie entsprechend dicker. Die Oberhaut der haarlosen Hautstellen unterscheidet sich von der Oberhaut der behaarten Stellen auch dadurch, daß die erstere an Stelle der die Haare einschließenden Einstülpungen andere, und zwar zapfenförmige Fortsätze, sog. Retezapfen in das Corium einsenkt und durch diese Retezapfen, die wahrscheinlich als rudimentäre Haaranlagen anzusehen sind, den Zusammenhang mit dem Corium erlangt, den an den behaarten Hautstellen die Haare bieten. Die Grenzlinie zwischen Oberhaut und Corium ist deshalb bei der unbehaarten menschlichen Haut, sowie bei den Sohlenballen, der Nasenschleimwand und den Lippen der Tiere viel unregelmäßiger und durch die „Coriumpapillen“ ausgebuchtet als bei den behaarten Häuten und Fellen, die zur Lederbereitung dienen und bei denen diese Grenzlinie nur leicht gewellt verläuft (vgl. Abb. 3 und Abb. 4)<sup>2)</sup>. Die Form dieser Grenzlinie ist auch insofern interessant, als man bei Häuten mit

<sup>1)</sup> A. Küntzel l. c. S. 37 u. 38.

<sup>2)</sup> A. Küntzel l. c. S. 32.

stark entwickelten Hautpapillen erwarten muß, daß die Coriumoberfläche nach Entfernung der Epidermis und nach Einebnung der ausgebuchteten Hautpapillen eine Ausbreitung erfährt, die über das Maß des darunter liegenden kollagenen Bindegewebes hinausgeht und daher zu einer unschönen Narbenbildung (besonders bei den glättenden und stoßenden Zurichtearbeiten) führen müßte. Der Umstand, daß die gerberisch wichtigen, behaarten Tierhäute solche stark entwickelte Hautpapillen nicht aufweisen, ist also für die Erzielung eines glatten,

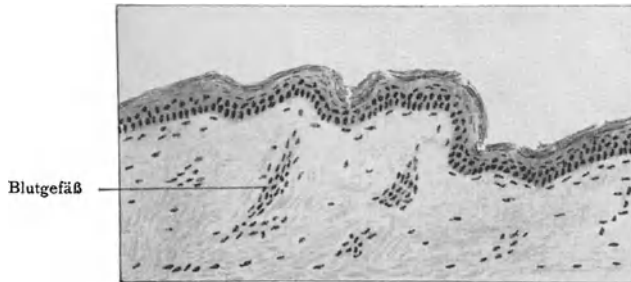


Abb. 4. Epidermis der behaarten tierischen Haut. Vergr. 150.

gleichmäßig eng anliegenden Narbens<sup>1)</sup> wichtig und zeigt aufs neue, wie irreführend die Bilder der menschlichen Haut für gerbereitechnische Betrachtungen sein können.

### Die Lederhaut = Corium (s. Abb. 5—8).

Die Lederhaut bildet den gerberisch weitaus wichtigsten Teil der tierischen Haut, denn sie allein gelangt — wenn man von den Pelzfellen absieht — zur Gerbung, nachdem die gesamte Oberhaut mit allen in ihren Einstülpungen befindlichen Bestandteilen (Haare, Drüsen) durch die vorbereitenden Arbeiten der Wasserwerkstätte entfernt wurde.

Bei der Lederhaut ist eine Einteilung in Schichten, und zwar in zwei Schichten berechtigt. Diese beiden Schichten heißen die Papillarschicht (*pars papillaris*) und die Retikularschicht (*pars reticularis*). In beiden Schichten bildet das kollagene Bindegewebe den wichtigsten und überwiegenden Bestandteil. Während aber die Retikularschicht fast nur aus kollagenem Bindegewebe (neben wenigen Blutgefäßen, einzelnen Bindegewebszellen und gelegentlich reichlich vorhandenen Fettzellen) besteht, ist die Papillarschicht außerdem durch eine Reihe anderer Bestandteile (elastische Fasern, Muskeln, Epidermiseinstülpungen mit Haaren und Drüsen usw.) ausgezeichnet, welche eine grundsätzliche Unterscheidung dieser beiden Schichten rechtfertigt (Abb. 5 und Abb. 6).

Die kollagene Bindegewebsfaser besitzt an verschiedenen Coriumstellen ungleiche Dicke. Sie besteht aus feinen Fibrillen, die durch Zusammenlegung die Faser bilden (Abb. 7). Erzeugt werden die Fibrillen durch die Bindegewebszellen (Fibroblasten), die im Corium des erwachsenen Tieres nur vereinzelt anzutreffen

<sup>1)</sup> Im Sprachgebrauch findet man sowohl „der Narben“ wie „die Narbe“. Nach O. Tröger (Coll. 1928, 154) ist es richtiger, „der Narben“ zu sagen.

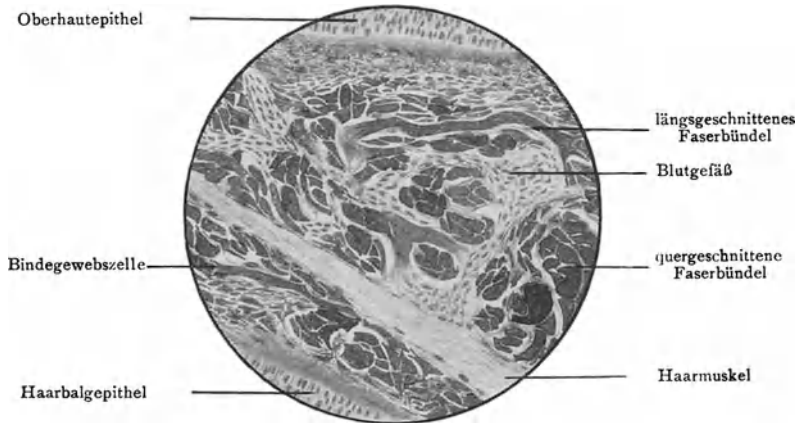


Abb. 5. Schnitt durch das Coriumgewebe der Papillarschicht. Hämatoxylin-Eosinfärbung. Vergr. 150.

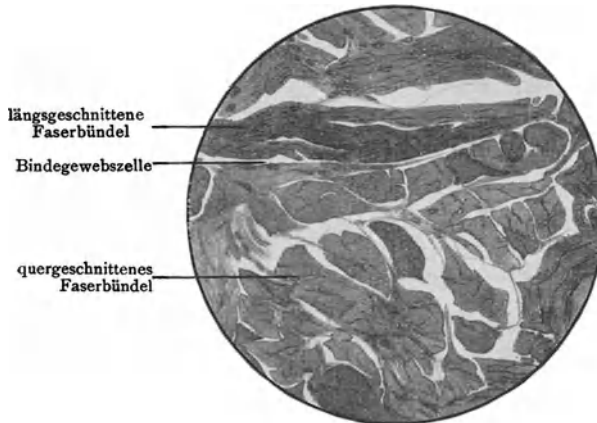


Abb. 6. Schnitt durch das Coriumgewebe der Retikularschicht. Hämatoxylin-Eosinfärbung. Vergr. 150.

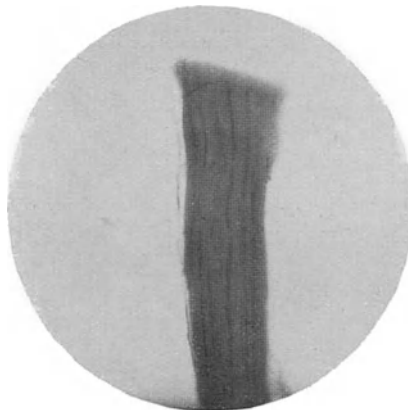


Abb. 7. Mikrophotographie einer einzelnen kollagenen Faser (Mäuseschwanzsehne) Methylenblaufärbung. Vergr. 90.

sind, aber auch da ein zusammenhängendes System bilden, indem die Zellen durch äußerst feine, fadenförmige Fortsätze miteinander verbunden sind. Im embryonalen Corium bilden die Zellen ein zartes, von reichlicher Interzellularflüssigkeit durchtränktes Gerüst (Abb. 8).

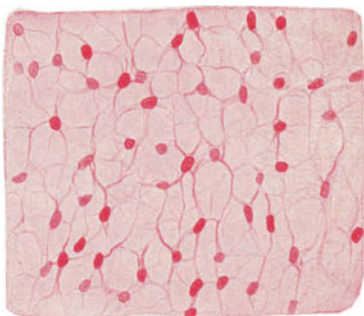


Abb. 8. Embryonales Bindegewebe (nach P. Stöhr). Vergr. 250.

Das Kollagen kann als Sekret dieser Zellen angesehen werden, das nach seiner Bildung dauernd im Organismus bleibt. In der Haut des erwachsenen Tieres sind die Fibroblasten nur verhältnismäßig selten und vereinzelt, eng an Fibrillen und Fasern anliegend, anzutreffen. Sie treten rasch in Aktion, wenn die lebende Haut verletzt wurde, und sie sorgen an diesen Stellen für die Neubildung von Zellen zum Wiederaufbau des verletzten Gewebes.

### Die Papillarschicht (pars papillaris) (s. Abb. 9—11).

Dieser Teil des Coriums erstreckt sich von der Oberfläche des Coriums bis in jene Tiefe, die durch die Lage der Haarwurzeln und der Schweißdrüsen begrenzt ist. Diesen Teil des Coriums kann man dem, was man den Narben des Leders oder die Narbenschicht nennt, gleichsetzen. Denn die Abschälbarkeit des Narbens ist, wie A. Küntzel<sup>1)</sup> zeigte, durch die Schwächung des Bindegewebes infolge Unterbrechung desselben durch die Haarwurzeln und Schweißdrüsen bedingt<sup>2)</sup> (Abb. 9).

In der Papillarschicht sind die Hautfasern wesentlich dünner als in der Reticularschicht; je mehr man sich der Oberhautgrenze nähert, desto dünner werden die einzelnen Fasern, und das äußerste, das Corium abschließende Fasergeflecht wird schließlich aus überaus feinen Fasern gebildet, die sich zu einem zarten, aber chemisch widerstandsfähigen Netzwerk vereinen, in dessen Poren die Retezapfen der Oberhaut verankert sind (Abb. 10 u. 11).

Abb. 10 zeigt, von oben gesehen, ein solches feines Fasergeflecht, wie es sich bei einem Tangentialschnitt durch die Haut an der Grenze zwischen Corium und Epidermis offenbart. Abb. 11 zeigt auf einem Querschnitt die

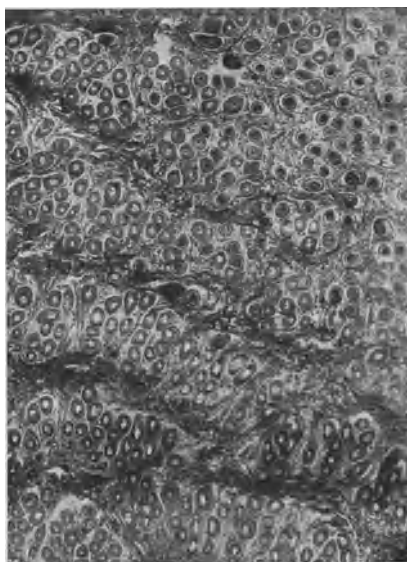


Abb. 9. Tangentialschnitt durch die Papillarschicht einer Schafhaut. Vergr. 14 fach.

<sup>1)</sup> Coll. 1923, 194.

<sup>2)</sup> Außer der Abspaltung des Narbens, die an dieser Stelle stattfindet, gelingt es manchmal auch, in der Höhe der Talgdrüsen (s. S. 19) ein dünnes Narbenhäutchen abzulösen. (Doppelte Abschälbarkeit des Narbens.)

durch den Schnitt entstandenen Faserenden. In der unbeschädigten Haut sind Faserenden niemals zu sehen, da das Fasergeflecht des Coriums weder einen Anfang noch ein Ende einer Faser erkennen läßt.

Dieser Teil des Coriums ist reich an feinen Blutgefäßen, an Nerven und Tastkörperchen, an elastischen Fasern und an Muskeln. Die Blutgefäße bilden ein feines Kanalwerk von Kapillaren, die bis dicht an die Oberhaut heranführen und besonders reichlich bei den Haarwurzeln und den Drüsen zu finden sind, denen sie Nahrung bringen. Um die Blutgefäße herum befinden sich Lymphräume, die mit zahlreichen Zellen aller Art (Bindegewebszellen, Mastzellen, Lymphgefäße) ausgefüllt sind.

Die elastischen Fasern durchziehen als starres Netz den pars papillaris. Sie laufen bald parallel, bald senkrecht zu den kollagenen Fasern und unterscheiden

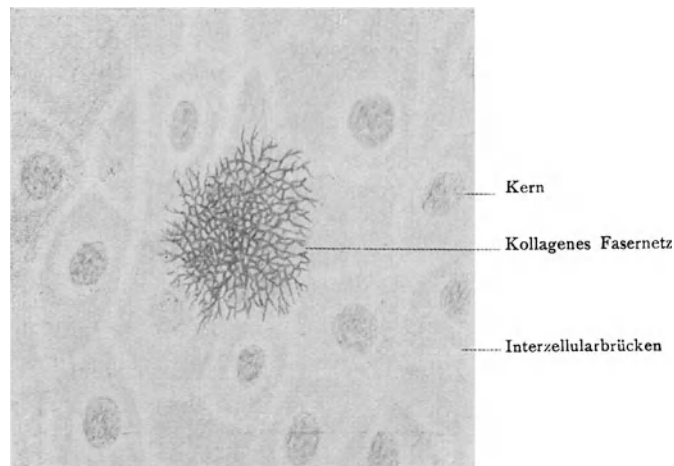


Abb. 10. Tangentialschnitt längs der Corium-Epidermisgrenze.  
Färbung nach Mallory. Vergr. 1600.

sich von diesen durch ihre größere Feinheit und dadurch, daß sie nicht aus Fibrillen zusammengesetzt sind und sich nicht zu Bündeln zusammenlegen. Sie wirken verfestigend auf das kollagene Gewebe und finden sich besonders reichlich in der Umgebung der Haarwurzeln, der Haarmuskeln, der Drüsen und der Blutgefäße. An der Grenze zwischen Corium und Epidermis endigen die elastischen Fasern in feinen einzelnen Spitzen, die im allgemeinen senkrecht auf der Epidermisgrenze stehen; auch in das feine kollagene Fasernetz an der Coriumoberfläche greifen die elastischen Fasern ein. Sie unterscheiden sich von den kollagenen Fasern durch ihre histologische Färbbarkeit mit Resorzin-Fuchsinlösung und auch dadurch, daß sie freie Enden zeigen, während die kollagenen Fasern ein geschlossenes Gewebe bilden, in dem man den Anfang einer Faser vergeblich sucht.

Die Elastizität des Leders hängt aber nicht von den elastischen Fasern ab, sondern ist auch ohne diese durch das kollagene Fasergeflecht gewährleistet. Es ist in diesem nicht die Einzelfaser, sondern die kunstvolle Art des Fasergewebes,

welche die Elastizität und auch die Festigkeit der Haut und des Leders bedingt. Die einzelnen kollagenen und elastischen Fasern zeichnen sich durchaus nicht durch besondere Festigkeit aus; sie sind in dieser Beziehung anderen Fasern wie Wolle, Baumwolle, Seide durchaus nicht gleichwertig. Es ist deshalb, worauf A. Küntzel<sup>1)</sup> hinweist, nicht zu erwarten, ein dem Leder gleichwertiges Erzeugnis durch Verspinnen einer künstlichen kollagenen Faser zu einem textilähnlichen Gewebe zu erhalten, denn die künstlichen Gespinste sind in ihrer einfachen Regelmäßigkeit dem natürlichen Fasergewebe der Haut bezüglich Festigkeit, Elastizität und anderer wertvoller Eigenschaften unterlegen.

Es ist auch vor allem die Art der Faserverflechtung, die den Unterschied in den Eigentümlichkeiten verschiedener Häutearten bedingt und die auch in den beiden Coriumschichten ungleich ist. Im pars papillaris verlaufen die Fasern

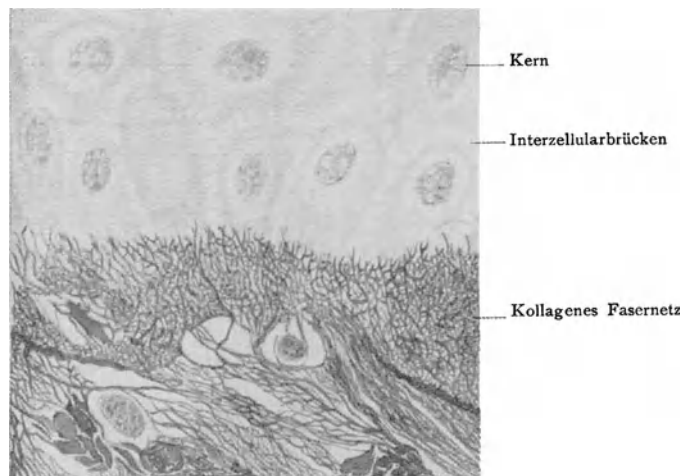


Abb. 11. Querschnitt durch eine Corium-Epidermisgrenze.  
Färbung nach Mallory. Vergr. 1600.

hauptsächlich parallel zur Hautoberfläche, im pars reticularis aber in allen Richtungen. Eine Störung, Umordnung oder Verfilzung des natürlichen Fasergeflechtes, wie dies durch ungeeignete Behandlungsweise, besonders in der Wasserwerkstätte erfolgen kann, ist von nachträglicher Wirkung auf die Festigkeit, Elastizität und sonstige Eigenschaften (Weichheit, Griff usw.) des fertigen Leders. Daß die Fasern in reichlicherem Maße in der Richtung Kopf—Schwanz als in der Richtung Flanke—Flanke verlaufen, erkennt man aus der Reißfestigkeit von Blanschierspänen, die in der Querrichtung geringeren Widerstand gegen Zerreißen zeigen.

Von den in der Papillarschicht vorhandenen Haarmuskeln wird bei der Besprechung des Haares die Rede sein.

<sup>1)</sup> Die mikroskopische Untersuchung der tierischen Haut und des Leders. Mikrokosmos **24**, 1. (1930).

### Die Retikularschicht (pars reticularis).

Zum Unterschied von der Papillarschicht, deren Dicke bei verschiedenen Tieren nur mäßige Ungleichheiten aufweist, zeigt die Retikularschicht bei verschiedenen Häutearten sehr erhebliche Unterschiede. In der Tat ist der Dickenunterschied verschiedener Häute in überwiegendem Maße durch die ungleiche Dicke der Retikularschicht bedingt. Dadurch schwankt auch das Dickenverhältnis von Papillarschicht zu Retikularschicht bei verschiedenen Tierhäuten stark. Die Dicke der Retikularschicht wird auch von der Intensität der Behaarung beeinflusst, indem sie in umgekehrtem Verhältnis zu dieser steht. Auch das Unterhautzellgewebe ist bei haararmen Häuten (z. B. beim Schwein) bzw. Hautstellen stärker entwickelt als bei dicht behaarten Häuten. Ein weiteres Merkmal der Retikularschicht ist das Fehlen von elastischen Fasern, Muskeln, Nerven und von allen Einstülpungen der Oberhaut mit den darin enthaltenen Gebilden (Haaren, Drüsen). Ferner ist hervorzuheben das Auftreten weniger zahlreicher aber größerer Blut- und Lymphgefäße und — als besonders wichtiges Merkmal — der gröbere Charakter des kollagenen Fasergewebes, dessen Einzelfasern viel dicker sind und dessen Verflechtung unregelmäßiger, mehr dreidimensional und gröber ist als in der Papillarschicht.

Man pflegt von Faserbündeln zu sprechen, wenn man die Dicke der Fasern im pars reticularis kennzeichnen will; es wäre aber irrtümlich, wollte man sich unter einem Faserbündel ein Gebilde vorstellen, das aus einzelnen Fasern in ähnlicher Weise gebildet wird, wie ein Strick aus Einzelfäden. Es gibt keine Grenze zwischen Fasern und Faserbündeln, und man hat es nur mit Fasern verschiedener Dicke zu tun, die in allen Fällen aus Fibrillen bestehen<sup>1)</sup>.

Wenn oben gesagt wurde, daß die Retikularschicht frei ist von elastischen Fasern und Muskeln, so gilt dies nur mit der Einschränkung, daß an der dem Unterhautzellgewebe benachbarten Coriumgrenze sowohl elastische Fasern (in horizontaler Lagerung) wie Muskeln (Spannmuskeln, die zur willkürlichen, zuckenden Bewegung der Haut dienen) vorhanden sind. Diese Teile des Coriums werden aber zusammen mit anhaftenden Resten des Unterhautzellgewebes bei den vorbereitenden Arbeiten der Wasserwerkstätte (Entfleischen) entfernt, so daß die für die Gerbung bereite Blöße hiervon frei ist.

Manche Häutearten, und zwar besonders die Schweins- und Hundehaut, Affenhaut und zahlreiche Schafhautsorten sind reich an Fettzellen, die sich hauptsächlich in der Retikularschicht des Coriums befinden und den gerberischen Wert der Haut stark herabsetzen, da sie dem Fasergewebe einen lockeren Charakter verleihen.

Die fettfreie Retikularschicht, wie sie im Fleischspalt der Rindhaut und anderer Häute und Felle vorliegt, ist — wie die Untersuchungen amerikanischer Gerbereichemiker<sup>2)</sup> zeigten — fester und widerstandsfähiger als die Papillarschicht (Narbenspalt). Durch diese Erkenntnis wurde der alte Glaube an den höheren Wert der Narbenschicht — wenigstens bezüglich Unterleder — stark erschüttert.

---

<sup>1)</sup> A. Küntzel, l. c. S. 22.

<sup>2)</sup> Siehe J. A. Wilson und E. I. Kern, Ind. Eng. Chem. **18**, 312 (1926).



Es bleibt nun bezüglich des Coriums noch über zwei im Schrifttum stark umstrittene Bestandteile zu unterrichten, nämlich über die sog. hyaline Schicht und über die sog. Faserzweischensubstanz.

Die hyaline Schicht wurde von älteren Gerbereichemikern<sup>1)</sup> als eine dünne, glänzende Grenzschrift zwischen Epidermis und Corium angesehen, die sich mikroskopisch wahrnehmen läßt und infolge ihrer Widerstandsfähigkeit gegen chemische und fermentative Einwirkungen als besonders wichtiger Narbenschutz betrachtet wird. Durch basische Farbstoffe wird diese äußerste Narbenschicht schwächer, durch saure Farbstoffe und durch pflanzliche Gerbstoffe stärker angefärbt als die darunter liegenden kollagenen Fasern, die sich chemisch von der hyalinen Schicht (deren Zusammensetzung noch unbekannt ist) unterscheiden. A. Seymour Jones<sup>2)</sup> spricht von einer hyalinen Oberfläche, die durch Rückstände der Retezapfen (Wurzelfüßchen) verursacht sei, die der Oberfläche einen gewissen Glanz geben. H. G. Turley<sup>3)</sup> aber hält das Bestehen einer 5  $\mu$  dicken hyalinen Schicht aufrecht, für das er eine besondere histologische Färbbarkeit und ein von der basalen Zellreihe verschiedenes Verhalten gegen chemische Agenzien (besonders Kalkwasser) anführt. A. Küntzel<sup>4)</sup> hält die Annahme einer besonderen hyalinen Schicht für irrtümlich; sie wird bei histologischen Schnittpräparaten der Rohhaut durch das sehr feine Fasergeflecht an der obersten Coriumgrenze und durch die Retezapfen, die in dieses Fasernetz eindringen, vorgetäuscht.

Daß dieses äußerste Fasergeflecht gegen chemische Angriffe und besonders gegen Verleimung widerstandsfähiger ist, als das darunterliegende kollagene Fasergewebe, zeigt sich in dem Verhalten von Hautblößenstücken, die beim Kochen mit Wasser einen Rückstand unverleimter Oberflächenteile erkennen lassen, wenn die Hauptmenge des Coriums längst verleimt ist. Diese Beobachtung zwingt aber nicht zur Annahme einer hyalinen Schicht, sondern bestätigt nur den schon bei anderen Gelegenheiten erhaltenen Befund, daß die Faseroberfläche widerstandsfähiger ist, als das Innere der Faser, ein Befund, der nicht nur für die kollagenen, sondern auch für die elastischen Fasern gilt (s. S. 305). Da nun das dünne Fasergeflecht der äußersten Narbenschicht viel mehr Oberflächenentwicklung aufweist, als das darunterliegende Gewebe, da also in dieser Narbenschicht viel mehr widerstandsfähige Faseroberfläche als empfindlicheres Faserinneres vorliegt, so erscheint das beobachtete Verhalten der vermeintlichen hyalinen Schicht erklärlich, ohne daß man eine besondere rätselhafte Zusammensetzung anzunehmen gezwungen wäre.

Die Faserzweischensubstanz (Kittsubstanz, Coriin) wurde als Zwischenglied zwischen den Fibrillen und zwischen den Fasern des kollagenen Bindegewebes angenommen. Bei der Behandlung mit Alkalien geht diese Substanz teilweise in Lösung, wodurch eine Lockerung und Aufspaltung der Fasern in Fibrillen herbeigeführt wird. Nach A. Küntzel<sup>5)</sup> handelt es sich bei der sogenannten Faserzweischensubstanz um das zarte Netzwerk der Bindegewebszellen, die mit ihren feinen Ausläufern das ganze Corium durchziehen.

<sup>1)</sup> Siehe H. R. Procter, Principles of Leather Manufacture. 2. Aufl. London 1922. S. 56 u. 491.

<sup>2)</sup> J. S. L. T. C. 1917—1921.

<sup>3)</sup> J. A. L. C. A. **21**, 117, 1926.

<sup>4)</sup> Collegium 1923, 636.

<sup>5)</sup> Collegium 1924, 212.

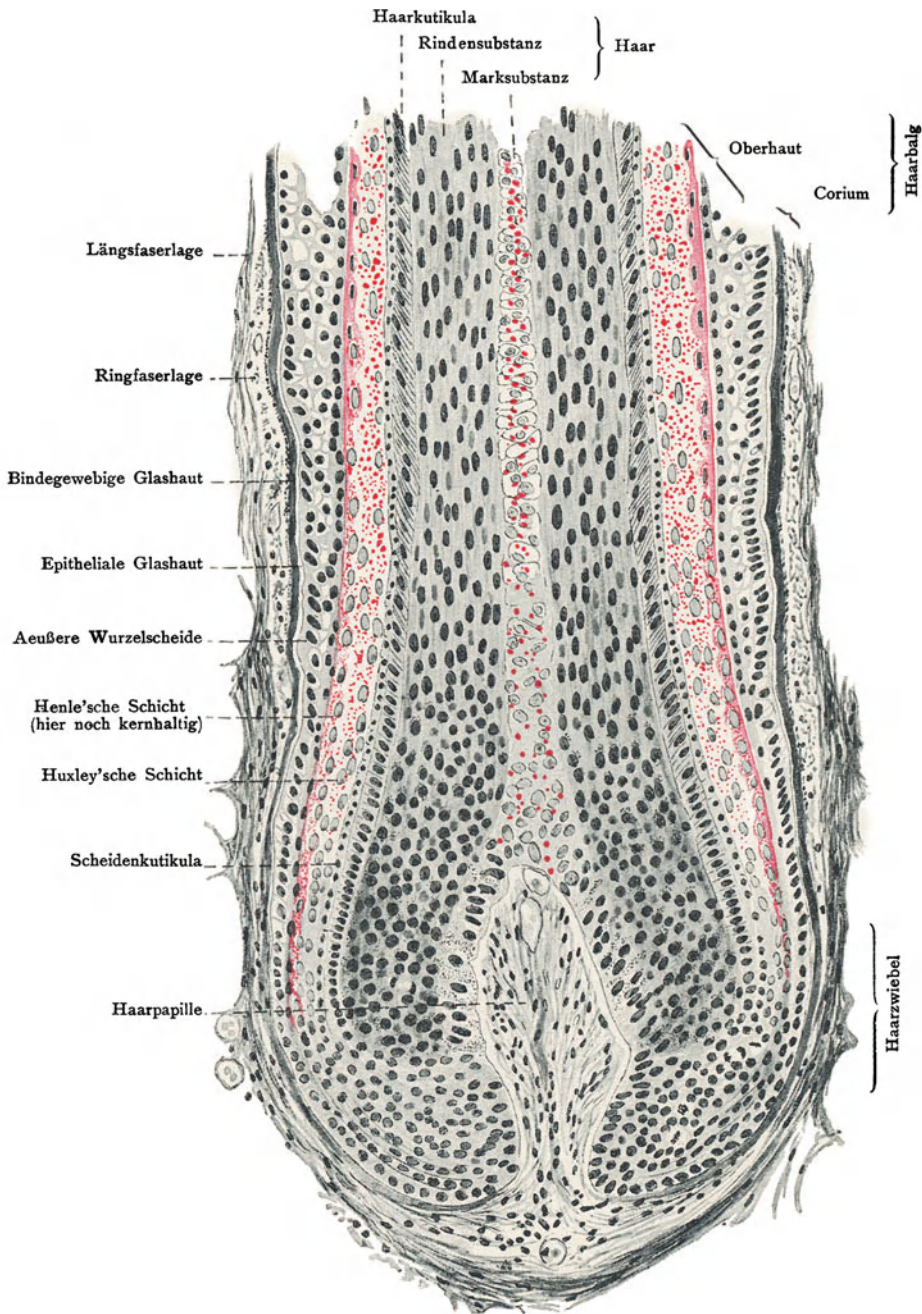


Abb. 12. Längsschnitt des untersten Abschnittes einer Haarwurzel; die Keratohyalinkörnchen sind hier rot gefärbt. Man beachte, wie die Kerne der Henle'schen Schicht nach aufwärts schrumpfen. Aus einem senkrechten Schnitte der menschlichen Kopfhaut (nach P. Stöhr). Vergr. 200.

Es bleiben nun noch jene Gebilde der Haut zu besprechen, die in den Einstülpungen der Oberhaut enthalten sind. Hierzu gehören die Haare, die Schweißdrüsen und die Talgdrüsen.

### Das Haar (siehe Abb. 12).

Man unterscheidet den Haarschaft und die Haarwurzel. Der Haarschaft ist der über die Haut ragende Teil des Haares. Die Haarwurzel steckt in der Haut, und zwar nicht senkrecht, sondern mehr oder weniger schräg; der Schrägheitsgrad ist bei verschiedenen Hautarten und auch bei verschiedenen Provenienzen der gleichen Hautart verschieden. Die Haarwurzel reicht tief in das Corium, zuweilen sogar — z. B. bei der Schweinhaut — bis in das Unterhautzellgewebe, stets aber befindet sich das Haar in einer Einstülpung der Oberhaut, zu deren Gebilden es gehört. Der untere verdickte Teil der Haarwurzel heißt Haarzwiebel. Diese ist unten eingestülpt und nimmt die Haarpapille auf. Letztere gehört dem Corium an und enthält Blut- und Lymphgefäße zur Ernährung des Haares. Die Haarwurzel steckt im Haarbalg. Dieser wird durch Epidermisschichten, die sogenannten Wurzelscheiden, gebildet, während das Corium besonders bei starken Haaren eine membranartige Hülle herumlegt. In den Haarbalg münden die Haarbalgdrüsen (Talgdrüsen), und unterhalb dieser Drüsen grenzt der Haarmuskel (arrector pili) an den bindegewebigen Haarbalg, indem er an den elastischen Fasern des Haarbalges ansetzt.

Das Haar besteht aus drei Schichten: dem Haarmark, der Rindensubstanz und dem Haaroberhäutchen (cuticula).

Das Haarmark ist nur in den starken, dicken Haaren vorhanden. Es besteht aus einer lockeren, von Luftbläschen durchsetzten Masse verhornter, kernloser Epithelzellen. Bei manchen Haaren bildet das Mark eine regelmäßige Folge von lufthältigen Kammern, die gegeneinander durch verhornte Membranen abgegrenzt werden. Das Weißwerden der Haare beim Altern wird nicht so sehr durch das Schwinden der Pigmentzellen, als durch vermehrtes Eindringen von Luft in das Haarmark bewirkt. Die Rindensubstanz macht die Hauptmasse des Haares aus. Sie besteht aus spindelförmigen, verhornten Zellen, welche pigmenthaltig sind und durch Wasserstoffsuperoxyd blond gebleicht werden können. Das Haaroberhäutchen besteht aus einer einzigen Lage von Schüppchen, die aus verhornten, kernlosen Epithelzellen zusammengesetzt und dachziegelartig gelagert sind.

Der Haarbalg besteht aus mehreren Schichten. Man unterscheidet von außen nach innen (s. Abb. 12):

Zum Corium gehörig: Eine membranartige Bindegewebsschicht aus dicht miteinander verwachsenen kollagenen Fibrillen; sie entspricht der früher beschriebenen membranartigen Grenzschrift des Coriums an der Epidermisgrenze (Narbenmembran) und wird durch längs verlaufende und ringförmig angeordnete elastische Fasern versteift.

Zur Epidermis gehörig: Die äußere Wurzelscheide als Fortsetzung der Epidermis. Im oberen Teil des Haarbalges ist sie genau wie diese gebaut. Im unteren Teil, etwa von der Ausmündung der Talgdrüse an, geht sie, ohne eine eigene Hornschicht zu besitzen, direkt in die sogenannte innere Wurzelscheide über.

Die innere Wurzelscheide umkleidet den unteren Teil der Haarwurzel. Sie besteht von außen nach innen aus der Henle'schen Schicht, der Huxley'schen Schicht und der Scheidencuticula.

Der zur Epidermis gehörende Teil des Haarbalges besteht, wie bei der Oberhaut beschrieben, aus weichen Zellen hoher Vitalität, die sich durch Teilung vermehren und die alten Zellen vor sich herschieben (Wachstum von außen nach innen). Die Zellen erleiden dabei jene Veränderungen, welche den Vorgang der Verhornung kennzeichnen. Die hierbei im Haarbalg gebildeten Keratine sind nicht identisch mit den Keratinen der haarlosen Oberhaut- (Hornschicht-) Stellen. Das Keratin der inneren Wurzelscheide und der Scheidencuticula ist gegen Alkalien weniger widerstandsfähig, als das Keratin der Hornschicht; seine Hydrolyse ist für die Haarlockerung wesentlich. Am empfindlichsten gegen die hydrolytische Einwirkung von Alkalien, Sulfiden und Fermenten sind natürlich die Protoplasmateine der Stachelschicht, die sich in der äußeren Wurzelscheide vorfinden, sowie die Proteine der Haarpapille, die den Ort der stärksten Zellenneubildung beim Wachstum des Haares bildet. Die hierbei nach oben gedrängten Zellen (Wachstum von unten nach oben) erfahren ebenfalls eine Verhornung und bilden dabei das Haar, dessen Keratinart wieder von der des Haarbalges verschieden ist und bei der Haarlockerung möglichst geschont bleiben soll. Es handelt sich also darum, gewisse, in verschiedenen Verhornungsstadien befindliche Keratine des Haarbalges soweit zu erweichen oder zu zerstören, daß die mechanische Entfernung der zwiebelartig verdickten Haarwurzel möglich ist, und andererseits die Keratine des Haarschaftes möglichst unverändert zu lassen. An der Schwierigkeit dieses Problems sind zahlreiche Versuche gescheitert, auf chemischem Wege eine rasche und befriedigende Haarlockerung zu erzielen, ohne die Haare auch nur im geringsten anzugreifen.

Das Wachstum der Haare erfolgt in der Weise, daß sich die Zellen der Haarzwiebel durch Teilung vermehren; sie schieben dabei die älteren Zellen vor sich hin und verlängern dadurch das Haar. Je weiter sich die Zellen von der Hautpapille entfernen, desto mehr verhornen sie. Die weichen Zellen der Haarzwiebeln heißen Matrixzellen.

Beim Haarwechsel trocknet die Haarzwiebel aus. Das Haar fällt ab und gleichzeitig verdickt sich die Wurzelscheide an einer Stelle, die etwas höher als die ursprüngliche Haarwurzel liegt, sich aber nachträglich in das Corium zur alten Tiefe herabsenkt. An dieser Stelle bildet sich ein neues Haar.

### Die Schweißdrüsen.

Die Haut besitzt das Vermögen der Absonderung eines flüssigen Sekretes zwecks Ausgleichs der Körpertemperatur mit der Außentemperatur. Dieses Sekret wird in den Schweißdrüsen gebildet. Man kann bei den tierischen Häuten zwei Typen von Schweißdrüsen unterscheiden, solche, die aus langen, schlauchförmigen Einstülpungen bestehen (z. B. beim Rind und Schaf) und die sogenannten Knäueldrüsen, die ihren Namen daher haben, daß der Drüsenkanal im unteren Teil knäuelförmig aufgewickelt erscheint (z. B. beim Pferd und Schwein). Der Ausführungsgang läuft dem Haar parallel und neigt sich oberhalb der Talgdrüse dem Haarbalgtrichter zu; er endet meistens dort, wo der Haarbalgtrichter die Hautober-

fläche erreicht. An haarlosen Stellen, wie z. B. an der Nasenspitze, endigt der Ausführungsgang in den Furchen zwischen den Hautpapillen.

### Die Talgdrüsen.

Die Talgdrüsen bestehen aus einer traubenförmig angeordneten Zellmasse. Sie sind zumeist Haarbalgdrüsen und befinden sich als solche zwischen den Haaren und den Haarmuskeln. Alle Haare besitzen eine oder mehrere (bis 8) solcher Drüsen, aber nur einen Drüsenausführungskanal. Der Drüsenkörper

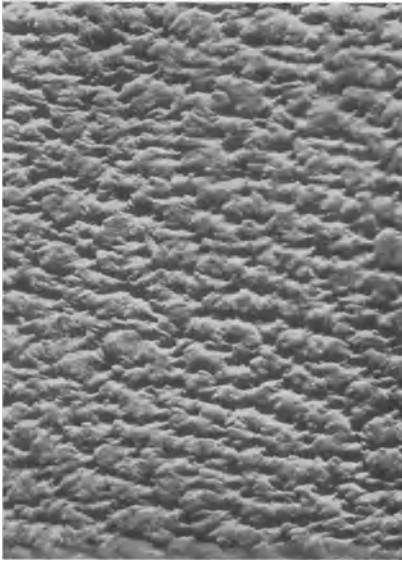


Abb. 13. Narbenbild der Rindshaut. (Unzugerichtetes, chromgares Rindleder.) Vergr. 10 fach.

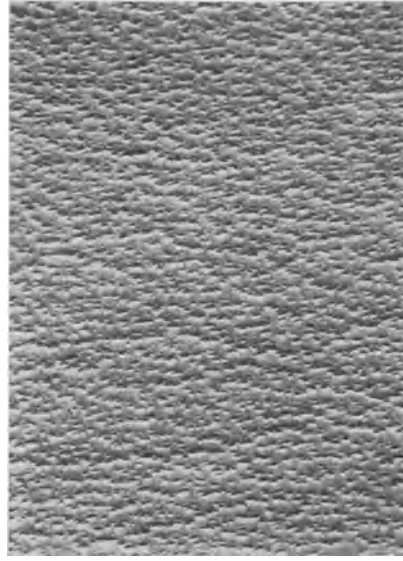


Abb. 14. Narbenbild der Kalbshaut. (Unzugerichtetes, pflanzlich gegerbtes Kalbleder.) Vergr. 10 fach.

liegt viel oberflächlicher als die Schweißdrüsenknäuel, d. h. mitten in der Papillarschicht. An den haarlosen Stellen treten aber auch freie Talgdrüsen auf. In der Talgdrüsenzellmasse nimmt der Fettgehalt von außen nach innen zu. Die Umwandlung des Protoplasmas in Fett ist von einer Verhornung der Zellreste begleitet. Diese verhornten Zellreste werden mit dem Fette zugleich abgeschieden. Der abgeschiedene Hauttalg besteht aus Triglycerinfetten, Fettsäuren, Seifen, Cholesterin und Proteinen. Die neugebildeten Zellen der Basalschicht verursachen ein beständiges Herausdrängen der Talgmasse und eine stetige Fetzung von Haar und Haut.

### Narbenbilder verschiedener Häutearten.

Die Häufigkeit der Haareinstülpungen sowie die Querschnittsform und Schrägheit derselben bestimmen das Narbenbild, dessen Aussehen für die verschiedenen Häutearten und vielfach auch für die Provenienzen derselben charakteristisch ist. Abb. 13 bis 18 zeigen die Narbenbilder der gegerbten Häute des Rindes, Kalbes, Schafes, Pferdes, der Ziege und des Schweines.

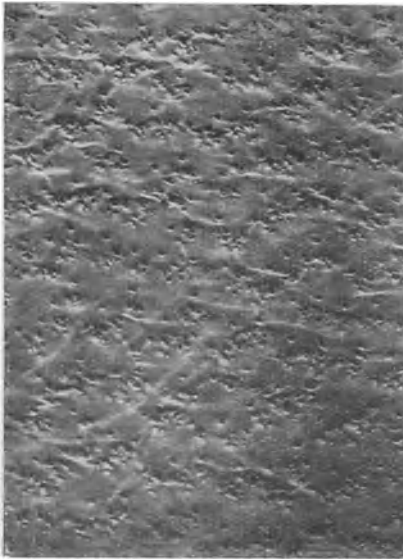


Abb. 15. Narbenbild der Schafshaut.  
(Unzugerichtetes, pflanzlich gegerbtes  
Schafleder.) Vergr. 10fach.

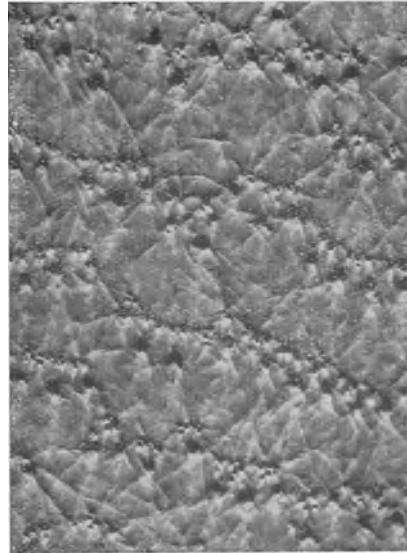


Abb. 16. Narbenbild der Ziegenhaut.  
(Unzugerichtetes, pflanzlich gegerbtes  
Ziegenleder.) Vergr. 10fach.

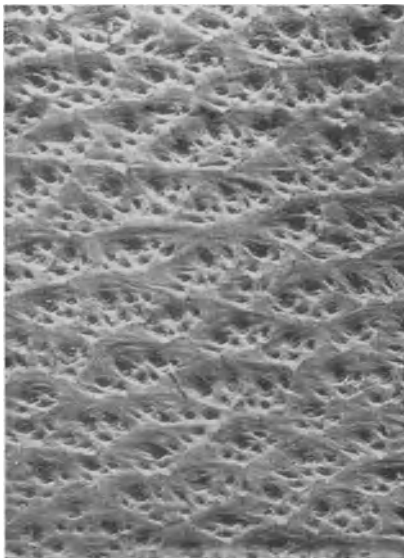


Abb. 17. Narbenbild der Roßhaut.  
(Unzugerichtetes, chromgares Roß-  
leder. Vergr. 10fach.



Abb. 18. Narben der Schweinshaut.  
(Unzugerichtetes, pflanzlich gegerbtes  
Schweinsleder.) Vergr. 2fach.

### Die histologische Unterscheidung der einzelnen Häutearten.

Die verschiedenen Häutearten (Rind, Kalb, Schaf, Ziege, Roß usw.) unterscheiden sich rein äußerlich durch Größe, Dicke, Haarkleid usw. voneinander. Weitere Unterschiede betreffen die Zahl, Anordnung, Tiefe und Richtung der Oberhauteinstülpungen (für Haare und Drüsen). Diese Unterschiede äußern sich

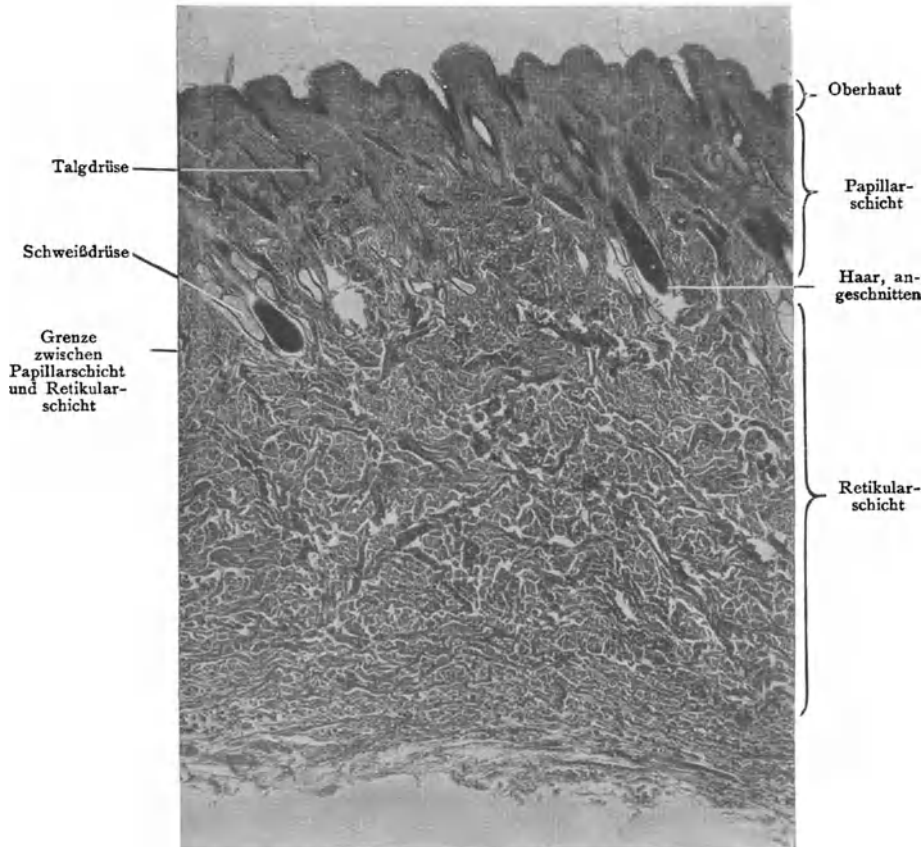


Abb. 19. Schnitt durch die Rindshaut. Vergr. 14 fach.

im Narbenbild und im Schnitt. Letzterer zeigt auch die Eigenart der betreffenden Haut in bezug auf Verlauf und Dicke der kollagenen Fasern, Dickenverhältnis von Papillar- und Retikularschicht und Dichtigkeit bzw. Lockerheit des Fasergewebes.

Die Rindshaut (s. Abb. 19). Das Bild zeigt deutlich die sehr geringe Dicke der Oberhaut und den überwiegenden Anteil der Retikularschicht an der Dicke der Haut. Die Grenze zwischen Papillarschicht und Retikularschicht an der Dicke der Haut. Die Grenze zwischen Papillarschicht und Retikularschicht ist deutlich durch die Zone der Haarwurzeln und Schweißdrüsen gekennzeichnet, deren Entfernung (bei der Haarlockerung) eine Linie verringerter Festigkeit entstehen läßt. Die Richtung der Haare ist mäßig schräg, weshalb der Zusammenhang zwischen Papillar- und Retikularschicht bei der Haarlockerung in geringerem

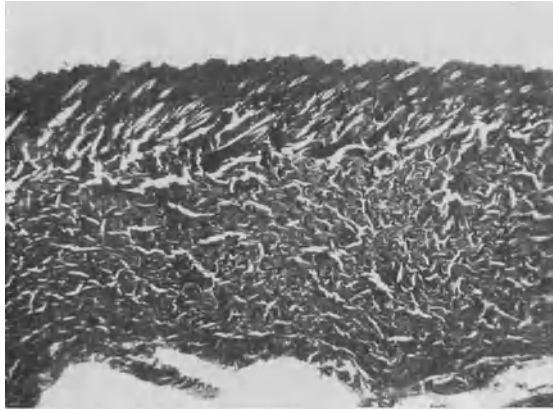


Abb. 20. Schnitt durch die Kalbshaut. Vergr. 14 fach.

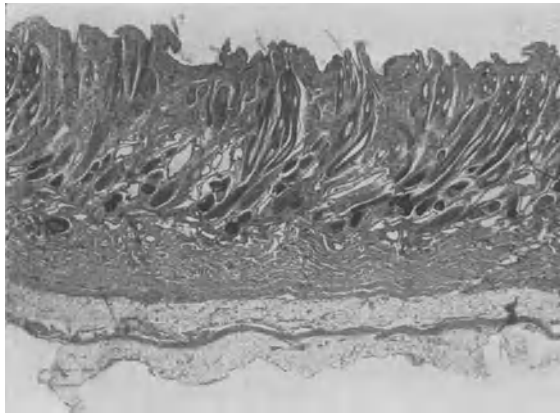


Abb. 21. Schnitt durch die Schafshaut. Vergr. 14 fach.

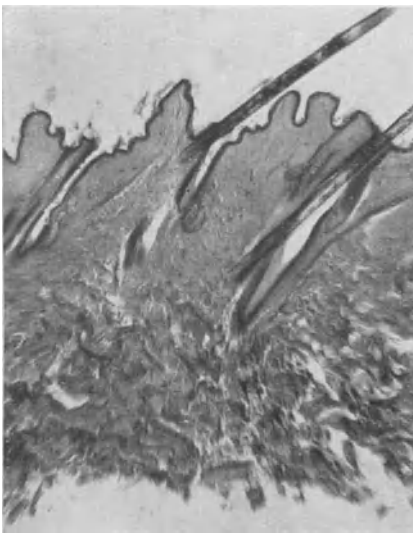


Abb. 22. Schnitt durch die Ziegenhaut. Vergr. 14 fach.

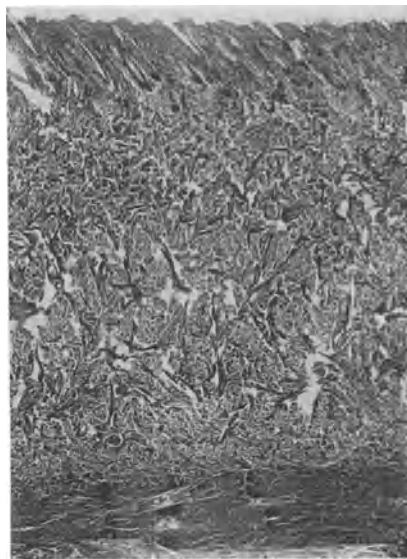


Abb. 23. Schnitt durch die Roßhaut (Spiegel). Vergr. 8 fach.



Maße geschwächt wird, als bei Häuten mit schrägerer Haarrichtung (Ziege). Die Haarmuskeln und elastischen Fasern erscheinen deutlich in der Papillarschicht. Die Retikularschicht ist frei von Fettzellen, wodurch die Festigkeit der Rindshaut mitbedingt ist. Hervorzuheben ist die Dicke der Hautfasern in der Retikularschicht und die Mannigfaltigkeit der Richtungen, in denen die Fasern verlaufen. Durch diese, besonders im Kern der Haut vorherrschende Vielgestaltigkeit des Fasergeflechtes, kommt die besondere Festigkeit der Rindshaut zustande.

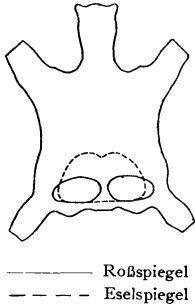


Abb. 23a. Roßhaut mit Schild und Spiegel.

Das Kalbfell (s. Abb. 20) unterscheidet sich von der Rindshaut durch die geringere Dicke der Retikularschicht und die geringere Dicke der kollagenen Fasern. Im übrigen ist eine weitgehende histologische Übereinstimmung zwischen Kalbshaut und Rindshaut vorhanden.

Das Schaffell (s. Abb. 21) ist gekennzeichnet durch eine verhältnismäßig lose Verflechtung der an sich dünnen Fasern, durch zahlreiche Fettzellen im Corium und durch gekrümmte Haarwurzeln. Je nach der Rasse und Lebensweise (besonders Fütterung) unterscheiden sich verschiedene Schaffellsorten in bezug auf die Zahl der Fettzellen, Dichte des Fasergeflechtes sowie Schrägheits- und Krausungsgrad der Haare (Wolle). Manche Schaffellsorten nähern sich diesbezüglich in ihrem Charakter den Ziegenfellen.

Das Ziegenfell (s. Abb. 22) ist weniger fettzellenreich und dichter im Fasergewebe, als das Schaffell. Die Haare sind nicht gekräuselt und ihre Richtung ist meist sehr schräg, wodurch die Abschälbarkeit des Narbens begünstigt wird. Wie beim Schaffell zeigen auch beim Ziegenfell verschiedene Provenienzen recht große Verschiedenheiten in den Einzelheiten des mikroskopischen Bildes.

Die Roßhaut (s. Abb. 23) unterscheidet sich von den anderen gerberisch wichtigen Häuten durch ein besonders dichtes Fasergeflecht im pars reticularis des Schildes. Man bezeichnet die Teile der Haut, die rechts und links von der Mittellinie des Schildes dieses eigenartige Geflecht außerordentlich dichter Fasermassen aufweisen, mit dem Namen „Spiegel“ (s. Abb. 23a). Der „Hals“ der Roßhaut ähnelt einer dünnen, etwas abfälligen Rindshaut, zeigt aber einen zarteren, chevreauxähnlichen Narben.

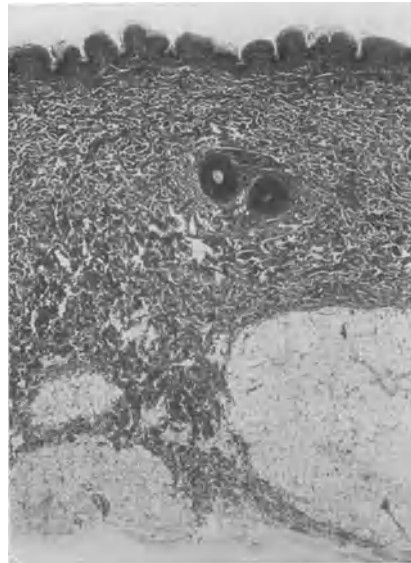


Abb. 24. Schnitt durch die Schweinscham. Vergr. 14fach.

Die Schweinscham (s. Abb. 24) gehört zu dem Typus der haararmen Häute. Sie ist durch großen Reichtum an Fettgewebe ausgezeichnet. Die Borsten zeigen

schräge Richtung und dringen tief in die Haut bis in das stark entwickelte, fettreiche Unterhautzellgewebe ein. Die entfleischte Blöße und besonders das gefalzte Leder zeigen deshalb auch an der Fleischseite Haarlöcher. Das Narbenbild der Schweinhaut ist von dem der anderen Häute sehr verschieden. Mit zunehmendem Fettgehalt nimmt der Wert der Haut ab, denn Schweinsleder läßt sich nur aus der fettfreien Narbenschicht herstellen.

## 2. Kapitel.

### Die Rohhaut als Handelsprodukt<sup>1)</sup>.

Die Kenntnis der Rohhaut, ihrer Eigenschaften und ihrer Verwendbarkeit für verschiedene Lederarten ist von außerordentlicher Wichtigkeit, kann aber nicht ohne längere Praxis erworben werden. In einem Lehrbuche können nur einige Gesichtspunkte und Einzelheiten hervorgehoben werden. Der Gerbereitechniker aber weiß, daß er trotz richtiger Behandlung der Haut in der Wasserwerkstätte und in der Gerbung und Zurichtung niemals das gewünschte Leder erhalten kann, wenn er eine ungeeignete Hautsorte verwendet.

Für die Lederbereitung kommen die Häute von Säugetieren, Reptilien und Fischen in Betracht. Weitaus am wichtigsten sind die Häute der Säugetiere und von diesen in erster Linie die des Rindes (Kuh, Ochs, Stier, Kalb), des Büffels, Höckerrindes (Zebu), des Pferdes, des Schafes und der Ziege; ferner auch die Häute des Schweines, Esels, Maultieres, Hundes, Hirsches, Rehes, Hasen usw. In Ländern niederer Kulturstufe werden auch die Häute anderer Säugetiere verwendet. So gerben die Kaffern die Haut der Antilope, des Zebras und des Affen, die Lappen gerben Walfisch-, Rentier- und Bärenhäute, die Chinesen gerben auch die Felle von Ratten und Mäusen).

Die Häute der kleineren Säuger (Schaf, Lamm, Ziege, Zickel, Kaninchen usw.) werden gewöhnlich Felle genannt. Unter Bälgen versteht man unaufgeschnittene, dem Tiere abgezogene Felle. Viele Schaf- und Lammfelle und auch Ziegenfelle kommen als getrocknete Bälge in den Handel; sie werden jedoch im Handel gewöhnlich nicht Bälge, sondern Felle oder Sackfelle genannt.

Die Unterschiede der genannten Häutearten sind vom gerberischen Standpunkte sehr beträchtlich, nicht nur in bezug auf Größe und Dicke der Häute, sondern auch in bezug auf Beschaffenheit und Aussehen des Narbens, Dichte des Fasergewebes im Corium, Widerstandsfähigkeit gegen haarlockernde und reizende Mittel und vor allem in bezug auf die Eigenschaften des erzielbaren Leders. Aber auch bei ein und derselben Tierart bestehen beträchtliche Unterschiede in den Eigenschaften des Häutematerials, und es ist mit Recht gesagt worden, daß die Haut zu den allerindividuellsten Naturprodukten gehört<sup>2)</sup>. Es

---

<sup>1)</sup> Nach Fertigstellung dieses Abschnittes erschien die inhaltsreiche Abhandlung „Die Häutemärkte“ von Walter Freudenberg (zu beziehen durch den Zentralverein der Deutschen Lederindustrie, Berlin SW 11), auf welche hier empfehlend hingewiesen sei.

<sup>2)</sup> Fritz Adler, Die Entwicklung des deutschen Häutemarktes, Karlsruhe 1913.

zeigt sich nämlich, daß die Rasse und Herkunft des Tieres, seine Lebensweise und Nahrung, sein Gesundheitszustand, sein Alter und Geschlecht, ferner die Jahreszeit der Schlachtung und vieles andere von Einfluß auf das Verhalten der Haut bei den Vorgängen der Lederbereitung sind. Aber selbst dann, wenn alle diese Verhältnisse übereinstimmen, so bleiben noch merkliche Verschiedenheiten individueller Art bestehen, die bei der Bewertung vergleichender Gerbversuche ebenso berücksichtigt werden müssen, wie die Verschiedenheiten von Hautstücken verschiedener Körperstellen eines und desselben Tieres.

Der zahlenmäßigen Verwendung nach stehen die Rindshäute an der Spitze der Rohhäute; ihnen folgen die Kalbfelle, die Schaf- und Ziegenfelle und die Roßhäute, wie dies aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist: Die Gesamtzahl der in Deutschland verarbeiteten in- und ausländischen Häute und Felle betrug 1924 ca. 3 Millionen dz (Grüngewicht). Hiervon waren ca. 1,1 Millionen dz d. i. 37% inländische Häute und Felle und ca. 1,9 Millionen dz d. i. 63% ausländische Häute und Felle. Von den ausländischen Häuten und Fellen entfielen ca. 66% auf Rindshäute, 16% auf Kalbfelle, 12% auf Schaf- und Ziegenfelle und 6% auf Roßhäute.

Der Handelswert der Rohhaut war schon vor dem Kriege in stetem Steigen begriffen. Bei den meisten anderen Industrien richtet sich die Menge des verarbeiteten Rohstoffes nach dem Bedarf an Fertigprodukt. Bei der Lederindustrie ist dies nicht der Fall, weil das Häuteangebot eine Funktion des Fleischverbrauchs ist. Die Haut ist ein Nebenprodukt der Schlächtereien, und die Zahl der getöteten Tiere hängt vom Fleischverbrauch, nicht aber vom Lederbedarf ab. Solange der Fleischwert des Tieres ein Vielfaches des Hautwertes beträgt, wird die Viehzucht die Bedürfnisse der Lederindustrie unberücksichtigt lassen. Im allgemeinen gilt, daß die Zahl der gezüchteten Tiere nicht in dem Maße zunimmt wie die Zahl der lederverbrauchenden Menschen. Dies bedeutet eine stetig wachsende Knappheit im Häuteangebot. Durch Verbesserung der Konservierungsmethoden und Vermeidung sonstiger Rohhautfehler (s. S. 49) kann diese Entwicklung aufgehalten werden.

### Die Rindshaut.

Zu den Rindshäuten zählt der Handel die Häute der Kuh, des Ochsen und des Stieres; die Kalbfelle werden nicht dazu gerechnet. Am wertvollsten sind die Häute junger Ochsen und junger Kühe, die noch nicht gekalbt haben (Kalbinnen). Rothaarige Kuh- und Ochsenhäute werden wegen des feineren Narbens besonders geschätzt. Die Ochsenhäute sind gleichmäßig dick; sie haben ein dichtes Fasergewebe und eignen sich besonders für Sohl- und Riemenleder. Die Häute alter Ochsen, die als Zugtiere abgenutzt wurden, sind weniger gut. Die Häute junger Kühe sind mindestens ebenso wertvoll wie die der jungen Ochsen; sie sind etwas dünner und leichter, feiner im Narben und etwas elastischer. Die Häute der älteren Kühe sind um so geringwertiger, je öfter diese gekalbt haben. Die Haut dieser Tiere verliert allmählich an Elastizität, sie ist nicht mehr gleichmäßig dick, sondern am Rücken dicker als am Bauch. Die Stierhäute haben gröbere Faserbündel und ein lockereres Fasergewebe, das bei alten Stierhäuten schwammig wird. Die Stierhaut ist stets am Hals und Bauch am dicksten, am

Rücken am dünnsten; sie eignet sich daher weniger gut für schweres Sohl- und Riemenleder.

Nach der Herkunft unterscheidet man zwei große Klassen: die Zahmhäute und die Wildhäute.

Zahmhäute sind die Häute des Hausrindes, also die Häute aller europäischen Rinder und auch die Häute der nordamerikanischen Rinder. Wildhäute sind die Häute der halbwild im Freien lebenden außereuropäischen Rinder. Bei Fellen macht man einen solchen Unterschied — etwa zwischen Zahmfellen und Wildfellen — nicht.

### Die Zahmhaut.

Die Verschiedenheiten der einzelnen Rassen, der Einfluß von Gebirge oder Ebene, von rauhem oder mildem Klima, von Weidevieh oder Stallvieh auf die Eigenschaften der Haut sind dem Praktiker bekannt und lassen sich nur nach allgemeinen Gesichtspunkten schildern.

Die Häute der Weidetiere haben ein dichteres und festeres Fasergewebe, dickeres Corium und widerstandsfähigeren Narben als die der Stalltiere; in Gebirgsgegenden, wo die Tiere ein natürliches, freies Leben führen, in frischer Luft sich bewegen und sich selbst die Nahrung suchen, ist die Rinds Haut besser als in flachen Gegenden, wo die Tiere zumeist im Stall bleiben und die Kühe auf Milchergiebigkeit gezüchtet werden. Die Haut der Stalltiere ist im allgemeinen dünner und ihr Fasergewebe lockerer. Die Schweizerhäute und die Häute aus süddeutschen und österreichischen Gebirgsgegenden sind deshalb für schweres Unterleder wertvoller als die norddeutschen, holländischen und dänischen Häute. Was die Nahrung betrifft, so ist Gras, Klee und anderes Grünfutter günstig für die Haut, Rüben, Kartoffeln und Hackfrüchte sind nicht so günstig. Abfälle von Brennereien, Zuckerfabriken, sowie Ölkuchen u. dgl. verursachen eine lockere, fettzellenreiche Haut. Mastviehhaut hat ein weniger dichtes Fasergewebe als die Haut des auf natürliche Weise ernährten Rindes. Kühles und feuchtes Klima ist besser als trockenes und warmes Klima. Ungünstig auf den Wert der Haut wirken ungenügende Ernährung, Überanstrengung bei der Arbeit, schlechte Pflege, unsaubere Stallhaltung usw.

Das Gewicht der Zahmhaut ist durchschnittlich größer, als das der Wildhaut. Es schwankt zwischen 15 und 50 kg (ausnahmsweise bis zu 75 kg und darüber). Durchschnitt: 30—35 kg. Die Wildhäute stammen von kleineren Rassen; sie wiegen durchschnittlich 10—25 kg und erreichen niemals 50 kg. Zahmhäute aus europäischen Gebirgsgegenden sind wertvoller und für Qualitätsleder (z. B. Riemenleder) geschätzter als Wildhäute.

### Die Wildhaut.

Das unzureichende inländische Gefälle macht für die europäischen Kulturstaaten die Einführung überseeischer Rohhäute notwendig. In erster Linie sind hierzu die La Plata Staaten (Argentinien, Uruguay, Paraguay), Brasilien, Mittelamerika, China, Britisch-Indien, Holländisch-Indien, Südafrika und Australien zu nennen.

Die Zahl der Rinder wird in Argentinien auf 37 Millionen, in Uruguay auf 8,5, in Paraguay auf 4 und in Brasilien auf 34 Millionen geschätzt<sup>1)</sup>. Man unterscheidet bei diesen südamerikanischen Rindern zwei Rassen: das Criollo-Rind und das Mestizzorind. Das Criollorind ist klein und kräftig, lebhaft und kampflustig; seine Haut hat gedrungene, kräftige Stellung und zähe Faser und eignet sich besonders für Bodenleder. Das Mestizzorind ist durch Kreuzung mit gutem, englischem Zuchtvieh (Herford, Durham, Aberdeen u. a.) entstanden, gutmütiger, oft hornlos, daher weniger stark beschädigt als das Criollorind, das allmählich — gegen Norden zu — verdrängt wird. Die Haut des Mestizzorindes ist größer, flacher und feinnarbiger, als die des Criollorindes und eignet sich auch für Oberleder. Mit zunehmender Milchwirtschaft nimmt die Güte der Mestizzohäute ab.

Andere Unterschiede betreffen die Sorgfältigkeit der Schlachtung und die Art der Konservierung. Nach diesen Gesichtspunkten lassen sich die südamerikanischen Rindhäute wie folgt unterscheiden:

Frigorificohäute stammen vom Mestizzorind und werden in großen, zweckentsprechenden Hautverwertungsanstalten gewonnen, in denen die Schlachtung des Tieres, die Fleischverarbeitung (Gefrierfleisch, Fleischkonserven und Fleischextrakt), die Konservierung der Haut und die Verwertung der Nebenprodukte erfolgt. Die Haut wird schon auf dem lebenden Tiere gewaschen, indem man dieses durch einen Schwimmgang mit reichlicher Berieselung zur Schlachtstelle gelangen läßt. Die Häute werden mit einiger — aber doch nicht genügender — Sorgfalt abgezogen, über eine Rutschbahn in den Häutekeller gebracht, dort nochmals auf Fleisch- und Haarseite unter starkem Wasserdruck gewaschen, kurze Zeit auf dem Bock abtropfen gelassen und naß gewogen. Zur Konservierung werden die Häute nun — zum Unterschiede von der sonst üblichen Behandlungsweise — erst 12—24 Stunden in eine konzentrierte Kochsalzlösung eingehängt, dann auf der Fleischseite mit Salz (etwa 5 kg pro Haut) bestreut, 1½ m hoch gestapelt und zum Abfließen der gebildeten Salzlake zwei bis drei Wochen im Sommer, drei bis vier Wochen im Winter liegen gelassen. Diese Arbeitsweise hat sich bewährt und ist durch ausgedehnte Versuche McLaughlins<sup>2)</sup> als gut bestätigt worden. Der Gewichtsverlust beträgt nach dem Eintauchen in die Salzlösung (gegenüber dem Naßgewicht) ca. 14% und nach dem Salzen im Stapel weitere ca. 6%. Leider wird das Salz mehrmals zum Bestreuen und dann — in stark beschmutztem Zustande — noch zur Bereitung der Salzlösung verwendet, was entschieden zu bemängeln ist. Auch sonstige Beanstandungen wegen unsorgfältiger Schlachtung, Zumengung minderwertiger Häutesorten (Campos) in das Sortiment, sowie wegen stark hervortretender Blutadern sind in den letzten Jahren vielfach laut geworden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Gösta Ehrenberg, *En resa i La Plata-Länderna*, Selbstverlag, Simrishamn, Schweden. Zu den folgenden Ausführungen wurden folgende Quellen benutzt: A. Kaul, *Die Wildhaut*, Selbstverlag, Homburg-Gonzenheim 1920; R. Freudenberg, Bericht über den argentinischen Häutemarkt (*Die Lederindustrie* 25. 1. 1927); K. Künstler, Vortrag über „Die Rohhaut im Handel“, gehalten im Colloquium des Institutes für Gerbereichemie der Techn. Hochschule Darmstadt, am 9. 2. 1923.

<sup>2)</sup> G. D. McLaughlin und E. R. Theis, *J. A. L. C. A.* 17, 399, (1922); Coll. 1923, 403.

<sup>3)</sup> *Ledermarkt* 12, 1. (1925).

Saladeroshäute stammen teils vom Criollorind (in Uruguay und in den an Brasilien angrenzenden Gebieten) teils vom Mestizzorind (in Argentinien und in der brasilianischen Provinz Rio Grande do Sul). Sie werden in großen Schlachthäusern gewonnen, die während der Sommerzeit in Betrieb sind und deshalb kurzhaarige Häute liefern. Saladeroshäute sind ziemlich sorgfältig abgezogen und stets auf Stapel gesalzen.

Mataderoshäute stammen aus den Schlachthäusern der Städte (Stadtmataderos) und des inneren Landes (Campmataderos, Camphäute, Campos). Da, wo die Schlachtung durch die städtischen Verwaltungen überwacht wird (z. B. in Buenos Aires, Cordoba, Tucuman, Santiago del Estero), erfolgt sie weniger sorgfältig und weniger sauber als dort, wo sie von Privatfirmen beaufsichtigt wird (Montevideo, Mendoza). Die Mataderoshäute kommen stets gesalzen in den Handel; sie werden zum großen Teil von der argentinischen Lederindustrie verwertet.

Camphäute (Campos) kommen teils gesalzen, teils getrocknet in den Handel; die gesalzenen stammen fast ausschließlich aus Argentinien, und zwar aus der Provinz Santa Fé. Die getrockneten Campos stammen von Rindern, die in den zahlreichen estancias oft recht unsorgfältig geschlachtet und abgezogen werden; reisende Aufkäufer sammeln diese, an der Sonne getrockneten Häute in den sogenannten barracas, wo sie sortiert werden. Das Sortieren erfolgt nach der Länge des Haares und nach der Zahl und Größe der Schäden, die hauptsächlich durch unsachgemäßes Trocknen (Fäulnis-schäden) zustande kamen. Langhaarige Häute werden vorgezogen, da sie in der Winterzeit abgezogen und getrocknet wurden und im Winter die Gefahr der Sonnenbrandschäden (bei raschem Antrocknen der Außenschichten können die Mittelschichten ihre Feuchtigkeit nicht abgeben, weshalb sie verleimen oder in Fäulnis übergehen) geringer sind. Man unterscheidet Häute mit Winterhaar (1—1,5 cm lang), Häute mit Halbhaar (das Haar stellt sich beim Darüberstreichen noch auf) und Häute mit Sommerhaar (ganz kurzes Haar). Bei der Sortierung nach Schäden unterscheidet man Sanos (gesunde Häute), Desechos (Häute mit zwei bis drei Schäden im Kern von der Größe einer Handfläche), Maldesechos (Häute, bei denen etwa die Hälfte der Oberfläche beschädigt ist) und Inservibles (ganz mit Schäden bedeckte Häute). Sanos und Desechos werden unter Angabe des Prozentgehaltes der Schäden zusammen verkauft. Bei getrockneten Häuten unterscheidet man — zum Unterschied von gesalzenen Häuten — nicht zwischen Ochsen-, Kuh- und Stierhäuten.

Die brasilianischen Häute sind im allgemeinen weniger sorgfältig gewonnen und konserviert als die argentinischen; sie sind häufig „trocken gesalzen“, d. h. erst gesalzen, dann getrocknet. Die Salzung kann im Eintauchen in eine Salzlake bestehen (saumurieren; vom französischen *saumurer*); diese Konservierung ist weniger wünschenswert als die der oben beschriebenen Salzung.

Mittelamerika liefert meist getrocknete Häute; diese sind, ebenso wie die Häute aus Columbia und Venezuela, häufig übertrocknet; sie enthalten auch nicht selten Stellen, die nach ungenügender Trocknung mit Salz eingerieben wurden, um den begonnenen Fäulnisvorgang zu hemmen. Beim nachträglichen Eintrocknen machen diese Stellen infolge der rauen Kochsalzkristalle den Ein-

druck trocken gesalzener Häute (salados secos), während sie beschädigte Häute vorstellen.

Die in den Vereinigten Staaten abfallenden Häute werden im Lande verarbeitet. Wegen ihrer guten Schlachtung und Konservierung sind die in den großen Schlachthäusern abfallenden „packer hides“ geschätzt.

Die ostaustralischen Häute kommen gesalzen in den Handel; die von den großen Schlachthäusern gelieferten „meatworkhides“ entsprechen den Frigorificohäuten der La Plata Staaten, während die „butchers“ den Mataderos gleichkommen. Auch trocken gesalzene Häute, letztere vorwiegend in Westaustralien, kommen zum Verkauf und werden in Gewichts- und Beschädigungsklassen eingeteilt.

Chinesische Häute sind selten gesalzen, meist getrocknet, nicht selten sonnenbrandig und leider auch milzbrandverdächtig. Das gleiche gilt für manche Häute aus Nord- und Südafrika und Holländisch-Indien.

### Kipse.

Unter Kips versteht man die Haut des indischen Buckelochsen „Zebu“ (bos indicus). Allgemein werden unter Kipsen (besonders im englischen Sprachgebrauch) auch sonstige leichte, kleine Häute junger Tiere verstanden.

Kipse kommen meist in trockenem, in geringen Mengen auch in trockenge-salzenem Zustande, niemals aber in gesalzenem Zustande in den Handel. Es sind kräftige Häute, die aber geringeren Wert besitzen als die gewöhnliche Rindshaut. Kipse sind härter in der Struktur und verlangen eine etwas andere Behandlung in der Wasserwerkstätte. Dazu kommt, daß die zahlreichen Sortimente sich nach Güte und Sorgfalt der Konservierung stark voneinander unterscheiden. Es muß also vor und während der Arbeit wiederholt sortiert werden. Nur die besten Oberlederkipse eignen sich für Chrombox. Die minderen werden pflanzlich gegerbt. Unterlederkipse werden nur für untergeordnete Unterledersorten, z. B. für Brandsohlleder verarbeitet.

Der Kipshandel ist in Indien so organisiert, daß ein Trust, die „Calcutta Hide Association“ = C. H. A., bestehend aus den größten Kipsabladefirmen, in allen Teilen des Reiches Sammelstationen unterhält, in welchen die von den Schlachthäusern gelieferten Häute konserviert werden. Solche Häute sind viel besser abgezogen und behandelt als die Häute, die aus entfernteren Plätzen kommen und dort ohne Aufsicht von den Eingeborenen bearbeitet werden. In den Sammelstationen werden die Häute von anhaftendem Blut, Schmutz und Fleisch befreit, und es werden Kopf, Hufe und Schweif abgeschnitten; dann werden sie in eine konservierende Flüssigkeit getaucht, von der behauptet wird, daß es eine alkalische Lösung von weißem Arsenik sei. Dies ist unwahrscheinlich, da die Eingeborenen in entlegenen Gegenden kaum im Besitze von Arsenik sein werden und da bisher noch nie Arsen in Rohkipsen nachgewiesen wurde. Ebenso unwahrscheinlich ist die Vermutung Eitners, daß die Gelbfärbung der Kipse von Pikrinsäure stammt. Es handelt sich offenbar um Abkochungen indischer Pflanzen oder Hölzer, welche neben einer Gelbfärbung auch Konservierung bewirken<sup>1)</sup>. Nach dieser Behandlung werden die Häute ausgespannt oder in Rahmen ge-

<sup>1)</sup> F. Kopecky, Ostindische Kipse, Verlag „Der Gerber“, Teplitz 1916. S. 11.

spannt und im Schatten getrocknet; während des Trocknens wird die Fleischseite nochmals mit der konservierenden Flüssigkeit bestrichen. Man nennt so behandelte Kipse Arsenikkipse. Eine andere Art der Konservierung, welche namentlich in der Regenzeit verwendet wird, besteht darin, daß man die frische Haut auf der Fleischseite mit einem mineralischen Belag versieht. Es wird eine Paste aus erdigen Bestandteilen mit Wasser mittels Bürste wiederholt eingerieben und in den Regenzwischenpausen getrocknet. Nach Kopecki handelt es sich dabei um ein Pulver aus leicht gebrannten Seemuscheln, dem man später Gips zusetzte oder das man durch ein Gipsandgemisch ersetzte. Die Analyse verschiedener Kipsbelegungen deutet aber auf Natriumsulfat und Sand als Hauptbestandteil.<sup>1)</sup> So konservierte Häute werden „belegte Kipse“ genannt. Es gibt auch Belage, welche an der Haut zementartig abbinden, so daß die Haut nicht mehr weich zu machen ist. Der Belag wird mitunter — besonders bei schlechteren Sorten — unnötig dick gemacht, wodurch das Gewicht (mitunter bis zu 20—40%) erhöht wird und Fehler der Fleischseite verdeckt werden. Arsenikkipse werden deshalb höher bewertet. Bei sonnengetrockneten Kipsen kommen allerdings die Nachteile der Übertrocknung (schwere Weichbarkeit, Gefahr der Verleimung der Mittelpartien) in Betracht.

Kipse werden nach dem Gewicht in vier Sorten geteilt<sup>2)</sup>: 3—7 lbs., 7—13 lbs., 13—20 lbs. und über 20 lbs. Die leichteren Sorten werden für Chromoberleder, die schwereren für schwere Oberleder, Brandsohlenleder und Vacheleder verwendet. Es gibt eine große Zahl verschiedener Kipsorten im Handel, die durch die Anfangsbuchstaben der ausführenden Firma und einige andere Initialen (betr. Herkunft, Qualität und Gewicht) bezeichnet sind. Man unterscheidet: Patent slaughtered Kips (oder Commissariate Kips) P, Slaughtered Kips (Geschlachtete) S, Dead (Gefallene) D, Rejections (Ausschuß) R. Abkürzungsbeispiel: A N W C S 7—13 lbs. bedeutet Arsenik Northwestern Cows Slaughtered, 7—13 Pfund schwer. Es werden fast nur Kühe geschlachtet; Bullenhäute kommen höchstens unter den „Dead“ oder „Rejections“ vor.

Bei den Arsenikkipsen unterscheidet man Winter- und Sommerkipse. Die Winterkipse haben längeres Haar und sind wertvoller, weil sie nicht durch die Sommersonnenhitze gefährdet waren.

Ein großer Teil der ostindischen Kipse wird im Heimatland halb gegerbt und in Europa, hauptsächlich in England, auf „semichrom“ verarbeitet<sup>3)</sup>.

### Büffelhäute.

Diese werden aus Britisch-Indien und Holländisch-Indien eingeführt; die besten stammen aus Batavia, Sumatra und Samarang; mindere Sorten aus Singapore und Penang. Sie sind meist getrocknet und oft schlecht konserviert, so daß die Mitte kernfaul ist. Besser konserviert sind die sogenannten Arsenikbüffel, welche vor dem Trocknen häufig gefleischt werden. Man nennt sie auch

<sup>1)</sup> H. R. Procter und W. Towse, J. Soc. Chem. Ind. 1895, 1025; s. a. Procter, Principles 2. Aufl. S. 39.

<sup>2)</sup> 1 engl. Pfund (lbs) = 453 g.

<sup>3)</sup> Eine eingehendere Besprechung der ostindischen Kipse findet man in der Monographie von F. Kopecky (l. c.), der mehrere der obigen Angaben entnommen sind.



„transparente Büffel“ weil sie durchscheinend sind. Aus Ostindien kommen außer den Arsenikbüffeln auch belegte Büffel in den Handel. Die Büffelhäute aus Holländisch-Indien sind stets ohne Belag.

Büffelhäute werden für derbes Leder verwendet; sie sind kräftig, aber ungleichmäßig dick, haben ein lockeres Fasergewebe, groben Narben und geben weniger hochwertiges Leder als Rindshäute. Dem Gewicht nach unterscheidet man leichte Büffel (2—8 kg), zu welchen besonders die Sorten North Western, Acadia, Samarang gehören, und schwere Büffel (bis zu 20 kg), und zwar Singapore, Penang, Batavia. Es kommen zumeist 500 Büffelhäute in einen Ballen verpackt nach Europa. Hauptmärkte sind Amsterdam und Rotterdam. Viele Händler croupionieren die Häute; der Kern wird für Riemenleder, Schulter und Flanken für billiges Sohlleder verwendet.

### Kalbfelle.

Je nach Alter und Ernährung unterscheidet man Kalbfelle oder Milchkalbfelle, auch „nüchterne Kalbfelle“ genannt, das sind Felle von jungen, noch nicht bis zur Selbsternährung gelangten Kälbern, und Fresser, auch Heufresser, Stroh-fresser, Pittlinge oder Pinken genannt, d. h. Felle von älteren, zur Selbster-nährung gelangten Tieren. Schärflinge, d. h. Felle von neugeborenen Kälbern dürfte es heute aus volkswirtschaftlichen Gründen nicht mehr geben.

Milchkalbfelle haben einen außerordentlich zarten Narben und feines gleich-mäßiges Fasergewebe. Bei den Fressern ist das Fasergewebe wesentlich gröber. Man kann Milchkalbfelle und Fresser außer nach Größe und Gewicht auch nach folgenden Merkmalen unterscheiden: Milchkalbfelle haben gradhaarigen Schweif und keine Rückenlinie; Fresser haben büschelförmigen Schweif und Rückenlinie; sie sind breiter (bauchiger) und abfälliger. Ältere Fresser und Mastkalbfelle haben auch Genickfalten und Ansätze zu Hörnern.

Der Einfluß des Geschlechtes auf die Qualität der Haut ist bei Kalbfellen sehr ausgeprägt. Die Felle weiblicher Kälber (Mutterkälber, Kuhkälber) sind wert-voller als die von männlichen Kälbern (Stierlinge, Öchschen). Die Mutterkälber haben vollen Hals und flachen, feinnarbigen Kopf. Sie sind sehr gleichmäßig in der Stellung und haben einen besonders feinen, weichen und gleichmäßigen Narben. Sie haben am Kopf und in den Flanken keine Mastfalten bzw. viel weniger Mastfalten als Stierlinge. Die Stierlinge haben einen dünneren Hals und kräftigeren Kopf; ihre Stellung ist abfälliger und ihr Narben weniger fein und weniger weich. Nach dem Falzen der chromgegerbten Felle ist der Schnitt (be-sonders zu beiden Seiten der Schwanzwurzel) poröser. Mutterfelle vertragen erfahrungsgemäß ein längeres Beizen als Stierlinge.

Der Herkunft nach unterscheidet man die süddeutschen oder schweizerischen Felle von den dünneren, schmälere und weniger wertvollen norddeutschen Fellen. Sehr geschätzt sind die französischen und italienischen Kalbfelle. Die von 1—2 Monate alten Tieren stammenden französischen Felle sind groß, gut-gestellt und feinnarbig. Sie sind allerdings häufig stark schnittig und zeigen zuweilen eine „Gänsehaut“ (die sich etwas heller anfärbt) und Blutadern. Italie-nische Felle zeigen bisweilen einen oder mehrere Wirbel an der Rückenlinie; sie sind kleiner als die französischen Felle. Im Frühjahr (April—Juni) ist das Kalbfell

am besten; im August—September beginnt die Selbsternährung und das Fell wird dünner und gröber. Auktionsfelle sind in der Regel besser als Händlerfelle. Als ungefähres Gewicht von Kalbfellen kann gelten: für leichte Kalbfelle 3—4 kg, für mittlere Kalbfelle 4—5 kg, für schwere und Mastkalbfelle über 5 kg.

### Roßhäute

werden vielfach mit den Häuten der verwandten Einhufer Esel und Maulesel zusammen gehandelt und sind seit Einführung der Einbadchromgerbung ein ziemlich bedeutender Handelsartikel geworden. Man unterscheidet Roßzahnhäute und Roßwildhäute. Zahnhäute stammen aus den europäischen Staaten und kommen fast ausschließlich in gesalzenem Zustand in den Handel. Getrocknete Ware liefert der russische Export. Nach ihrer Eignung für die Ledererzeugung werden von den Zahnhäuten die süddeutschen, schweizerischen und skandinavischen als die besten beurteilt; als gut gilt die englische, französische und belgische Rohware, obwohl dabei vielfach sehr abfällige Häute im Sortiment vorkommen; die ostdeutschen, russischen, polnischen und südeuropäischen Häute sind minder gut.

Wildhäute kommen hauptsächlich aus den La Plata-Staaten; sie haben einen feinen Narben, aber leider auch Brandzeichen. Sie fallen in den Graserias ab, das sind Fellverwertungsstellen, in denen hauptsächlich Pferde und Hammel geschlachtet werden („Graserias Roßhäute“). Früher wurden die Wildhäute meist getrocknet; in neuerer Zeit aber werden sie in zunehmendem Maße gesalzen in den Handel gebracht. Der Haupthafen ist Hamburg. Die getrocknete Wildhaut ist meistens minderwertig, da beim Abziehen und Trocknen wenig Sorgfalt geübt wird.

Die Roßhaut wird nach Größe und nicht nach Gewicht gehandelt und zwar wird die Länge vom Schwanzansatz bis zu den Ohren zugrunde gelegt. Die Klasseneinteilung ist folgendermaßen üblich: 1,60 m bis 1,80 m; 1,80 m bis 2,00 m; 2,00 m bis 2,20 m; und dann von 10 zu 10 cm weiter.

Ein großer Prozentsatz aller am Markt anfallenden Roßhäute stammt von gefallenen oder notgeschlachteten Tieren (sog. Schinderhäute). Sie sind im gerberischen Wert stark gemindert, da sie nicht ausgeblutet sind und die Entfernung des in der Haut geronnenen Blutes schwierig ist. Aber auch die unmittelbar nach der normalen Schlachtung abgezogene Roßhaut ist als Haut eines ausschließlich zur Arbeitsleistung verwendeten Tieres oft stark narbenbeschädigt. Druckstellen, die vom Arbeitsgeschirr verursacht wurden, Peitschenhiebe und Sporenstiche beeinträchtigen meist den Wert der Haut. Die Schwierigkeiten, die diese Rohware bei der Lederherstellung bereiten, werden außerdem durch die bereits im vorigen Abschnitt (s. S. 22) erwähnte histologische Eigentümlichkeit vergrößert, die für die Häute der Einhufer charakteristisch ist.

Der große Unterschied zwischen dem äußerst dichten Fasergeflecht des „Spiegels“ und dem dünnen, abfälligen und leeren „Hals“ macht eine getrennte Bearbeitung dieser beiden Roßhautteile schon von der Wasserwerkstätte an notwendig. Vielfach werden Schilder und Häse getrennt, und zwar beide meist gesalzen gehandelt.

In früheren Zeiten war die Roßhaut wenig geschätzt. Man verwendete sie nur zu Brandsohlen (lohgar) oder zu ungarischem Leder (weißgar). Heute werden

große Roßhautmengen zu Chromoberleder (Roßbox, Roßchevreaux) verarbeitet. Besonders die Roßchevreauxfabrikation wird sehr gepflegt, da das natürliche, dem Ziegennarben sehr ähnliche Bild des Roßnarbens einen großen Anreiz bietet, ein Ersatzprodukt für „Echtchevreaux“ herzustellen. Pflanzlich gegerbte Roßoberleder werden so gut wie nicht mehr fabriziert.

Die Roßledergerbung wurde zuerst in England eingeführt und 1798 nach Österreich und von da aus nach Deutschland gebracht.

### Schaffelle und Lammfelle<sup>1)</sup>.

Diese bilden ein wichtiges Rohmaterial, das allerdings in früheren Zeiten (was Schaffelle betrifft) nur zu minderwertigem Leder verarbeitet wurde, aber heute auch zu wertvolleren Ledersorten verwendet wird. Es gibt schätzungsweise 600 Millionen Schafe auf der Erde, wovon 450 Millionen für die Zucht in Betracht kommen. Man darf annehmen, daß jährlich ein Drittel bis zwei Fünftel dieser Zahl geschlachtet werden, woraus sich ein jährlicher Ertrag von ca. 200 Millionen Schaffellen ergibt. Von diesen kommt jedoch nur ein Teil in den Handel; die Wolle aber wird von allen gewonnen und verarbeitet<sup>2)</sup>.

Das Schaf wird in erster Linie wegen seiner Wolle gezüchtet, dann wegen Fleisch und Fett; als letztes Nebenprodukt ist das Fell anzusehen. Die Zucht legt es darauf an, in möglichst kurzer Zeit ausgewachsene Schafe zu erhalten, die möglichst viel Wolle, Fleisch und Fett liefern. Die hierzu nötigen Bedingungen (besonders die Fütterung mit Ölkuchen u. dgl.) sind aber leider für die Beschaffenheit des Felles sehr ungünstig. Deshalb nahm die Qualität der aus den Haupterzeugungsländern Australien, Indien, Argentinien kommenden Schaffelle im Laufe der letzten Jahrzehnte stetig ab.

Im allgemeinen gilt, daß das Leder um so flacher, dünner und besonders nach den Seiten zu abfälliger wird, je länger die Wolle war. Das aus sog. „Schafblößen“, d. h. aus Häuten von unmittelbar nach der Schur geschlachteten Schafen hergestellte Leder weist häufig offene Narbenschäden auf, die von unvorsichtigem Scheeren herrühren. Wird das Schaf aber nicht gleich nach der Schur geschlachtet, sondern läßt man die Wolle etwas nachwachsen („Anwuchs- oder Anstoßfelle“), so verheilen diese Stellen allmählich wieder und fallen am fertigen Leder weniger auf, besonders wenn dieses mit künstlicher Pressung versehen wird. Auch in einer anderen Hinsicht ist es — nach A. Seymour-Jones — zweckmäßig, die Tiere nach der letzten Schur noch einige Zeit leben zu lassen, da dadurch ein Rohhautfehler, genannt „Cockle“, vermieden wird<sup>3)</sup>. Seymour-Jones nimmt an, daß der flüssige Anteil des natürlichen Fettes zur Füllung der Wolle dient, also der Haut entzogen wird, solange die Wolle ungeschoren ist. Der zurückbleibende Anteil des Fettes hat einen höheren Schmelzpunkt und sammelt sich häufchenartig an. Dadurch werden höckerartige Erhebungen hervorgerufen, die das Schaffell besonders in der Schultergegend bedecken. Dieser „Cockle“ be-

<sup>1)</sup> Dieser Abschnitt enthält dankenswerte Beiträge von Herrn Direktor Wolf-Malm, Raunheim.

<sup>2)</sup> A. Seymour-Jones, *The sheep and its skin*, (London 1913).

<sup>3)</sup> Nach Blank und McLaughlin [*J.A.L.C.A.* **24**, 544 (1929)] wird Cockle durch Ansammlung von Zellen und Gefäßen verursacht.

steht aus harten Cholesterinfetten und tritt nicht auf, wenn die Tiere erst einige Tage nach dem Scheeren getötet werden.

Es gibt unzählige Arten und Rassen von Schafen; die eine Rasse läßt sich in Gegenden, wo eine andere gedeiht, nicht unmittelbar verpflanzen. Darwin erwähnt z. B., daß das englische Schaf in Frankreich nicht gedeihe. Es gibt außerdem viele Kreuzungen, die sich bewährt haben, und zwar Kreuzungen zwischen Schaf-rassen und Kreuzungen zwischen Schaf und Ziege; letztere werden gewöhnlich „Bastarde“ genannt.

Beim europäischen Schaffell kennt man große Unterschiede. Als die besten, d. h. in Struktur und Narbenbild der Ziege ähnlichsten, gelten die spanischen und französischen Schaffelle. Sehr gut sind auch die schottischen und englischen Schaffelle. Bedeutend loser und schwammiger sind die holländischen und deutschen Felle, während nördliche und östliche Provenienzen wieder fester und besser im Narbenbild sind. Neben norwegischen Schaffellen sind kurische und litauische wegen ihres geschlossenen Narbens besonders für Bekleidungs- und Handschuhleder geschätzt. Die russischen Schaffelle, die zwar großflächig und kräftig im Leder sind, gehören wieder zu dem loseren Material. Ganz besonders gut sind die nordafrikanischen Schaffelle, sowohl in Struktur als auch im Narbenbild; leider läßt in der Regel sowohl ihre Schlachtung als auch die Konservierung zu wünschen übrig. Die ostindischen Schaffelle, die in getrocknetem oder halbgerbtem Zustande herüber kommen, haben ein dichteres Fasergewebe; die orientalischen Schaf- und Lammfelle und die des Balkans sind ebenfalls wertvoll. Letztere, und zwar die serbischen, bulgarischen und mazedonischen Schaffelle, werden gern für Glacéleder gewählt. Sie kommen in getrocknetem Zustande, flach („offene Felle“) oder der Länge nach zusammengelegt, oder unaufgeschnitten als Bälge (auch „Sackfelle“ genannt), mit Naphtalin als Ungezieferschutz bestreut, in Ballen zu 200 Stück, mit Stricken verschnürt, in den Handel. Aus Neuseeland und Australien kommen auch gepickelte Schafblößen in Fässern zum Versand.

Allgemein kann man von einer feinen, weichen Wolle auf eine empfindliche, weiche Haut schließen; Schafrassen mit grober oder haarähnlicher Wolle sind kräftiger und haben einen widerstandsfähigeren Narben. Feinwollige Felle, z. B. Merinoschaffelle, erleiden schon beim Abziehen des Felles Schäden durch Narbensprengen; sie werden auch beim Entwollen häufig beschädigt, wobei mitunter sogar kleine Löcher entstehen. Feine Merinowollschafe haben ein dünnes Fell mit offenem, ungleichmäßigem Narben; sie sind „rippig“. Die Wolle ist bei ihnen mehr wert als das Fell. Langhaarige Schafe haben groben Narben und ein dickeres, fettreiches Fell, das sich zum Spalten eignet. Gebirgsschaffelle haben einen feinen, ziegenähnlichen Narben und wenig Fett; sie sind kleiner, als die Schaffelle der Ebene. Die dünnen hartnaturigen Schaffelle der arabischen und kleinasiatischen Rassen sind für Chevreauximitationen besonders geeignet. Man unterscheidet die Schafrassen auch nach der Länge und Dicke ihrer Schwänze; es gibt lang-, kurz-, breit- und schmalschwänzige Schafe. Die breitschwänzigen sind auch oft fettschwänzig, und merkwürdigerweise ist das Fell dieser fettschwänzigen Schafe gewöhnlich fettarm. Der hohe Fettgehalt vieler Schaffelle bildet eine große Schwierigkeit bei der Verarbeitung. Es gibt Schaffelle mit über 30% Fett. Besonders längs der Rückenlinie und am Halse ist das Fett angehäuft. Solche Speckhälse sind für die meisten Gerbungen ungeeignet. In früheren Zeiten hat

man solche Felle, die gleichzeitig auch locker im Fasergewebe zu sein pflegen, lohgar gemacht und als Futterleder für Schuhe verwendet. Heute entfettet man sie und verarbeitet sie auf Chrom- oder Alaunleder. Schaffelle werden auch — besonders für Buchbinder- und Galanterieleder — sumachgar gemacht. Auch für Lackleder, Sämschleder und für alle Sorten von Feinleder finden Schaffelle jetzt Verwendung.

Von Lammfellen werden die italienischen und französischen besonders geschätzt. Weniger fein im Narben sind die Balkanfelle; die nordrussischen gelten als gut, die südrussischen als schlecht. Die schwedischen und norwegischen Felle sind groß, etwas grobnarbig, aber für kräftige Handschuhe (Nappahandschuhe) und für Futterhandschuhe gut brauchbar.

Schmaschen sind die Felle ganz junger Lämmer, die wenige Tage nach ihrer Geburt getötet wurden, oder die noch nicht zur Selbsternährung gekommen sind. Schmaschen haben einen sehr zarten Narben und ein sehr weiches, noch loses Fasergewebe. Als beste Sorte gelten die französischen und italienischen Schmaschen, die für feinste Damenhandschuhe verwendet werden. Auch die österreichischen, schlesischen und pommerschen Schmaschen haben guten Ruf. Die süddeutschen sind weniger geschätzt; noch weniger die russischen; am wenigsten aber die Buenos-Aires-Schmaschen, die in Ballen verpackt nach Gewicht verkauft werden und stets etwa 10% vollständig unbrauchbaren Ausschuß (Leimleder) und weitere 20% zu Handschuhzwecken ungeeignete Ware und nur ca. 30% Primafelle enthalten. Außer zu Handschuhen werden Schmaschen auch zu Pelzfellen und geringere Sorten zum Einfassen von Handschuhen (Streifen) verarbeitet.

### Ziegen- und Zickelfelle<sup>1)</sup>.

Diese sind wertvoller als Schaf- und Lammfelle; sie haben einen feineren, aber gleichzeitig härteren Narben, sind zäher und hartnaturiger als jene und vertragen stärkeres Äschern und Beizen. Sie geben festeres Leder von dichtem Fasergewebe und enthalten nur wenig Fett; die Felle der jungen Ziegen heißen Zickel- oder Kitzfelle. Diese Zickel- oder Kitzfelle werden je nach Verwendungszweck (Handschuh-, Gold- und Silber-, feine Chevreaux-Leder) in Deutschland bereits von 48 Pfund per 100 Stück als „Saugzickel“ (weil als einzige Nahrung nur Muttermilch) gehandelt und ergeben im fertigen Leder 2,5—3 Quadratfuß. Das nächste übliche Handelsgewicht sind 62 Pfünder, sogenannte „Springer“ (weil bereits auf der Weide), ca. 3 Quadratfuß groß; dann folgen 72 Pfünder, sogenannte „Feine“, 3—4 Quadratfuß groß; gesucht für Gold- und Silberleder; dann kommen 72 bis 80 Pfünder (4 Quadratfuß) als Hauptmaterial für feinfarbige Chevreaux, anschließend die ca. 100pfündigen „Heberlinge“ für Chevreauxleder (5 Quadratfuß). Die nächste Altersstufe, „Jungfern“ sind 1—1½ jährige Ziegen, die noch nicht geworfen haben und die, wenn sie nicht zu Schuhoberleder verarbeitet werden, das edelste Material für die Herstellung von feinsten Portefeuilleledern darstellen. Unter den großen, ausgewachsenen „Geißfellen“ versteht man in der Regel das Fell der Mutterziege, das wegen seiner großen Fläche (bis zu 9 und 10 Quadratfuß) gern für Möbelzwecke oder auch als Buchbinderleder

<sup>1)</sup> Dieser Abschnitt enthält dankenswerte Beiträge der Herren Direktor F. Wolfmalm und Dipl.-Ing. A. Treusch.

verwendet wird. Je nach Alter und Provenienz neigen aber die letztgenannten durch tiefliegende Adern im Rücken sowie durch dünne Flämen zum Adrig- und Losewerden.

Die europäischen Ziegen reichen für den Bedarf an Ziegenleder bei weitem nicht aus. Von europäischen Ziegenfellen dürften die deutschen Ziegen, besonders mitteldeutsche (sächsische und thüringische Felle) infolge ihrer Ernährung und Pflege das beste Leder ergeben. Sie haben sehr feinen Narben, sind weich und gepflegt, haben mittelstarke bis feine, größtenteils weiße Behaarung und eignen sich zu feinstem Schuhoberleder. Sie kommen ausgespannt, lufttrocken, der Länge nach gefaltet, in Ballen gebündelt in den Handel. Es folgen dann spanische, böhmische, schweizerische, holländische und italienische Ziegen, deren Narbenbild schon ganz wesentlich rauher ist, als das der deutschen Ziegen. Interessant ist es hierbei, festzustellen, daß die Zeiten für die beste Ernte bei den einzelnen Provenienzen (vermutlich je nach Klima) verschieden sind. Für Deutschland gilt die „Winterware“ als die beste, während sogenannte Nachfall- und Sommerfelle bei dünnerem Haar auch im Leder viel dünner und abfälliger sind. Für Spanien gilt als beste Erntezeit der Sommer, ebenso für Italien und den Balkan. Die spanischen Ziegenfelle haben etwas höheren Narben als die deutschen; sie sind etwas hartnaturiger, meist fein behaart und sehr gesucht für feines Schuhoberleder mit ausgeprägter Narbenbildung. Auch die italienischen und die Balkanfelle (aus Rumänien, Bulgarien, Serbien und Griechenland) sind geschätzt. Die Balkanfelle sind etwas härter und gegen die Einwirkungen der Wasserwerkstätte widerstandsfähiger, als die deutschen Felle; sie sind auch meist weniger gepflegt und entsprechend niedriger im Preis.

Sehr große Mengen von Ziegenfellen kommen in den verschiedensten Qualitäten und Provenienzen aus Afrika, Asien und Südamerika in den Handel.

#### A. Afrika.

Die nordafrikanischen Ziegen sind teils langhaarig, teils kurzhaarig; die Felle kommen teils lufttrocken ausgespannt, teils in Säcken, auf Stöcken getrocknet, in den Handel. Sie sind weniger pfleglich behandelt und deshalb billiger, als die europäischen, von denen sie sich durch härtere Natur und ausgeprägteres Narbenbild unterscheiden.

1. Marokkoziegen. (Ernte im Sommer.) Man unterscheidet folgende, nach zunehmender Qualität geordnete Sorten: Tanger-, Mogador-, Marakesch- und Casablancaziegen. Die Marokkoziegen werden leider zumeist unsorgfältig geschlachtet; die trocken gesalzene Felle weisen Salzsäden auf. 2. Algierziegen (Ernte von Juni bis Dezember) sind wesentlich besser und reiner, als Marokkoziegen. Man unterscheidet Oran-, Algier-, Constantin- und Tunisziegen. Die Felle letzterer Sorten haben feinen, harten Narben und eignen sich für Chevreaux. 3. Kapziegen und als Ersatz East-Londonziegen. Die Felle stellen eine große, kräftige Ware dar, die wegen ihres körnigen groben Narbens für Ecrasleder, aber nicht für Chromchevreaux Verwendung findet. 4. Nigeria-, Sansibar- und Addis-Abebaziegen liefern Felle für billige Schuhoberleder.

#### B. Asien.

Neben den meist nicht hochwertigen, kleinasiatischen Ziegen, deren Felle für billige Portefeuilleartikel verwendet werden, wie z. B. Angora-, Smyrna-, Bag-

dad- und persische Ziegen, sind besonders die chinesischen und indischen Ziegen zu nennen.

1. Chinesische Ziegen. (Beste Ernte November bis März.) Die „Nordchinesen“ und die „Russen“ sind meist langhaarig, dick, hartnaturig und rauh im Narben. Sie kommen lufttrocken, der Länge nach gefaltet, in Ballen gebündelt, aber meist schlecht gepflegt in den Handel und eignen sich nur für billigere Chromledersorten. Die folgenden Sorten chinesischer Ziegenfelle sind nach zunehmender Qualität geordnet: River's (sehr schafähnlich), Hankau's (etwas geschlossener), Wantschin's, Tientsin's und Szechouan's. Die beiden letztgenannten Sorten sind für feinere Chevreauxleder geeignet.

2. Indische Ziegen. (Beste Ernte Dezember bis Juni.) Man unterscheidet nach Art der Konservierung naßgesalzene, trockengesalzene und lufttrockene Felle. Die naß gesalzene „Inder“ sind mit großen Salzmengen in Fässer eingestampft. Die trocken gesalzene und die lufttrockene sind auf gewöhnliche Weise verpackt. Alle indischen Felle sind hartnarbig und hartnaturig; sie geben ein ausgeprägtes Narbenbild und widerstandsfähiges Leder. Die Sortimente sind durchweg gut, die Felle wenig beschädigt. Die Behaarung ist mittelstark bis fein. Das indische Fell wird bevorzugt, wenn man auf festes Leder mit Stand und typischem Chevreauxnarben Wert legt.

Man unterscheidet nach geographischen Bezirken vier Hauptsorten: 1. Bombayziegen, trocken gesalzen. 2. Kalkuttaziegen, und zwar trocken gesalzen: Daysee's, Kampoor's, Lockpoor's, Kushtia's; naß gesalzen: Patna's, Dinajepoor's, Dacca's, Oppuca's, Mozuferrpore's, Cawnpore's. 3. Madrasziegen, trocken gesalzen: Coronata's, Madras', Trichinopolis', Bellarie's, Heiderabad's. 4. Curradzee's, trocken gesalzen: Slaughterie's und Amritsar's.

### C. Südamerika.

Die aus Brasilien, Argentinien, Peru und Chile stammenden Ziegenfelle sind durch Heckenrisse, Hautkrankheiten und unsorgfältiges Abziehen so stark beschädigt, daß sie trotz der an sich wertvollen Eigenschaften (sie sind feinnarbig und ähneln bezüglich Faserstruktur den spanischen Ziegen) nur niedrig bewertet werden. Das gleiche gilt für die mexikanischen und mittelamerikanischen Ziegenfelle.

Heute werden Ziegenfelle nur noch zum geringsten Teile lohgar gemacht. Die größte Menge wird chromgar (Chevreaux) verarbeitet, ferner werden beträchtliche Mengen glacégar (für feine Handschuhleder) oder sumachgar (für Feinleder, Buchbinderleder u. dgl.) gemacht. Angoraziegen werden als Pelzfelle verarbeitet. Vom Schafleder unterscheidet sich das Ziegenleder durch die deutlich erkennbare Rückenlinie, durch das dichtere Gewebe, besonders auch zu beiden Seiten der Schwanzwurzel („Bohlen“), durch den gleichmäßigeren, festen Narben und durch das Narbenbild. Letzteres ist aber bei manchen Schaf- und Ziegenrassen recht ähnlich.

Mit der Entwicklung der Chromgerbung und im besonderen der Chromchevreauxfabrikation steigerte sich der Bedarf an Rohfellen, der heute in Deutschland allein auf 10—12 Millionen Stück jährlich geschätzt wird. Außerdem kommen pflanzlich vorgegerbte Ziegenfelle aus Ostindien zu den Londoner Auktionen und werden zur Erzeugung verschiedener Phantasiartikel verwendet.

## 3. Kapitel.

## Die Konservierung der Rohhaut.

Die Haut wird in den seltensten Fällen kurz nach dem Abziehen vom Tiere verarbeitet. Dies war im Kleinbetrieb des Handwerks vergangener Jahrhunderte allgemeiner Brauch, später aber wurden auch die Zahmhäute und die Rohfelle des Inlandes von Händlern gesammelt, konserviert und an die Gerber verkauft. Für die überseeischen Rohhäute und Rohfelle ist die Notwendigkeit der Konservierung selbstverständlich.

Von einem tadellosen Konservierungsverfahren verlangt man außer der zuverlässig konservierenden Wirkung, daß es einfach und billig sei, daß es die Eigenschaften der Haut für die nachfolgende Behandlung nicht ungünstig beeinflusse und daß es womöglich auch in unwirtlichen Gegenden durchführbar sei. Die Konservierung erfolgt zumeist durch Trocknen oder durch Salzen.

## Das Trocknen.

Das Trocknen ist die einfachste Art der Konservierung, die sich auch in entlegenen Gegenden durchführen läßt. Die Konservierung durch Trocknen beruht darauf, daß Fäulnis nur bei hinreichendem Wassergehalt der Haut stattfinden kann, und daß lufttrockene Häute mit ca. 12% Feuchtigkeit nicht mehr fäulnisfähig sind.

Das Trocknen erfolgt in der Weise, daß die Häute und Felle auf der Erde ausgebreitet werden, oder daß sie aufgehängt oder ausgespannt werden. Dies geschieht meist im Freien, aber auch unter Dach in luftigen Räumen. Bei Fellen werden Vorder- und Hinterfüße und Köpfe häufig durch kleine Hölzer ausgespannt.

So einfach der Vorgang des Trocknens ist, so wichtig ist die Befolgung gewisser Vorsichtsmaßregeln; der Schaden, der jährlich durch unsachgemäßes Trocknen entsteht, ist ganz ungeheuer. Es handelt sich hauptsächlich um die folgenden Bedingungen:

1. Die Haut soll von Schmutz und Blut befreit sein. 2. Das Trocknen soll im Schatten und bei nicht zu hoher Temperatur erfolgen. 3. Das Trocknen soll rasch genug erfolgen, um Fäulnis vor Eintreten des hinreichenden Wasserverlustes zu vermeiden, und genügend gleichmäßig, um zu verhindern, daß die Außenschichten getrocknet sind, ehe die Mittelschicht ihr Wasser abgegeben hat.

Zu 1. Anhaftender Schmutz und Blut verlangsamen das Trocknen und bilden einen Fäulnisherd. Das Auftreten „angestunkener“ Flecken ist häufig hierauf zurückzuführen.

Zu 2. Beim Trocknen wird das Kollagen insoweit verändert, als bei zunehmender Wasserabgabe Weich- und Quellbarkeit verringert oder verzögert werden können. Bei tropischer Sonnenglut kann das Kollagen auch irreversibel verändert werden.

Eitner zeigte durch einige vergleichende Versuche den Einfluß der Trocknungstemperatur auf den Vorgang des Weichens der getrockneten Haut. Bei



15° C im luftverdünnten Raum getrocknete Hautstücke ließen sich leicht mit Wasser ohne mechanische Hilfsmittel erweichen. Bei 35°C im Trockenschrank getrocknete Hautstücke brauchten zur vollständigen Erweichung mehrere Tage bei zweimaligem „Strecken“. Bei 60° C im Trockenschrank getrocknete Hautstücke konnten überhaupt nicht hinreichend erweicht werden.

Zu 3. Das Trocknen in tropischer Sonnenhitze hat auch den Nachteil, daß die Außenschichten trocken werden können, ehe die Mittelschicht ihre Feuchtigkeit abgegeben hat. Es kann dann durch Heißwerden dieser feuchten Mittelschicht Verleimung im Innern der Haut eintreten, oder es kann während der späteren Lagerzeit Fäulnis in der Mittelschicht einsetzen und diese zerstören. In beiden Fällen ist die Haut stark entwertet worden.

Aber auch geringfügigere Fehler beim Trocknen machen sich in der Wasserwerkstätte geltend. Allzu scharf getrocknete Häute und Felle lassen sich nicht nur schlecht weichen, sondern gehen auch im Äscher nicht richtig auf; sie verhalten sich beim Beizen anders, als z. B. gesalzene Häute. Der Wassergehalt von Blößen aus getrockneten Häuten ist etwas geringer, als der von Blößen aus frischen oder gesalzenen Häuten. Je schärfer die Trocknung, desto ungenügender ist die in der Wasserwerkstätte erfolgende Wasseraufnahme. Damit hängt dann auch der geringere Wert des fertigen Leders zusammen. In besonders argen Fällen ist das Leder dünn und der Narben brüchig. Der in der Wasserwerkstätte abfallende Anteil ist bei getrockneten Häuten für die Gelatinebereitung weniger geeignet, als bei gesalzenen Häuten.

Wenn das Trocknen in wünschenswerter Weise ausgeführt würde, so wären die getrockneten Häute und Felle geschätzter und höher bewertet, als sie es wegen der vorwiegend unsachgemäßen Art des Trocknens tatsächlich sind. Trockene Häute sind dementsprechend im Handel billiger, als gesalzene. Ihre Lagerungsmöglichkeiten sind aber bequemer und sicherer, als die der gesalzenen Häute. Eine stärkere Beschädigung ordnungsmäßig getrockneter Häute kann eigentlich nur dadurch eintreten, daß die Häute nachträglich naß werden (Havarie), oder daß sie durch Insekten oder Ratten angefressen werden.

Die Gefahr der Milzbrandinfektion (s. S. 63) wird durch Trocknen nicht beseitigt, da die Milzbrandbazillen in Sporenform verwandelt werden und bei Zutritt von Wasser und günstigen Lebensbedingungen, also z. B. beim Einweichen der Häute, wieder in die vegetative Form sich zurückverwandeln. Milzbrandsporen kommen erfahrungsgemäß nur an getrockneten Häuten vor. In jenen Ausnahmefällen, wo auch gesalzene Häute milzbrandverseucht waren, handelte es sich um Infektion durch benachbarte trockene Häute.

### Das Salzen.

Eine große Menge von Häuten und Fellen wird durch Salzen konserviert. Wenn richtig ausgeführt, ist diese Art der Konservierung dem Trocknen vorzuziehen. Die Wirkung des Salzes ist in erster Linie eine entwässernde, in zweiter Linie eine mäßig sterilisierende. Durch die Entwässerung wird die Beständigkeit gegen Fäulnis verursacht. Die sterilisierende Wirkung ist nur gering, denn das Kochsalz wirkt nicht bakterientötend, sondern nur entwicklungshemmend. Aber dies gilt nicht für alle Bakterien, denn viele Bakterienarten gedeihen recht

gut in verdünnten Kochsalzlösungen und manche, die sogenannten halophilen Bakterien, sogar in konzentrierteren Kochsalzlösungen.

Langjährige Erfahrungen und planmäßige Versuche in kleinerem und größerem Maßstabe haben gezeigt, daß die Haut nach der Schlachtung des Tieres Veränderungen („post mortem-Veränderungen“) erleidet, die sich in verringerter Quellungsfähigkeit, in verlangsamtem Eindringen von Kochsalz (bei der Salzkonservierung) und vor allem in einer Neigung zur Fäulnis und in Schädigungen durch autolytische Vorgänge äußern. Die gründlichen Arbeiten von G. D. McLaughlin und Mitarbeitern<sup>1)</sup> haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

Die Schädigung der Rohhaut erfolgt durch proteolytische Bakterien; die Wirksamkeit dieser, teils aeroben, teils anaeroben Bakterien wird durch schwach alkalische Reaktion begünstigt, durch schwach saure Reaktion gehemmt. Durchleiten von Luft begünstigt die aeroben Bakterien und erhöht — besonders bei schwach alkalischer Reaktion — stark die Hautschädigung. Durch Blut und Schmutz wird nicht nur die Tätigkeit der proteolytischen Bakterien erhöht, sondern auch das Eindringen des zur Konservierung verwendeten Salzes verzögert. Wenn man die gewaschene Rohhaut erst mit einer gesättigten Salzlösung behandelt und dann erst mit festem Salz bestreut, so erhält man eine viel gleichmäßigere Kochsalzverteilung in der Haut und eine viel zuverlässigere Konservierung, als bei bloßem Bestreuen mit Salz. Für die konservierende Wirkung einer Salzlösung kommt nicht nur die Salzkonzentration, sondern auch die Salzlagenmenge in Betracht. Bei dem Verhältnis Hautgewicht zu Salzlagenmenge wie 1 : 8 ist die konservierende (bakterienhemmende) Wirkung wesentlich größer als bei dem Verhältnis 1 : 2. Auch dies spricht gegen die alleinige Konservierung mit festem Salz. Wiederholte Verwendung des Salzes und der Salzlake verursacht starke Bakterienvermehrung. Abb. 25<sup>2)</sup> zeigt deutlich, wie das Bakterienwachstum von der Gegenwart von Blut, dem Verhältnis von Salzlake zu Hautgewicht, der wiederholten Salzlagenbenutzung, der dem festen Salzen vorausgehenden Salzlagenbehandlung beeinflusst wird.

Während J. A. Wilson<sup>3)</sup> den post mortem-Vorgängen, soweit sie bei der üblichen Kochsalzkonservierung unvermeidlich sind, keinen beachtenswerten Einfluß auf die Eigenschaften des fertigen Leders beimißt, stimmt Dorothy Jordan Lloyd<sup>4)</sup> mit McLaughlin bezüglich der Wichtigkeit dieser post mortem-Vorgänge überein; sie findet, daß dabei zuerst die Schweißdrüsen angegriffen werden, was sich in einem Zerfall der epidermalen Auskleidung der Schweißdrüsen äußert. Sind diese Drüsen unversehrt, so ist dies ein Zeichen, daß noch keinerlei Veränderungen in der Haut stattgefunden haben. Dann folgt der Zerfall der übrigen Zellen und dann die Aufspaltung der Fasern in Fibrillen. Nur konzentrierte Kochsalzlösungen oder festes Kochsalz können, wie D. Jordan Lloyd<sup>5)</sup> zeigte, die

<sup>1)</sup> J. A. L. C. A. **17**, 376 (1922), **17**, 399 (1922); **18**, 233, (1923).

<sup>2)</sup> Entnommen aus einer Arbeit von G. D. McLaughlin und G. E. Rockwell. J. A. L. C. A. **18**, 233, (1923), Coll. 1923, 405.

<sup>3)</sup> J. A. Wilson, Die moderne Chemie in der Lederfabrikation, 1. Aufl. Deutsche Bearbeitung von H. Löwe, (Leipzig 1925), S. 150.

<sup>4)</sup> 7. Jahresbericht der British Leather Manufacturers Research Assoc. **77**, 1927; Coll. 1929, 164.

<sup>5)</sup> Coll. 1930, 270.

post mortem-Vorgänge zum Stillstand bringen; 30%ige Salzlake wirkt wesentlich besser als 25%ige; 10—15%ige Salzlösungen fördern sogar den Zerstörungsprozeß. Ein Rückgängigmachen der post mortem-Veränderungen ist natürlich ausgeschlossen.

Was die Beschaffenheit des Salzes betrifft, so handelt es sich hauptsächlich darum, daß das Salz frei ist von Gips und Eisenverbindungen, daß zu seiner Vergällung (Denaturierung) nicht ungeeignete Stoffe verwendet wurden, und daß es nicht vorher schon zum Salzen von Häuten benutzt war.

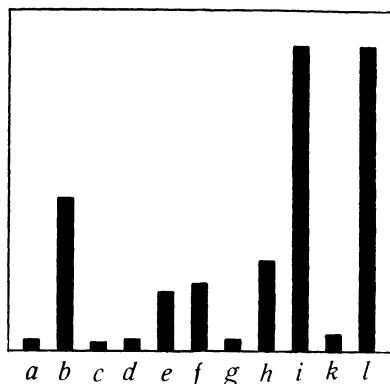


Abb. 25. Bakterienwachstum.

- a) ohne Blut; b) mit 15% Blut;  
 c) Haut: Salzlake 1:8; d) Haut: Salzlake 1:4; e) Haut: Salzlake 1:3; f) Haut: Salzlake 1:2;  
 g) wiederholte Benutzung der Salzlake nach 24 Stunden; h) wiederholte Benutzung der Salzlake nach 48 Stunden;  
 i) wiederholte Benutzung der Salzlake nach 72 Stunden;  
 k) vor Salzlakenbehandlung gewaschen; l) vor Salzlakenbehandlung nicht gewaschen.

Eine eingehende vergleichende Untersuchung von benütztem und frischem Salz<sup>1)</sup> zeigte, daß ersteres sehr viel mehr (9—200 Millionen) Bakterien pro Pfund Salz enthielt, als letzteres (10000—100000). Beim längeren Stehen des benützten Salzes nimmt die Bakterienzahl wieder stark ab. Die Widerstandsfähigkeit der in gebrauchtem Salz enthaltenen Bakterien (gegen Kochsalz) ist wesentlich größer, als der in frischem Salz enthaltenen. Bakterienmischkulturen aus gebrauchtem Salz vertragen 14—20%ige Salzlösungen, Bakterienmischkulturen aus frischem Salz nur 4—12%ige Salzlösungen. (Die Bakterien aus frischer Rindshaut vertragen 12—16%ige Salzlösungen). Mischkulturen sind beständiger als einzelne Arten. Dies gilt für das Wachstum der Bakterien. Was ihre proteolytische Aktivität, also ihre schädigende Wirksamkeit betrifft, so wird diese durch Gegenwart von Kochsalz stark vermindert. Verflüssigung des Nährbodens wird schon durch Salzkonzentrationen verhindert, die nicht ausreichen, um das Wachstum zu hemmen. Es wird also durch Kochsalz entweder die Enzymbildung gehemmt oder der Wirkungsgrad der Enzyme verringert. Die Bakterien aus gebrauchtem Salz behalten ihre proteolytische Wirksamkeit noch bei höheren Salzkonzentrationen, als die Bakterien aus frischem Salz. Besonders in den ersten Stunden ist der

<sup>1)</sup> G. D. McLaughlin, J. H. Blank u. G. E. Rockwell, J. A. L. C. A. **23**, 300, (1928); Coll. 1928, 509.

Unterschied in der Wirksamkeit des gebrauchten und des ungebrauchten Salzes groß.

Außer den obigen Erfahrungen sind noch die folgenden Forderungen zu beachten:

Die Haut muß vor dem Salzen von Schmutz und Blut befreit sein; dies geschieht zum Teil schon durch Waschen der Tiere vor der Schlachtung, zum Teil durch scharfes Abspritzen der abgezogenen Haut. Die Haut muß bald nach dem Erkalten, besonders rasch im Sommer, stets aber am Tage des Abziehens, gesalzen werden, damit die post mortem-Vorgänge nicht zu weit fortgeschritten sind oder gar Fäulnis schon eingesetzt hat, ehe das Salz hemmend einwirken konnte. Es ist zweckmäßig, die gewaschene Haut zuerst zwölf Stunden in eine 30%ige Kochsalzlösung einzuhängen, ehe sie mit trockenem Salz bestreut wird.

Die gewaschenen und mit Salzlake vorbehandelten Häute werden auf einem leicht gewölbten und geneigten Gestell mit der Fleischseite nach oben flach ausgebreitet, mit 20—25% Salz (% vom Hautgewicht) sorgfältig gesalzen und in Stapeln von 100—150 Häuten vier bis sechs Tage liegen gelassen, um der sich bildenden Salzlake Zeit zum Abfließen zu geben. Das Salzen und Aufbewahren der gesalzenen Häute soll in kühlen Räumen geschehen. Für längeren (überseeischen) Transport bestimmte Häute sollen ein zweites Mal gesalzen werden. Der Gewichtsverlust bei der ersten Salzung beträgt bei Rindshäuten 7—10%, bei Kalbfellen 8—12%, bei der zweiten Salzung 3—4%.

Als Vergällungsmittel für das Salz kommen die folgenden Stoffe in Betracht: entwässertes Glaubersalz, Petroleum, Alaun, Soda, Borax, Bichromat, Kresole, Zinkchlorid, Pikrinsäure.

Entwässertes Glaubersalz wurde von Eitner als Vergällungsmittel und auch als Konservierungsmittel (anstatt Kochsalz) vorgeschlagen (1880). Als Vorteil gegenüber dem Kochsalz wurde angegeben, daß bei der Konservierung kein Gewichtsverlust stattfindet, da das Hautwasser als Kristallwasser ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) im Glaubersalz bleibt, während das Kochsalz mit einem Teil des Hautwassers, in dem es sich gelöst hat, abfließt; ferner, daß Glaubersalz stärker antiseptisch wirkt als Kochsalz, und daß man mit der Hälfte der Glaubersalzmenge (10—15% statt 20—30% Kochsalz) auskommt, so daß der Preisunterschied ausgeglichen wird. Die bakteriziden Eigenschaften von Natriumsulfat konnten von G. D. McLaughlin und J. Highberger<sup>1)</sup> nicht bestätigt werden; es zeigte sich sogar, daß käufliches Natriumsulfat doppelt soviel Bakterien (und darunter reichlich proteolytische Bakterien) enthält wie Kochsalz. Als weiterer Nachteil ist der Gehalt des ungereinigten Natriumsulfats an Natriumbisulfat und Salpetersäure anzuführen (sofern es sich um ein Abfallprodukt der Salpetersäuregewinnung handelt). Ferner ist auch die Wärmeentwicklung bei der Wasseraufnahme unerwünscht. Villon hat sich dem Vorschlage Eitners, insoweit es sich um die Vergällung mit Kochsalz handelt, angeschlossen; er empfiehlt 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder 10% Glaubersalz (vom Kochsalzgewicht). In der Praxis hat sich dies — wenigstens in Deutschland — nicht eingeführt. In Italien aber scheint es nach einem Berichte von Baldracco vom 31. 7. 1910 Eingang gefunden zu haben. Zu bedenken

<sup>1)</sup> J. A. L. C. A. **21**, 280, (1926); Coll. 1926, 329.

wäre noch, daß ungenügend ausgewaschenes Glaubersalz mit kalkhaltigen Äscherbrühen Gips bildet.

Petroleum wird noch manchmal als Vergällungsmittel verwendet, ist aber nicht zu empfehlen, da es die Wasseranziehung des Kochsalzes herabsetzt und da bei ungenügender Verteilung des Petroleums Fettflecken entstehen können. Man pflegte dem Kochsalz  $\frac{1}{4}\%$  Petroleum zuzusetzen.

Alaun wurde in früheren Zeiten vielfach zum Denaturieren verwendet und wird vielleicht auch heute noch gelegentlich gebraucht. Alaun ist aber hierzu gänzlich ungeeignet, da er die Haut angerbt und beim Wässern nicht vollständig entfernt wird, und da die angerbten Stellen sich schlecht weichen und besonders schlecht äschern und beizen lassen. Aus dem gleichen Grunde ist Aluminiumsulfat und Chromsalz zum Denaturieren von Kochsalz ungeeignet, sofern das Kochsalz zum Konservieren von Rohhäuten dienen soll. Kochsalz, das zur Glacégerbung oder Chromgerbung verwendet werden soll, kann aber vorteilhaft mit Alaun vergällt werden. Schon Colbert hatte 1673 angeordnet, daß das beim Stockfischfang gebrauchte Salz dem Fleischer zum Salzen der Häute übergeben werde, und daß es für das Salzen der Häute mit Asche, für den Gebrauch der ungarischen Weißgerber mit Alaun denaturiert werde<sup>1)</sup>.

Soda ist nach den neueren Erfahrungen zum Denaturieren von Salz besonders geeignet, und zwar soll man nicht weniger als 3—5% kalzinierte Soda zusetzen. Vergleichende Versuche, bei denen Kalbfelle mit Kochsalz + 4% Soda und mit Kochsalz allein konserviert wurden, ergaben beim ersteren Versuch vollständig salzfleckenfreie Felle, beim letzteren Versuch 8% Felle mit Salzflecken (Bierling). Paeßler, Becker, Kohnstein u. a. haben durch zahlreiche Versuche bestätigt, daß sachgemäß mit Kochsalz und Soda konservierte Felle keine Salzflecken geben. Nur G. Abt hat weniger günstige Erfahrungen veröffentlicht. Der Tanners Council der U. S. A. hat im Oktober 1921 ebenfalls Salz mit 5% kalzinierter Soda zum Salzen von Rohhäuten empfohlen. Von anderer Seite wird dem entgegengehalten, daß größere Sodamengen die Hautfaser weich machen, während kleinere Zusätze einen günstigen Nährboden für Bakterien schaffen.

Die Überlegenheit von Soda über Petroleum und von Siedesalz über Steinsalz ergibt sich aus folgender Zusammenstellung, die Paeßler über Versuche mitteilt, die an der Deutschen Versuchsanstalt und bei der Firma Carl Freudenberg angestellt wurden.

		Petroleum- Steinsalz	Soda- Steinsalz	Petroleum- Siedesalz	Soda- Siedesalz
Zahl der Felle		107	117	118	117
ohne Salzflecken	{ Zahl	56	99	98	108
	{ %	52,3	84,6	88,3	92,3
m. Spuren v. Salzflecken	{ Zahl	26	8	10	9
	{ %	24,3	6,8	9,0	7,7
mit leichten Salzflecken	{ Zahl	14	9	2	—
	{ %	13,1	7,7	1,8	—
mit starken Salzflecken	{ Zahl	11	1	1	—
	{ %	10,3	0,8	0,9	—

<sup>1)</sup> De la Lande, Die Lohgerberkunst, 1766, S. 325, s. a. Georg Ebert, Die Entwicklung der Weißgerberei, (Leipzig 1913), S. 44.

In Übereinstimmung damit steht die Erfahrung, die mit Fellen gemacht wurde, die aus Schlachthäusern stammen, die mit Sodasalz konservieren (Naumburg) und aus Schlachthäusern, die mit Petroleumsalz arbeiten (Apolda, Jena).

	Naumburg %	Apolda %	Jena %
ohne Salzflecken	88	33	24
mit Spuren von Salzflecken	6	41	22
mit leichten Salzflecken	6	17	36
mit starken Salzflecken	—	9	18

In weiterer Übereinstimmung hiermit hatte die Firma H. Bierling bei mit Petroleumsalz konservierten Kalbfellen nach 28tägiger Lagerung 8% Salzflecken nachgewiesen, während eine gleichzeitig mit Sodasalz konservierte Partie nach 46tägiger Lagerung keine Salzflecken aufwies.

Eine bakterienhemmende Wirkung ist nur bei genügendem Sodazusatz ( $> 3\%$  vom Salzgewicht) zu erwarten, denn Versuche, welche den  $p_H$ -Einfluß auf das Wachstum verschiedener Mikroorganismen betreffen, haben gezeigt, daß gerade die zu farbigen Salzflecken Anlaß gebenden Bakterien *Sarcina auriantica* und *Micrococcus roseus* bei  $p_H = 9$  besonders lebhaft gedeihen<sup>1)</sup>. Bei  $p_H = 11$  findet deutliche Hemmung des Wachstums statt. Für die Entwicklung der ebenfalls salzfleckenbildenden Bakterien *Micrococcus pyogenes* und *Sarcina alba* konnte gezeigt werden, daß sodahaltiges Salz wesentlich hemmender wirkt, als sodafreies Salz. M. Bergmann<sup>2)</sup> hat angeregt, der Salzlake, mit der die Rohhaut vor dem Bestreuen mit festem Salz behandelt werden soll, soviel Soda zuzusetzen, daß die entstehende Alkalität zur Hemmung des Bakterienwachstums ausreicht, was bei  $p_H = 11$  der Fall sein dürfte.

D. Jordan Lloyd<sup>3)</sup> empfiehlt für das Salzen von Unterlederhäuten eine saure Konservierung von Kochsalz mit Natriumbisulfat oder Natriumbisulfit. Sodazusatz bewirkt nach den mikroskopischen Befunden dieser Forscherin eine Verwirrung des Fasernetzwerkes und ein Verfilzen der Fasern, die für Unterleder nicht erwünscht sein kann. Auch ist — nach McLaughlin — in alkalischer Lösung eine Verlangsamung des Eindringens des Salzes in die Haut zu erwarten. Eine saure Konservierung mit Kochsalz wurde auch bei der Hamburger Tagung des I.V.L.I.C. (1928) von den Herren O. Röhm und J. Starling empfohlen und hierfür ebenfalls Natriumbisulfit oder Natriumbisulfat vorgeschlagen, um einen für Bakterienwachstum ungünstigen  $p_H$ -Bereich zu schaffen<sup>4)</sup>.

Auch Borax (2—4%) wurde zum Denaturieren von Kochsalz vorgeschlagen, ist aber schon wegen des Preises abzulehnen<sup>5)</sup>.

Kleine Bichromatmengen werden in Italien als Denaturierungszusatz verwendet, wie die folgende staatlich vorgeschriebene Vergällungsmischung zeigt: 0,017%  $K_2Cr_2O_7$ , 10%  $Na_2SO_4$  und 1%  $C_{10}H_8$  (Naphthalin).

1) F. Stather u. E. Liebscher, Coll. 1929, 437.

2) M. Bergmann, Coll. 1930, 255.

3) Coll. 1930, 270.

4) Coll. 1928, 598.

5) Siehe H. L. Harris, J.A.L.C.A. 12, 529 (1917); Coll. 1918, 123.

Auch rohe Karbolsäure wurde empfohlen; es besteht aber die Gefahr, daß ölige Tropfen der Kresole die Haut angerben und diese Stellen gegen die spätere Behandlung in der Wasserwerkstätte und in der Gerberei untauglich machen. Man kann allerdings diesen Übelstand vermeiden, wenn man nach einem Vorschlage Eitners die Karbolsäure in Glycerin löst und dann mit Wasser zu einer feinteiligen Emulsion verdünnt.

Zinkchlorid wurde in Nordamerika in ausgedehntem Maße verwendet. Carl Schmidt in Detroit (Michigan) empfiehlt zum zweiten Salzen das Salz mit einer 10%igen  $ZnCl_2$ -Lösung zu befeuchten. Felle, welche Haarlockerung zeigen, sollen vor dem Salzen in eine schwache (0,01—0,02%ige)  $ZnCl_2$ -Lösung getaucht und dann erst mit Salz, das mit Chlorzink befeuchtet wurde, gesalzen werden.

Auf Grund der Beobachtung, daß die Entwicklung halophiler Bakterien durch geringe Mengen von Bleichlorid oder Cadmiumchlorid gehemmt wird, empfiehlt die Salt Union Ltd.<sup>1)</sup> einen Zusatz von 0,2%  $PbCl_2$  oder von 0,02%  $CdCl_2$  zum Kochsalz zwecks Verhinderung von Salzflecken. Man setzt das Blei- bzw. Cadmiumsalz der Kochsalzlösung beim Verdampfen zu und erhält Salzkristalle, die das zugesetzte Salz in gleichmäßiger Verteilung enthalten.

Erwähnt sei noch, daß während des Krieges C. Schiffkorn<sup>2)</sup> empfahl, das Kochsalz mit 5% alter, sulfidhaltiger Äscherbrühe zu denaturieren.

Eine Kombination von Salzen und Trocknen findet Anwendung bei den sogenannten trockengesalzenen Häuten des Handels; zu diesen gehören Häute aus Afrika, Südamerika und Japan. Solche Häute können in verschiedener Weise vorbehandelt sein, z. B. erst angetrocknet, dann gesalzen, dann fertig getrocknet; oder erst gesalzen, dann getrocknet. In Japan z. B. werden Kuhhäute mit fünf Pfund Salz pro Haut bestreut, dann angetrocknet, dann nachgesalzen und schließlich fertig getrocknet.

Konservieren durch Ausfrieren der Häute ist im nördlichen Rußland üblich. Die gefrorenen Häute werden auf weite Entfernungen versandt und sollen, wie M. Luxemburg<sup>3)</sup> mitteilt, zur Vermeidung von Beschädigungen nur langsam aufgetaut werden. Nach J. Lokschin<sup>4)</sup> hat es sich bewährt, das Auftauen mit kaltem fließenden Wasser zu bewirken, und die aufgetauten Häute dann zu salzen und aufzustapeln.

## Andere Konservierungsverfahren.

### 1. Das Pickeln.

Dieses besteht in der Behandlung der Häute mit Säure und Salz. Man unterscheidet den Einbadpickel, wo Säure und Salz in gemeinsamem Bade zur Wirkung gelangen und den Zweibadpickel, bei dem die Häute zuerst mit einer Säure-Salzmischung (z. B. 1%  $H_2SO_4$  + 10%  $NaCl$ ) behandelt und dann in eine gesättigte Kochsalzlösung gebracht werden.

<sup>1)</sup> D.R.P. 475, 897; Coll. 1929, 456.

<sup>2)</sup> Der Gerber 41, 279 (1915); Coll. 1916, 36.

<sup>3)</sup> Westnik (1929) 116; Coll. 1930, 403.

<sup>4)</sup> Coll. 1926, 548.

a) Pickeln mit Ameisensäure und Kochsalz. Seymour-Jones<sup>1)</sup> hat Felle mit  $\frac{1}{4}\%$ iger Ameisensäure behandelt, dann in gesättigte Kochsalzlösung gebracht, gebündelt, und von England nach Südamerika (den Amazonenstrom aufwärts) und zurückschaffen lassen. Die Felle waren so frisch wie vor der Einschiffung. Als Vorteil der Ameisensäure (gegenüber Mineralsäuren) wird die Vermeidung von Schimmelbildung und die leichtere Auswaschbarkeit angegeben.

b) Pickeln mit Ameisensäure, Sublimat und Kochsalz. Später hat Seymour-Jones<sup>2)</sup> die Konservierung mit Rücksicht auf die Milzbrandgefahr verbessert. Er behandelt die Häute mit  $1\%$ iger Ameisensäure und  $0,02\%$ iger Sublimatlösung 24 Stunden und bringt sie dann eine Stunde in gesättigte Kochsalzlösung. Es wird also pro  $m^3$  Pickelflüssigkeit 10 kg Ameisensäure (90%) und 0,2 kg Sublimat (in heißem Wasser gelöst) angewendet. Bei Fellen wird eine  $\frac{1}{4}\%$ ige Ameisensäurelösung vorgeschlagen, also pro  $m^3$  Wasser 2,5 kg Ameisensäure und 0,2 kg Sublimat. Hierzu sei erwähnt, daß Sublimat ein starkes Gift für Mikroorganismen vorstellt, daß manche Bakterien schon bei Verdünnungen 1 : 300000 getötet werden, während andere weniger empfindlich sind. *Penicillium glaucum* verlangt 1 : 400. Ferner ist zu bemerken, daß starke Sublimatlösungen gerbende Wirkung ausüben und Proteine fällen. G. D. McLaughlin<sup>3)</sup> sagt, daß Quecksilberchlorid nur mit Vorsicht zum Konservieren von Rohhäuten verwendet werden darf; es wird die nachträgliche Quellbarkeit der Haut (durch Alkalien) verringert. So z. B. ergab sich nach einer Vorbehandlung der Haut mit  $n/20$  Sublimat eine Quellung in  $n/20$  NaOH von 8,6%, während die Quellung ohne Vorbehandlung mit Sublimat 20,4% betrug.

c) Schattenfroh und Kohnstein<sup>4)</sup> schlagen zur Konservierung und zur Tötung von Milzbrandsporen vor, die Häute entweder mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur in 2% HCl + 10% NaCl oder sechs Stunden bei 40° C in 1% HCl + 8% NaCl einzutauchen. Letzteres sei gegen Milzbrand das zuverlässigere. Daß starke Mineralsäuren bakterientötend wirken, ist schon lange bekannt. Über ihre Wirkung auf Milzbrandsporen s. S. 65.

## 2. Konservieren mit Formaldehyd.

Formalinlösungen sind zur Häutekonservierung nicht geeignet, weil sie stark gerbend wirken, so daß das Weichen und besonders auch das Schwitzen, Äschern und Beizen erschwert oder verhindert wird. Formaldehyddämpfe wurden von Eitner<sup>5)</sup> in der Weise empfohlen, daß die Häute in Kammern aufgehängt werden, in denen Formaldehyd entwickelt wird. In Südamerika sollen damit erfolgreiche Versuche gemacht worden sein. Eingeführt hat sich dieses Verfahren aber nicht, und es ist auch gar nicht einzusehen, warum hierbei nicht auch eine gerbende Wirkung stattfinden sollte.

<sup>1)</sup> Coll. 1914, 186.

<sup>2)</sup> Coll. 1911, 106.

<sup>3)</sup> J.A.L.C.A. **16**, 295 (1921).

<sup>4)</sup> Coll. 1911, 248 und 297.

<sup>5)</sup> Der Gerber **36**, 238 (1910).



### 3. Konservieren mit Kochsalz und Sublimat.

Yocum<sup>1)</sup> schlug vor, die Häute in eine Kochsalzlösung einzutauchen, die 1 kg Sublimat pro 2500 kg Häute enthält. Durch Kochsalzzusatz soll auch die unliebsame Verbindung des Sublimats mit dem Kollagen und auch eine angebliche Verbindung mit den Hautfetten und mit der Härte des Wassers verhindert werden.

### 4. Konservieren mit Kochsalz und Natriumfluorid.

C. Romana und G. Baldracco<sup>2)</sup> schlugen vor, mit 15% Kochsalz und 1% NaF zu konservieren.

Von weiteren Konservierungsverfahren wurden besonders die folgenden vorgeschlagen: Eintauchen in Lysollösung; Behandeln mit einer Mischung von Thiosulfatlösung und Salzsäure (SO<sub>2</sub>); Behandeln mit einer schwachen Lösung von Senföl in Wasser; Behandeln mit einer Lösung von Naphthalin in Buttersäure (und nachträgliche Verdünnung mit Wasser); Zusätze von Tabakstengelauszügen zu dem Konservierungswasser (in manchen tropischen Gegenden).

In größerem Maßstabe wird das Konservieren durch Belegen der Fleischseite mit erdigen Pasten erreicht, welche eingerieben und mit porösen Steinen oder Ziegeln nachgearbeitet werden. Auch Kieselgur wurde zu diesem Zwecke empfohlen. Dieses Belegen der Fleischseite wird hauptsächlich bei Kipsen und Büffeln in überseeischen Ländern angewendet, ist aber vom Standpunkte des Gerbers wegen Gewichtsvermehrung und wegen des Verbergens natürlicher Hautfehler und Fleischerschnitte unerwünscht.

Im Anschluß an die für Konservierungszwecke verwendeten Antiseptika seien im folgenden noch einige andere Stoffe erwähnt, die im Gerbereibetrieb als sterilisierende oder antiseptische Mittel Verwendung finden oder finden können.

Borsäure ist ein mildes Antiseptikum und wurde als Entkalkungsmittel und zur Vorbehandlung der Blößen vor der Gerbung und besonders auch zur Hemmung der Beizwirkung vorgeschlagen und (besonders in England) verwendet.

Kupfersulfat wurde als Zusatz zum Weichwasser (1 : 5000 d. i. 0,02%ig) vorgeschlagen. Noch kräftiger soll das Tetrammincuprisulfat  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  wirken. Dieses hat den weiteren Vorteil, nicht gerbend zu wirken, leicht auswaschbar und im Weichen und Beizen verwendbar zu sein. O. Röhm schlägt zum Konservieren eine zwölfstündige Behandlung mit einer gesättigten Kochsalzlösung vor, welche  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  1 : 1000 enthält. Zum Weichen soll eine 0,1 bis 0,2%ige Lösung verwendet werden. Das Tetrammincuprisulfat wird aus einem Teil Kupfervitriol, einem Teil Ammoniak und zwei Teilen kalzinierter Soda bereitet. Es ist aber unwahrscheinlich, daß der Tetrammincuprikomplex in so starker Verdünnung (0,1%) beständig ist.

Kaliumquecksilberjodid  $\text{HgJ}_4\text{K}_2$  hat ebenfalls starkes Desinfektionsvermögen und wurde als Zusatz zu Weichbrühen empfohlen.

<sup>1)</sup> J.A.L.C.A. 8, 526, (1913).

<sup>2)</sup> Coll. 1912, 533.

Quecksilberoxycyanid  $\text{HgOHCN}$  hat gegenüber dem Sublimat den Vorteil, daß es weniger giftig und gleich stark bakterizid wirkt wie dieses und daß es Proteine nicht fällt, so daß sich keine Verringerung der Wirkung durch Umhüllung der Bakterien mit Protein-Sublimathäutchen einstellt. Die Firma Lepetit Dollfus und Gansser bringt ein Präparat in den Handel, das sich in gleicher Menge Wasser löst (das gewöhnliche  $\text{HgOHCN}$  ist nur 1—2%ig löslich) und Beachtung verdient.

Eine andere Quecksilberverbindung ist das Mercuriophan, d. i. das Natriumsalz des Oxymercuriorthonitrophenols  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O} \cdot \text{HgOH}$ . Es bildet ein geruchloses, leicht lösliches ziegelrotes Pulver mit 53% Hg und ist wirksamer, aber weniger giftig als Sublimat.

Zum Haltbarmachen von Gerbbrühen (im Laboratoriumsbedarf) wurde empfohlen, einen Tropfen Quecksilber in das Glasgefäß zu bringen.

Schweflige Säure ist zu mild antiseptisch, um für Konservierungszwecke in Betracht zu kommen; aber als Entkalkungs- und gleichzeitig Sterilisierungsmittel, ferner zum Ausschweifeln von Räumen, die mit Schimmelpilzen infiziert sind (Lederlagerräume) ist sie geeignet.

Senfmehl wird von Becker<sup>1)</sup> zum Sterilisieren pflanzlicher Gerbbrühen empfohlen.

Phenol, Kresole und Präparate aus diesen sind wegen ihrer starken keimtötenden Wirkung und ihres verhältnismäßig billigen Preises gerbereitechnisch wichtig. Die rohe Karbolsäure ist der Hauptsache nach ein Gemisch von Ortho- und Parakresol mit wenig Metakresol und wenig Phenol. Die Löslichkeit in Wasser ist nur gering. Eine 0,1%ige Lösung hemmt die Gärung in pflanzlichen Gerbbrühen und verhindert Schimmelbildung auf Leder. Im Kriege wurden österreichische Etappenhäute mit einer 3—4%igen Lösung von Rohkresol bespritzt.

Für Laboratoriumszwecke ist Borophenol (1 Teil Karbolsäure + 2 Teile Borsäure in 100 Teilen Wasser) zum Aufbewahren von Blößen geeignet.

Von Kresolpräparaten sind besonders Kreolin, Kresolin und Lysol in Verwendung. Kreolin ist eine Lösung von Kresolen in Alkali. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine Emulsion. Eine 0,1%ige Lösung wird von Procter zum Waschen gebeizter Felle vorgeschlagen. Für überbeizte Felle empfiehlt Wood eine 0,2%ige Lösung. Eine 4%ige Kreolinlösung, der man noch etwas Kalkmilch zusetzte, wurde im Kriege zum Bespritzen von Häuten, Hörnern und sonstigen Abfällen verwendet. Kresolin ist eine Mischung von Kresolen und Harzseifen. Lysol ist eine Lösung von Kresol in Schmierseife. Lysol wirkt nicht gerbend und dringt durch fette Schichten; es hat ein starkes antiseptisches Vermögen.

Diese und ähnliche Kresolpräparate dienen auch zum Sterilisieren von Weich- und Äschergruben, besonders, wenn sich in heißen Sommerzeiten Fäulnis-

<sup>1)</sup> Coll. 1911, 198.

keime entwickelt haben. Man entleert dann diese Gruben und bürstet die Wände mit einer 1—2%igen Lysollösung, wäscht dann gut mit Wasser nach und bringt die Brühe wieder hinein.

Kresotinsäure ist bei geringer Giftigkeit stark desinfizierend und wurde zum Entkälken und Beizen vorgeschlagen. Das gleiche gilt von den Kresolsulfosäuren.

Birkenteeröl, das für Juchtenleder wichtig ist, hat auch ausgesprochen anti-septische Eigenschaften.

Zum Haltbarmachen von Gerbstofflösungen ist Durchschütteln mit Chloroform und Zusatz einiger Thymolkriställchen zu empfehlen.

Ameisensäure verhindert schon in 0,1%iger Lösung die Schimmelbildung. Ihre Verwendung zum Konservieren, Entkälken, Schwellen und Reinigen des Narbens nimmt zu. Wood schätzt die fäulnishemmende Wirkung der Ameisensäure nicht so hoch ein, wie andere Fachleute, da er in Ameisensäurelösung nach acht Tagen Haarlockerung beobachtete; die Haarlockerung kann aber sehr wohl durch die Säurewirkung ohne jede Fäulnis erfolgt sein.

Natriumhypochlorit wird zum Desinfizieren von Abfallwässern verwendet. Es kommt in den Handel als dicke Flüssigkeit von 28° Bé. mit 6—15% wirksamem Chlor.

Arsenige Säure ist giftig und insektentötend, aber nicht ausgesprochen bakterizid.

Zum Schutz gegen Mottenfraß empfiehlt die I. G. Farben<sup>1)</sup> eine Behandlung von je 100 kg Pelzwerk mit 2% Borfluoridessigsäure in einer Lösung von 1800 T. Benzin und 200 T. Butylalkohol.

Eine Lösung gleicher Teile Resorzin und Zinksulfat wird von E. Bohon und E. und P. Mailliard zum Konservieren von Fellen verwendet<sup>2)</sup>.

Seuchenverdächtige Häute sollen nach einer Patentanmeldung der Winthrop Chem. Co. mit einem Gemisch von Toluolsulfonamid und Chlorkalk desinfiziert werden<sup>3)</sup>.

#### 4. Kapitel.

### Fehler der Rohhaut.

Die Fehler der Rohhäute sind sehr verschiedener Art; sie sind teils leicht, teils schwer oder gar nicht erkennbar, sie stammen von natürlichen Verhältnissen des noch lebenden Tieres oder von Vorgängen, die erst nach dem Abziehen der Haut eingesetzt haben, und sie bilden in ihrer Gesamtheit eine Entwertung des Rohstoffes der Lederindustrie, die ganz gewaltigen Summen entspricht. Es ist daher von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung, die Fehler der Rohhaut auf ein unvermeidliches Mindestmaß zu bringen.

Vorausgeschickt sei, daß die Häute gefallener Tiere minderwertig sind, da sie von alten und zumeist kranken Tieren stammen. Man nennt solche Häute

<sup>1)</sup> D.R.P. 490221, Coll. 1930, 402.

<sup>2)</sup> Fr.P. 612583, Coll. 1928, 374.

<sup>3)</sup> Am.P. 1596471, Coll. 1928, 127.

Abdeckerhäute oder gefallene Häute; sie geben nur minderes Leder und sind im grünen Zustande an den blauen blutgefüllten Blutgefäßen der Fleischseite zu erkennen.

Von den eigentlichen Rohhautfehlern sind die wichtigsten:

### 1. Äußere Beschädigungen,

die sich das noch lebende Tier selbst zugezogen hat oder die ihm durch den Menschen zugefügt wurden; z. B. Schrammen, Dornenrisse, Verletzungen durch Hornstöße anderer Tiere, Stacheldrahtverletzungen, Beschädigungen durch Reiben an Bäumen oder im Stall, vernarbte Wunden aller Art. Stacheldrahtverletzungen und Verletzungen durch Hornstöße sind nach den Schilderungen der argentinischen Verhältnisse verständlich. Nicht nur die einzelnen Güter, sondern auch die Unterherden und die weiteren Unterabteilungen in Kühe und Zuchtstiere, Mastochsen, Jungvieh und Kälber sind durch Stacheldraht eingezäunt. Stacheldraht umgibt auch die wenigen Schattenbäume und folgt den eingezäunten Arbeitswegen zur Bahn und zum Schlachthof. Hornstöße ergeben sich bei dem Zusammentreiben der Tiere auf engem Raum (in den Corales, wo die Tiere zum Schlachten oder Brennen ausgesucht werden) und bei der Verladung in Eisenbahnzüge oder Schiffe. Ferner sind Verletzungen durch den Antreibstachel zu nennen, die besonders in Spanien und Südfrankreich häufig sind; ferner Peitschenschrammen und Narben von Stockhieben. Dann — ganz besonders — die Brandzeichen der Wildhäute. Die barbarische Sitte, das Eigentumsrecht der Viehbesitzer durch Brandzeichen zu schützen, ist trotz vielfacher Vorschläge und obwohl die Haut an besonders wertvoller Stelle beschädigt wird, noch nicht beseitigt worden. Bei Besitzwechsel wird das erste Brandzeichen durch Überbrennen ungültig gemacht und das neue Besitzerzeichen daneben aufgebrannt. Solche Häute mit mehr als einem Brandzeichen gelten als entsprechend entwertet. In Neuseeland hat man die Unsitte der Brandzeichen verlassen und bezeichnet die Tiere mit unabwaschbarer Farbe.

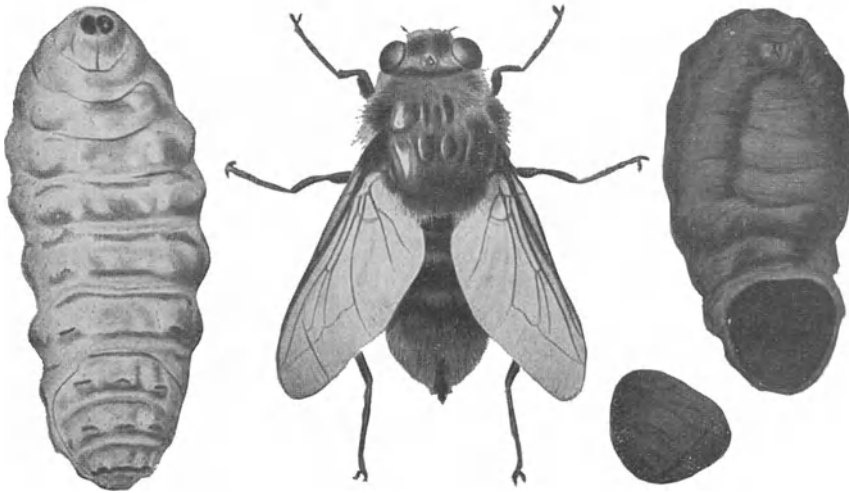
Bei Schaffellen ist die Verwendung von Teer- und Farbzeichen bereits üblich; hierdurch leidet aber die Wolle; es wurde vorgeschlagen, die Schaffelle auf dem Kopf zu zeichnen; auch hat man in Australien und Argentinien diese Zeichen durch Marken ersetzt, die an Ohrringen getragen werden. Ohrenmarken erhält auch ein kleiner Teil der argentinischen Rinder, aber nur die wertvollsten Rassetiere.

### 2. Beschädigungen durch Insekten.

#### a) Offene und vernarbte Engerlingslöcher.

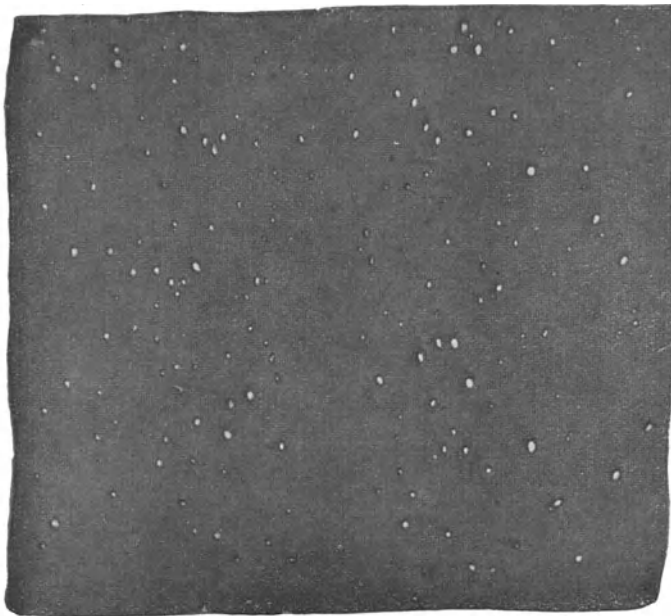
Diese werden verursacht durch die Dasselfliege, *hypoderma bovis*, ein zweiflügliges Insekt, ähnlich einer Hummel, von ca. 1—1 ½ cm Länge. Das Weibchen enthält im Mittel 550 Eier, die es unter Umständen auf ein und demselben Tiere absetzen kann. Aus den Eiern, die zwischen die Haare gelegt werden, entwickeln sich die Larven, die man gewöhnlich mit dem Namen Engerlinge bezeichnet (s. Tafel I, Abb. 26). Es gibt mehrere Arten von Dasselfliegen; für mitteleuropäische Klimate kommen nur in Betracht: *hypoderma bovis* und *hypoderma lineatum*. Statt Dasselfliege sagt der Landwirt auch Ochsenbremse, Rinderbremse, Bies-

Die Dasselfliege.



Larve  
2—3 mal vergr.  
Fliege  
3—4 mal vergr.  
Puppenhülle  
2—3 mal vergr.  
Die Larve ist von der Unterseite abgebildet, oben sind die Stigmenplatten sichtbar. Unter der Puppenhülle befindet sich der abgesprengte Deckel.

Lederstück mit Engerlingslöchern.



Die ganze Haut wies über 500 Löcher auf.  
Abb. 26.

fliege und ähnlich. *Hypoderma bovis* ist die häufigere Art; sie macht ca. drei Viertel der deutschen Dasselfliege aus; sie ist größer als die *hypoderma lineatum*, auch die Larven sind größer und plumper und, wenn reif, grünlich braun. Die Larven von *hypoderma lineatum* sind kleiner und schlanker und im reifen Zustande graubraun. (Beide Hypodermaarten können auf demselben Rinde vorkommen.) In den nordischen Ländern gibt es noch eine andere Hypodermaart.

Die weibliche Dasselfliege hat eine Legeröhre, mit Hilfe welcher sie Eier an die Haare des Rindes ablegt. Die *hypoderma bovis* legt an ein Rinderhaar nur ein Ei, die *hypoderma lineatum* legt die Eier serienweise ab.

Die Eier haften mit einem Fortsatz fest an den Haaren; sie kleben auch mit einem klebrigen Saft daran; innerhalb weniger Tage entwickeln sich in den Eiern die Larven. Dann platzt das Ei, und die Larve zwingt sich langsam durch den klaffenden Spalt ins Freie (dies dauert etwa 2—5 Stunden).

Es fragt sich nun, wie diese Larven in das Unterhautzellgewebe kommen, wo sie wachsen, sich entwickeln, Beulen verursachen usw. Die älteste Ansicht ging dahin, daß die Dasselfliege in die Haut des Rindes einsticht und die Eier in diese Einstichöffnung legt. Diese Ansicht mußte aufgegeben werden, weil die Legeröhre der Dasselfliege gar nicht imstande ist, in die Haut einzudringen, und weil auch das Ei dazu nicht veranlagt ist. Nach einer neueren, von der Amerikanerin Miß Ormerod zuerst vertretenen Auffassung, schleckt das Rind die Dassellarve vor oder nach deren Auskriechen aus den Eiern, wobei angenommen wird, daß die Eier vorwiegend an den Füßen abgelegt werden. Die Larven gelangen so ins Maul und in den Schlund des Rindes, wo sie sich entwickeln und langsam durch das Bindegewebe bis zum Unterhautzellgewebe des Rückens vordringen. Dort erst bleiben sie ruhig sitzen und machen die weitere Entwicklung zum Insekt durch, das seinen Weg durch die Haut nimmt. Diese Auffassung blieb nicht unwidersprochen. Fütterungsversuche mit Larven haben nicht zur Bildung von Engerlingslöchern in der Haut geführt. Auch werden die meisten Eier nicht an den Füßen, sondern am Bauche des Tieres abgelegt, wohin die Zunge des Rindes nicht reicht. Es kann jedenfalls als sicher bezeichnet werden, daß die Entwicklung der Engerlinge nicht ausschließlich auf dem Wege durch den Schlund des Rindes erfolgt, denn es wurde gezeigt, daß die junge Larve sehr wohl imstande ist, sich von außen in die Haut des Rindes einen Weg zu bahnen; der bekannte Fachmann H. Gläser konnte beobachten, wie ihm eine Dassellarve durch die Hose in den Oberschenkel kroch, um nach einigen Wochen im Gaumen wieder zum Vorschein zu kommen. Nach Fritsche kommen beide Entwicklungsarten in Betracht.

Die Eierablage erfolgt in der Schwärmzeit der Dasselfliege; das ist für *hypoderma bovis* hauptsächlich der Monat Juli, für *hypoderma lineatum* hauptsächlich der Monat Juni.

Die Entwicklungszeit bis zum Reifwerden der Larven dauert bis zum nächsten Frühjahr. Vom Februar an zeigen sich am Rücken die Dasselbeulen. Manche dieser Larven sind schon im März und April reif, andere werden es erst im Juli und August, wieder andere noch später. Dies hängt u. a. von der Ernährung der Rinder ab. Je reichlicher die winterliche Stallfütterung, desto rascher die Entwicklung der Larven. Dieses ungleichzeitige Reifwerden erschwert auch die

Bekämpfung des Übels durch das Abdasseln (s. später). Die Larven von *hypoderma lineatum* reifen rascher als die von *hypoderma bovis*.

Die reif gewordenen Larven, die sich einen Hohlraum von ca.  $1,5 \times 2,5$  cm geschaffen und eine eitrige Entzündung des umliegenden Zellgewebes verursacht haben, bohren sich dann ein Loch durch die Haut, das anfangs die zum Atmen nötige Luft beschaffen soll und das schließlich den Weg bildet, durch den die Larve ausschlüpft. Das Loch in der Dasselbeule schließt sich 4—5 Tage nachdem die Larve es verlassen hat. Die Beule selbst ist noch nach Wochen fühlbar; das stark gewucherte Bindegewebe bildet sich nur langsam zurück. Das Auskriechen der Larven erfolgt zumeist in den Morgenstunden, kurz nachdem das Rind sich vom Nachtlager erhoben hat. Die Larve fällt auf den Boden, wo sie teils vom Vieh zertreten, teils von Vögeln aufgepickt wird, teils aber sich in den Boden vergräbt, wo sie sich verpuppt. Beim Verpuppen findet wieder eine Häutung statt; die alte Haut wird aber nicht abgestreift, sondern bleibt über der neuen Haut erhalten; sie erhärtet allmählich und bildet dann einen schützenden Panzer. An warmen, trockenen Tagen dauert der Vorgang des Verpuppens ca. 24 Stunden, bei nassem, kaltem Wetter 2—4 Tage. *Hypoderma bovis* braucht mehr Zeit als *hypoderma lineatum*. Die Puppenruhe dauert dann mehrere Wochen, und zwar bei *hypoderma bovis* 37—56 Tage, bei *hypoderma lineatum* 23—38 Tage. Dann schlüpft das Insekt aus; dies geschieht in den ersten Morgenstunden.

Durch die Dasselfliege, bzw. deren Larven wird mehrfacher Schaden hervorgerufen: Es wird die Milchergiebigkeit verringert, der Fleischansatz beeinträchtigt, das die Larven umgrenzende Rückenfleisch beschädigt (das Unterhautzellgewebe sieht oft sehr ekelhaft aus), und es wird ganz besonders die Haut entwertet. Dieser letztere Umstand würde wahrscheinlich die Landwirte nicht dazu veranlassen, die Dasselfliegenplage ernstlich zu bekämpfen; es ist daher nötig, auch auf die anderen Schäden hinzuweisen.

Bei dem Nachkriegswerte der Rindshäute ist der Dasselschaden ganz gewaltig. Er betrug schon vor dem Kriege (1910—1912) mehrere Millionen Mark. 1911 waren von norddeutschen Häuten etwa ein Drittel, von süddeutschen etwa ein Zehntel dasselbeschädigt. Die Beschädigung der Haut besteht entweder aus offenen oder aus vernarbten Engerlingslöchern. Erstere sind schon an der Rohhaut deutlich erkennbar; letztere werden zumeist erst in der Gerberei oder am fertigen Leder sichtbar. Es handelt sich dabei nicht nur um einen Schönheitsfehler, sondern auch um verringerte Festigkeit und Güte. Bei Narbenoberleder und bei Riemenledern sind Engerlingsschäden besonders entwertend.

Die Engerlingsbeulen können Walnußgröße erreichen. Sie werden vom Tier oft sehr schmerzhaft empfunden. Auch das „Biesen“ der Tiere (sinnloses Umherjagen in aufgeregtem Zustand, manchmal bis zur Erschöpfung oder bis zum Verunglücken in Gräben oder durch Absturz) wird mit der Dasselfliege in Zusammenhang gebracht; früher glaubte man, daß das Rind durch das Surren der Fliege in Angst gerät, heute nimmt man mit Stegeman n an, daß es durch einen starken Kitzelreiz der sich einbohrenden Larve geplagt wird. Meist suchen die Rinder Wasser auf, und sie beruhigen sich gewöhnlich erst, wenn sie bis zum Bauch darin stehen, denn die Berührung mit dem Wasser wirkt kühlend und schmerzstillend.

Als Mittel gegen die Dasselplage wurde verschiedenes vorgeschlagen. Das bisher erfolgreichste Mittel war das Abdasseln; d. i. das Entfernen der Larve durch Ausdrücken und Vernichten (Zerdrücken oder Zertreten). Dies soll im Frühjahr gemacht werden, ehe die Tiere auf die Weide gelangen, und zwar soll etwa zwei Wochen vorher und dann nochmals unmittelbar vorher abgedasselt werden. Stalltiere werden niemals von Dasselfliegen belästigt, weil die auf den Stallboden fallenden Larven zugrunde gehen; auch bei Kälbern besteht die Dasselplage nicht.

In Dänemark konnten von einer Meiereigenossenschaft innerhalb weniger Jahre die Engerlinge durch sorgfältiges Abdasseln von sechs Larven pro Haut auf eine Larve pro zehn Häute verringert werden, während bei zugekauften Tieren ca. 16 Larven pro Haut entfielen. Unreife Larven kann man durch Einstechen von Nadeln (Lucet empfiehlt erhitzte Nadeln zu verwenden) töten und zum Auseitern bringen.

Es sind auch eine ganze Reihe von Präparaten empfohlen worden, mit denen die Tiere eingesmiert werden sollen, um sie vor der Dasselfliege zu schützen. Alle diese Bemühungen, die gerade in den letzten Jahren durch Unterstützung der „Interessengemeinschaft zur Bekämpfung der Dasselfliegenplage“ und durch internationale Zusammenarbeit zu sichtlichen Erfolgen geführt haben, werden erst dann ganz erfolgreich sein, wenn die landwirtschaftlichen Kreise in wohlverstandenen eigenen Interesse energische Maßnahmen treffen.

Die Dasselfliege ist nicht das einzige Insekt, das die Rohhaut schädigt. Die südamerikanische Rindshaut wird durch eine Zecke (Garrapata) stark beschädigt. Durch zeitweises Baden der Tiere und Abschließen garrapataarmer Gebiete gegen die Tiereinfuhr aus garrapatareichen Gegenden wird die Plage wirksam bekämpft. In Südafrika und in den südlichen Staaten Nordamerikas macht sich eine andere Zeckenart, *Ixodes ricinus*, bemerkbar. Eine eingehende Schilderung der Zeckenplage gibt B. Peter<sup>1)</sup>.

Sehr verbreitet, besonders auf afrikanischen und südamerikanischen Trockenhäuten sind der Speckkäfer, *dermestes lardarius*, und einige andere Dermestesarten<sup>2)</sup>, welche die Narbenseite, besonders der Rückenpartien an gefalteten Stellen der Häute benagen. Sowohl der Käfer wie die Larve ist schädlich. Als Gegenmaßregeln werden empfohlen: Ausklopfen, Sammeln und Verbrennen der Schädlinge; ferner Einstäuben mit Naphthalin oder Zerstäuben (mit einer Spritzpistole) eines Gemisches von 20 Teilen Petroleum, 3 Teilen Karbolsäure und 18 Teilen russischem Terpentin. Die Larven des zur Familie der Speckkäfer gehörigen Pelzkäfers sind ebenfalls als Schädlinge bekannt<sup>3)</sup>.

Milben (z. B. *demodex folliculorum*)<sup>4)</sup> und Maden bewirken ebenfalls Schaden an getrockneten Häuten, die in besonders schweren Fällen völlig entwertet werden können. Nach I. Tssaitschikow<sup>5)</sup> sind 70% des sibirischen Hornviehs von Milben befallen; zumeist handelt es sich hierbei um die Milbe *acarus* (*demodex*)

<sup>1)</sup> Coll. 1929, 469.

<sup>2)</sup> E. Belavsky u. J. Raschek, Coll. 1930, 118.

<sup>3)</sup> F. Zacher, Coll. 1925, 102.

<sup>4)</sup> Frey, J.A.L.C.A., 20, 373 (1925); Coll. 1925, 592; siehe auch A. Gansser, Coll. 1926, 501.

<sup>5)</sup> Westnik 9, 423, (1928); Coll. 1929, 165.



folliculorum. Dort soll man die Plage, welche großen Schaden anrichtete, durch Waschen der Rinder mit Arseniklösungen in einigen Gegenden beseitigt haben. Schließlich seien noch die Krätzpocken erwähnt, die sich besonders an Schaf- und Lammfellen finden und die durch den Stich der Schafzecke *Malophagus bovinus* entstehen.

### Fleischerschnitte.

Das Abziehen der Häute wird häufig — besonders auf dem Lande — von ungeschulten Leuten oder in unsorgsamer Weise mit ungeeigneten Werkzeugen vorgenommen. Auch besteht vielfach die Gewohnheit, das Fleisch mit einer Schicht von Unterhautzellgewebe bedeckt zu lassen, was natürlich die Gefahr des Eindringens in das Corium erhöht. Fleischerschnitte finden sich besonders an den Seiten (Flanken) der Häute und Felle, weil dort die Haut inniger mit dem Muskelgewebe verwachsen ist. Es sollte nicht mit scharfen Messern, sondern mit stumpfen Werkzeugen (Hammer, Ketten) abgehäutet werden. Bei Kleinvieh wurde auch vorgeschlagen, das Abhäuten durch Einblasen von Druckluft an einer Stelle des Hinterfußes zu erleichtern. In großen Schlachthäusern (Saladeros, Packer hides usw.) wird das Abziehen gewöhnlich sorgfältiger vorgenommen als in kleinen Betrieben. Es sind schon mehrfach Abhäutemesser empfohlen worden, bei denen ein Eindringen des Messers in die Haut durch eine Schutzvorrichtung verhütet wird. Ein Zwang zur Verwendung solcher Messer wäre im Interesse der Häuteschonung wünschenswert.

Die Entwertung durch Schnitte richtet sich nach der Anzahl und nach der Tiefe derselben. Für Leder, die auf der Fleischseite zugerichtet werden sollen, oder wo Fleischspalte Verwendung finden, sind Schnitte sehr schädlich. Für Narbenleder sind nicht zu tief eindringende Schnitte weniger bedenklich. Für Riemenleder bedeuten Schnitte eine wesentliche Festigkeitsverringerung. Der durch Fleischerschnitte jährlich entstehende Schaden ist sehr erheblich. An trockenen Häuten und besonders an Häuten mit belegter Fleischseite sind Fleischerschnitte schlecht oder gar nicht erkennbar.

Auch gesprengte Narbenstellen werden häufig durch unsachgemäßes Abziehen der Häute verursacht, wenn das Abstoßen der Haut vom Tierkörper mit einem ungeeigneten, scharfkantigen Werkzeug erfolgt.

Mit zunehmendem Werte der Rohhaut werden sich diese Verhältnisse bessern; die Gerber erlangen stetig wachsenden Einfluß auf die Behandlung der Haut von dem Momente des Schlachtens bis zu dem Augenblicke, da die Haut den Hof der Gerberei erreicht. Einige englische Gerberinnungen haben sogar vor dem Kriege eine Schule für Fleischer eingerichtet, und auch in Deutschland wird neuerdings durch den „Zentralverein“ dieser Frage lebhaftere Aufmerksamkeit geschenkt.

Als Rohhautfehler ist ferner zu bezeichnen, wenn die Haut durch festklebenden Mist und Schmutz verunreinigt und im Gewicht erhöht ist. Dies ist meist im Winter und Frühjahr der Fall und veranlaßt auch leicht Fäulnisschäden. Bei Stierkalbfellen zeigt sich in den Flanken häufig eine Dunkelfärbung und Aufrauhung des Narbens, die sich von den Flanken aus bis zu 20—30 cm gegen die Mitte des Felles zu ausbreitet. Es handelt sich um unreine Stallführung, und zwar besonders um Verunreinigungen der Haut bei Ruhr-

erkrankungen, die durch Tresterfütterung verursacht werden<sup>1)</sup>. Reine Stallhaltung (mit Stroh oder Heu, aber nicht mit Sägemehl) und Waschen der krankhaften Stellen mit warmem Wasser sind zur Bekämpfung dieses häufigen Rohhautfehlers zu empfehlen. Auch das Schächten schädigt die Haut. Bezüglich des Schlachtens, das in verschiedenen Gegenden nicht mit gleicher Sorgfalt ausgeübt wird, und wobei die Anhängsel der Haut (Hörner, Klauen, Kopf, Schweife usw.) nicht immer in gleichem Maße entfernt werden, gelten bestimmte Vorschriften.

Narbenbeschädigung durch Auskristallisieren von Kochsalz oder anderen Salzen z. B. Magnesiumsulfat, führt zu nadelstichartigen Verletzungen, welche Salzstippen oder Salzfraß oder pikierter Narben genannt werden. Dieser Fehler tritt besonders bei trocken gesalzenen und auch bei gesalzenen Häuten auf, welche an der Haarseite antrockneten. Wenn gebündelte Felle in ein Mantelfell (Haarseite außen) eingewickelt werden, so zeigt dieses Mantelfell in der Regel solche Salzstippen.

### Fäulnisschäden.

Unter diesen Titel gehören eine Anzahl von Schäden, die den Wert der Haut oft in sehr weitgehendem Maße herabsetzen, und die im fertigen Leder eine große Mannigfaltigkeit von Formen annehmen. Die Fäulnis<sup>2)</sup> kann oberflächlich und eng begrenzt auftreten; sie kann tiefer eingedrungen sein und auch größere Flächen erfaßt haben. Sie kann aber auch lediglich den Narben oder nur die mittleren Bindegewebsschichten oder aber die ganze Masse des Coriums betroffen haben, und sie kann vor der Konservierung entstanden oder durch ungenügende oder unsachgemäße Konservierung verursacht sein.

An der trockenen Haut sind Fäulnisschäden zumeist nicht erkennbar. An der gesalzenen Haut verrät sich der Fäulnisschaden gewöhnlich durch Haarlässigkeit und durch den Geruch.

Die Fäulnisgefahr ist in den heißen Sommermonaten erheblich größer als sonst, und viele Fehler, die im Sommer und Herbst in Gerbereien auftreten, verschwinden von selbst wieder beim Eintreten der kälteren Jahreszeit.

Auf Fäulnis zurückzuführen sind u. a. die folgenden Fehler der Rohhaut, die sich zumeist erst bei den Arbeiten der Wasserwerkstätte oder erst am gerbten Leder bzw. nach der Zurichtung zeigen:

Blinder oder matter Narben. Auf größeren Flächen ist der Narben durch beginnende Fäulnis leicht verletzt, so daß der natürliche Glanz des Narbens verloren gegangen ist.

Flecken- und Ausschlagbildung und ungleichmäßiges Anfärben des Narbens. Der durch Fäulnis leicht beschädigte Narben nimmt rascher und reichlicher an der Oberfläche Stoffe verschiedener Art auf, als der unbeschädigte Narben. Durch Anreicherung von Fett, von mineralischen Abscheidungen (Gips, Kalk usw.), ferner von Farbstoffen und Gerbstoffen entstehen dann die genannten Fehler.

In anderen Fällen ist der Narben an zahlreichen, aber kleinen und isolierten Stellen angegriffen, indem sich kraterförmige Öffnungen oder Löcher von mikro-

<sup>1)</sup> J. Jovanovits, Coll. 1923, 205.

<sup>2)</sup> Über Fäulnis siehe Anhang S. 556.

skopischen bis makroskopischen Dimensionen gebildet haben; solche Fehler werden zumeist erst in der Wasserwerkstätte deutlich; sie sind aber in Rohhäuten, welche nicht vollständig frisch waren, schon vorgebildet.

Angestunkene Häute oder Faulstellen. Hier ist die Fäulnis schon im rohen Felle deutlich sichtbar. Vielfach wird der Schaden durch anhaftenden Schmutz oder anhaftendes Fleisch oder Fett gefördert.

Leeres oder blechiges oder mürbes oder schwammiges Leder. Dieses kann durch Hautsubstanzverlust verursacht sein, der auf Fäulnis der Rohhaut zurückzuführen ist. Es können aber auch andere Ursachen mitspielen.

Auch das sogenannte Warmwerden oder Verhitzen der Häute, wenn diese in hohen Stößen lagern, ist auf Bakterienwirkung zurückzuführen. Dasselbe gilt für viele Fälle von Havarien, d. h. von Schäden, die dadurch entstehen, daß Rohhäute bei der Verschiffung durch Meerwasser befeuchtet werden.

Auf Bakterienwirkung (beginnende Fäulnis) sind auch die blauen Flecken zurückzuführen, die manche Häute im Sulfidäsker aufweisen. Hier handelt es sich nicht, wie gewöhnlich vermutet wird, um Eisensulfidflecken, sondern, wie G. W. Schultz<sup>1)</sup> zeigte, um Zersetzungsprodukte des Blutes, die mit Schwefelnatrium Blaufärbung geben. Durch Vorbehandlung der Häute mit Alkalien (bei der Konservierung oder in der Wasserwerkstätte) werden die blauen Flecken vermieden. Säurevorbehandlung bleibt ohne Einfluß. Schlecht konservierte Häute zeigen die blauen Flecken reichlicher.

Wenn gepickelte Häute oder Felle naß werden, so entsteht eine Überschwelung der betreffenden Stellen, welche bei der späteren Bearbeitung nicht mehr in den normalen Zustand zurückgehen.

Besondere Besprechung verdienen jene Schäden, die auf unsachgemäßer oder unzureichender Konservierung beruhen und zumeist ebenfalls Fäulnisschäden sind.

Fehler durch unsachgemäßes Trocknen. Durch zu langsames Trocknen können Fäulnisschäden entstehen. Dies tritt besonders in den Tropen bei Regenperioden ein oder wenn das Trocknen in Räumen oder unter Dächern bei ungenügender Durchlüftung erfolgt.

Durch zu rasches Antrocknen der Außenschichten können ebenfalls Fehler entstehen. Es kann die noch feuchte Mittelschicht beim Lagern oder während des Versandes in Fäulnis übergehen; dieser Fehler führt zum Spalten der Haut und zeigt sich erst in der Wasserwerkstätte; man kann die Haut mitunter mit dem Finger durchstoßen. Oder es kann die noch feuchte Mittelschicht durch Sonnenbestrahlung (in den Tropen) so erhitzt werden, daß Verleimung eintritt.

Durch Trocknen bei zu hohen Temperaturen (z. B. in der Sonne) kann auch dann eine Schädigung durch Veränderung des Kollagens eintreten, selbst wenn die Wasserabgabe der Haut regelmäßig erfolgt; diese Schädigung zeigt sich dann in einer erschwerten Durchweichung und infolgedessen auch in anormal verlaufendem Äschern und Beizen.

Fehler, welche in gesalzene Häuten und Fellen auftreten, können zurückgeführt werden auf:

1. Zu spätes oder ungenügendes oder unsachgemäßes Salzen. Hier handelt es sich um Fäulnisschäden, die durch die schwach fäulnishemmende Wirkung des

<sup>1)</sup> J.A.L.C.A. **23**; 356 (1928); Coll. 1929, 80.

Salzes zwar gemildert sind, aber sich doch in mehr oder weniger beschädigtem Narben, in größerem oder geringerem Hautsubstanzverlust und infolgedessen in geringerer Festigkeit und schlechterem Gewicht des Leders äußern.

2. Auf die Verwendung von unreinem oder ungeeignetem oder mit unzureichendem Vergällungsmitteln versetztem Salz. Diese und z. T. auch die unter 1 genannten Fehler werden unter dem Namen Salzflecken zusammengefaßt.

Salzflecken ist ein Sammelnamen für Erscheinungen mannigfaltiger Art. An ihrem Entstehen sind gewöhnlich sowohl Bakterien wie Verunreinigungen des Salzes beteiligt. Es gibt Salzflecken von allen möglichen Farben und Formen, und manches wird Salzflecken genannt, was eigentlich diesen Namen nicht verdient. Braune und röstbraune Flecken sind häufig, aber auch rosafarbige, blaue, blaugrüne, gelbe, orangerote und blutrote Salzflecken werden angetroffen. Viele Salzflecken entstehen auf der Fleischseite und dringen allmählich zur Narbenseite durch. Die Salzflecken kommen entweder vereinzelt (meist am Hals und in den Seiten) oder auch über größere Flächen verbreitet vor; sie verursachen oft ein wolkenartiges oder marmoriertes Aussehen der Narbenseite. Der Narben zeigt mitunter kleine Erhebungen oder auch zackige Ausfressungen. Vielfach fühlt er sich rauh an und sieht matt aus. An der Blöße sehen die Salzflecken oft so aus, als ob Kleiteilchen festhafteten. Am ungeschwärzten Leder sind die Salzflecken dunkler gefärbt.

Über die Ursachen der Salzflecken liegen mehrere aufklärende Arbeiten vor. H. Becker<sup>1)</sup> konnte verschiedene Arten von Salzflecken auf rein bakteriologische Ursachen zurückführen. Er nimmt das Bestehen bestimmter Salzfleckenbakterien an. Er fand z. B. gelatineverflüssigende Kokken, welche orangefarbene Flecken hervorrufen; ferner andere Kokken, die keinen Hautsubstanzverlust bewirken, aber orangefarbene, rote sowie blauviolette Flecken verursachen. Es gelang ihm auch, Salzflecken künstlich zu erzeugen, indem er Reinkulturen der aus Salzflecken gewonnenen Bakterien auf Haut übertrug, die mit Torulahefe versetzt war. Die Torulahefe bot die leicht assimilierbare Nahrung, welche diese Bakterien brauchen. Es kommen die Salzfleckenbakterien nach Becker auch stets in Symbiose mit Hefarten vor.

Daß die Salzfleckenbakterien von den Bakterien der gewöhnlichen Fäulnis verschieden sind, nimmt auch Paebler an. Hingegen hält G. Abt<sup>1)</sup> das Vorkommen von spezifischen Salzfleckenbakterien für unwahrscheinlich. G. Abt ist auf Grund mehrjähriger Untersuchungen zu der Anschauung gekommen, daß die Bildung von Salzflecken durch Bakterienwirkung eingeleitet wird, aber erst durch gewisse Verunreinigungen des Kochsalzes zustande kommt. Durch die Bakterien wird ein brauner, melaninartiger Stoff gebildet, und dieser wird durch vorhandenes Calciumphosphat gesammelt und fixiert. Abt konnte mit mehreren Bakterien braune Kulturfärbungen (auf peptonisierter Gelatine) erzielen, die durch Calciumphosphatbildung an einer Stelle der Platte ganz wesentlich verstärkt wurde, und zwar so, daß die kolloide Calciumphosphatfällung (aus einem Tropfen  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , dem nach einigen Stunden ein Tropfen  $\text{CaCl}_2$  zugefügt wurde) die benachbarten und auch entfernter liegenden Kolonien an sich zieht und festhält und dadurch die Braunfärbung wesentlich verstärkt.

<sup>1)</sup> Coll. 1912, 408.

<sup>2)</sup> Coll. 1914, 130.

Dies konnte mit einem aus Salzflecken isolierten, gelatineverflüssigenden und rasch Sporen bildenden Bazillus, ferner auch mit einer Abart von *actinomyces chromogenes* Gasperini<sup>1)</sup>, mit dem Milzbrandbazillus und mit zwei Arten von *Bacillus mesentericus* gezeigt werden. Abt nimmt deshalb an, daß alle jene Bakterien, welche Kulturfärbungen verursachen, die durch Calciumphosphat fixiert werden, zur Bildung von Salzflecken fähig sind. So wie  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  können auch andere kolloide mineralische Niederschläge z. B.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  fällend und sammelnd auf Melanin wirken.

Die Bildung von Calciumphosphat in den gesalzenen Häuten findet nun — nach Abt — folgendermaßen statt: Phosphorhaltige Zellkerne der Oberhaut und der Haare werden durch Bakterienwirkung hydrolysiert; die dabei gebildete Phosphorsäure verbindet sich in Abwesenheit von Ca-Salzen mit dem gleichzeitig bei der Hydrolyse gebildeten Ammoniak zu Ammoniumphosphat, das sich durch Waschen leicht entfernen läßt. War jedoch  $\text{CaSO}_4$  (als Verunreinigung des Salzes) vorhanden, so bildet sich amorphes Calciumphosphat neben Ammonsulfat. Das Calciumphosphat übt die erwähnte Melanin-sammelnde und -fixierende Wirkung aus und verursacht dadurch erst das Auftreten deutlicher Salzflecken. Das Ammonsulfat hat auch Anteil an der Verstärkung der Salzflecken. Bei der Fäulnis des Blutes (durch *proteus vulgaris* u. a.) wird nämlich das maschierte Hämoglobineisen in  $\text{FeCO}_3$  verwandelt; dieses wird durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gelöst und wirkt nun ebenfalls fällend (also sammelnd und fixierend) auf die Melanine. Dadurch erklärt sich der Eisengehalt von Salzflecken auch in solchen Fällen, wo das verwendete Kochsalz eisenfrei war und auch die Dunkelfärbung, welche solche Salzflecken bei der pflanzlichen Gerbung erfahren.

Der Eisengehalt von Salzflecken kann außer durch Hämoglobin auch durch Kernzellen der Epidermis oder durch Verunreinigungen des Salzes verursacht sein.

In Übereinstimmung mit der obigen Auffassung der Salzfleckenbildung fand Abt, daß in einer großen Häuteverwertungsanstalt eine Zeitlang reichlich Salzflecken erhalten wurden, die aber bei Einführung einer anderen Salzart aufhörten. Das fleckenbildende Salz enthielt beträchtliche Mengen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaSO}_4$ , das andere Salz war frei davon. Richard Weber<sup>2)</sup> ging auf Grund von Versuchen so weit, den Gipsgehalt auch ohne jede Mitwirkung von Bakterien und bei vollständiger Abwesenheit von Phosphorsäure und von Eisensalzen für die Salzfleckenbildung verantwortlich zu machen, eine Ansicht, die von anderen Fachleuten nicht geteilt wird. A priori ist die Wahrscheinlichkeit bakterieller Mitwirkung, wenn man den günstigen Nährboden, den die rohe Haut (Blut usw.) bietet, und die Infektionsgelegenheiten von außen berücksichtigt, sehr groß, und man ist heute allgemein der Überzeugung, daß sich die Salzflecken durch Bekämpfung des Bakterienwachstums am sichersten vermeiden lassen. Hierauf beruhen auch die strengen, für Schlachtung und Salzung aufgestellten Bestimmungen, zu deren Durchführung internationale Zusammenarbeit von Gerbern und Gerberechemikern eingeleitet ist. Daß auch durch das zum Konservieren verwendete Salz Bakterien in die Haut gebracht werden, haben Rappin,

<sup>1)</sup> Der von Rappin und Grosseron (siehe <sup>1)</sup>, S. 59) beschriebene Salzfleckenbildner *Streptothrix* gehört — nach Abt — wahrscheinlich zur selben Klasse.

<sup>2)</sup> Coll. 1913, 29.

Grosseron und Soubranne<sup>1)</sup> gezeigt, indem sie bei der Untersuchung von neun verschiedenen Rohsalzmustern zwischen 6000 und 76000 Bakterien und bis 700 Schimmelpilzsporen pro Gramm Salz fanden. Die genannten Autoren empfahlen deshalb, sterilisiertes Salz zur Häutekonservierung zu verwenden, was aber H. Becker mit Hinblick auf die vielen anderen Infektionsgelegenheiten für unangebracht hält.

W. Möller's<sup>2)</sup> Auffassung über die Salzfleckenfrage geht von den Arbeiten Unna's<sup>3)</sup> und Abt's<sup>4)</sup> und von Versuchen aus, bei denen Hautstücke, die durch Schütteln mit konzentrierter Kochsalzlösung und Waschen mit Wasser von Mastzellkörnern befreit waren, keine Salzflecken gaben, während ebenso behandelte Hautstücke, die nachträglich in das oben gewonnene Melanin-hältige Kochsalzwasswasser gebracht wurden, nach wenigen Wochen Salzflecken aufwiesen. Möller schließt daraus, daß die durch Kochsalz in Lösung gehenden Mastzellkörner für die Salzfleckenbildung verantwortlich sind. Die Salzflecken sollen durch einen örtlich begrenzten Gerbvorgang entstehen, bei dem Melanine den Gerbstoff bilden. Hierbei kommt nicht nur das in den Hautpigmenten fertig gebildete, sondern ganz besonders das durch Zersetzung aus den Mastzellkörnern entstehende Melanin in Betracht. An diesen Zersetzungen nehmen Schwefelbakterien (Gipsbildung), Eisenbakterien (welche an Eiweiß gebundenes Eisen frei machen), Purpurbakterien (bei Rotfärbung) u. a. teil. Die günstige Wirkung eines Sodazusatzes zum Kochsalz (als salzfleckenverhinderndes Mittel) wird in der Weise erklärt, daß die Melanine in alkalischer Lösung nicht gerbend wirken, sondern erst durch die sauren Hautbestandteile in die kolloide, gerbende Form gebracht werden.

Von neueren Arbeiten über Salzflecken und Salzs Schäden im allgemeinen seien die von G. D. McLaughlin, E. R. Theis und G. E. Rockwell<sup>5)</sup>, H. Vourloud<sup>6)</sup>, H. Péricaud<sup>7)</sup>, G. Abt<sup>8)</sup>, H. B. Merrill<sup>9)</sup>, F. Stather<sup>10)</sup>, M. Bergmann<sup>11)</sup>, J. Kaplan und M. Luxemburg<sup>12)</sup>, F. Stather, und E. Liebscher<sup>13)</sup>, D. Jordan Lloyd, H. R. Marriott und M. E. Robertson<sup>14)</sup>, F. Stather, G. Schuck und E. Liebscher<sup>15)</sup> hervorgehoben. Aus ihnen

<sup>1)</sup> La Halle aux Cuir 1912, 108; Coll. 1912, 648.

<sup>2)</sup> Coll. 1917, 7.

<sup>3)</sup> Biochemie der Haut, Jena 1913.

<sup>4)</sup> Coll. 1914, 130.

<sup>5)</sup> G. D. McLaughlin, J.A.L.C.A. **16**, 295 u. 435 (1921); Coll. 1923, 397 u. 398. G. D. McLaughlin und E. R. Theis, J.A.L.C.A. **17**, 376 und 399 (1922); Coll. 1923, 401 und 403; G. D. McLaughlin und G. E. Rockwell, J.A.L.C.A. **17**, 325 (1922), **18**, 233 (1923), **19**, 369 (1924); Coll. 1923, 398 u. 404; 1924, 472; G. D. McLaughlin, J. H. Blank und G. E. Rockwell, J.A.L.C.A. **23**, 300 (1928), Coll. 1928, 509.

<sup>6)</sup> H. Vourloud, Le Cuir **14**, 148, 356 (1925); J.S.L.T.C. **9**, 231, 274 (1925); Coll. 1927, 307.

<sup>7)</sup> H. Péricaud, Le Cuir **17**, 208 (1925), **18**, 361 (1926); Coll. 1927, 362.

<sup>8)</sup> G. Abt, Le Cuir **14**, 272 (1925).

<sup>9)</sup> H. B. Merrill, Ind. Eng. Chem. **19**, 249 (1927); Coll. 1927, 308.

<sup>10)</sup> F. Stather, Coll. 1928, 567; Coll. 1930, 151.

<sup>11)</sup> M. Bergmann, Coll. 1928, 599.

<sup>12)</sup> J. Kaplan und M. Luxemburg, Coll. 1928, 428.

<sup>13)</sup> F. Stather u. E. Liebscher, Coll. 1929, 427 u. 437; Coll. 1930, 170.

<sup>14)</sup> J.I.S.L.T.C. **13**, 538 (1929); Coll. 1930, 270.

<sup>15)</sup> Coll. 1930, 153.

ergeben sich die S. 42 mitgeteilten Forderungen, deren Nichtbeachtung zu Schädigungen der Haut führen kann.

Die Art der Salzfleckenbildung ist, was Form, Farbe, Ausdehnung und Tiefe betrifft, außerordentlich mannigfaltig; ebenso verschieden ist der Einfluß, den Salzschäden auf die Güte des fertigen Leders ausüben. Da verschiedene Forscher verschiedene Arten von Salzflecken zum Gegenstande ihres Studiums machten und die Untersuchungsergebnisse verallgemeinerten, ist das Schrifttum über diesen Gegenstand nicht frei von Widersprüchen geblieben, die durch fortgesetzte Forschung und schärfere Definierung der einzelnen Salzschäden verschwinden werden. Manche als Salzflecken bezeichneten Schäden sind Fäulnisfehler, die durch Blut, Lymphe, Albumin, Globuline der Haut und andere leicht zur Fäulnis neigenden Begleitstoffe und Verunreinigungen der Haut entstanden sind. Die meisten dieser Stoffe werden durch Waschen mit Wasser entfernt, manche (die Globuline) erst durch Behandeln mit Salzlösung; deshalb findet Merrill (l. c.), daß man der Haut mit Salzwasser mehr Stoffe (7% Trockensubstanz) entziehen kann, als mit Wasser (3%). H. Péricaud (l. c.) führt die Salzflecken nicht auf Bakterientätigkeit, sondern auf eine proteolytische Ferment zurück, dessen Wirkung gewöhnlich durch ein Antiferment aufgehoben ist, das aber unter besonderen, günstigen Bedingungen Salzflecken hervorrufen kann. F. Stather (l. c.) unterscheidet bezüglich Entstehung der Salzschäden zwei extreme Fälle: Rein bakterielle Schäden bei reinem Konservierungssalz und Schäden durch Kochsalzverunreinigungen ohne bakterielle Mitwirkung. Die meisten Salzschäden der Praxis dürften als Kombinationen dieser beiden Fälle anzusehen sein. Die Untersuchung der hellgelben, orangefarbenen oder dunkelbraunen Salzfleckenstellen ergab, daß das Fasergewebe an der Fleischseite einen stark zerfressenen Eindruck machte, daß manchmal mehr oder weniger tief in die Haut eindringende, langgestreckte, parallel zur Fleischseite liegende, dunkel gefärbte, beschädigte Stellen deutlich waren, und daß besonders die an der Narbengrenze gelegenen Haarwurzeln und Talgdrüsen oft starke Beschädigungen aufwiesen. Die Fasern sahen manchmal wie verleimt aus, die Haarwurzeln öfters angefressen und das Corium unterhalb der Haarwurzeln von großen, mit einfacher Lupe wahrnehmbaren Löchern durchsetzt. Die weitgehende Beschädigung der Haut äußerte sich auch in der leichten Zerreißbarkeit und Narbenabtrennbarkeit an salzleckigen Stellen. Auch das optische Verhalten und das Farbstoffaufnahmevermögen der Faser war an den salzleckigen Stellen verändert. Bemerkenswert ist auch die Beobachtung, daß Natronlauge auf das beschädigte Fasergewebe nicht schwellend wirkt. Im Zusammenhang mit der Abt'schen Theorie der Salzfleckenbildung sind auch jene Stather'schen Befunde bemerkenswert, wonach die Salzfleckenstellen wesentlich höheren Gehalt an Phosphorsäure und Eisen — und auch etwas höheren Gehalt an Sulfat — aufweisen als die gesunden Stellen der gleichen Haut. Nach dem Äschern und Enthaaren zeigen sich auf der Narben- seite solcher beschädigten Felle große, landkartenartige, verschiedenfarbige Flecken, die auch zu harten, rauhen Erhebungen führen können. Diese Narbenfehler treten aber nicht nur an jenen Stellen auf, bei denen die Fleischseite gelb bis braunrot verfärbt ist, so daß ein unmittelbarer Zusammenhang von Narbenscha- den und Fleischseitenverfärbung nicht immer besteht. Im Mikroskop zeigt sich der beschädigte Narben unregelmäßig ausgebuchtet und teilweise stark

losgelöst; seine histologische Färbbarkeit ist von der gesunden Narbenstellen verschieden. Nach dem Äschern der salzleckigen Felle ist der Kalkgehalt der salzleckigen Narbenstellen wesentlich höher als der der gesunden Stellen, während im Chromgehalt des fertigen Leders ein solcher Unterschied nicht immer feststellbar war. Fett und Glanz wird von den beschädigten Narbenstellen nur sehr ungenügend aufgenommen, und beim Glanzstoßen bricht der beschädigte Narben häufig auf<sup>1)</sup>.

Neben den eben besprochenen gelben, orangen oder dunkelbraunen Salzflecken sind auch rote und violette Verfärbungen Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, von denen die von Stather und Mitarbeitern veröffentlichten besondere Beachtung verdienen. Die roten, die Fleischseite bedeckenden Salzflecken, deren schädigender Einfluß auf die gesamte Haut noch umstritten war, wurden als Bakterienwirkung erkannt, was schon aus der schleimigen Beschaffenheit der Fleischseite, der häufigen Haarlässigkeit dieser Stellen, dem Verhalten bei den Arbeiten der Wasserwerkstätte und aus anderen Merkmalen wahrscheinlich erschien. Es wurden sieben verschiedene Bakterienarten ermittelt und beschrieben, und es konnten in fast allen Fällen neben deutlicher Verwundung der Oberhaut auch Beschädigungen des Narbens festgestellt werden. Die Rotfärbung der Fleischseite verschwindet zwar beim Äschern, aber im fertigen Leder zeigt sich die Narbenbeschädigung in Form matter oder auch weicher Stellen, die sich durch anderes Fett- und Glanzaufnahmevermögen von den gesunden Stellen unterscheiden.

In naher Beziehung zu den roten Verfärbungen steht — nach F. Stather — die sogenannte rote Erhitzung der Häute. D. Jordan Lloyd<sup>2)</sup> war der Ansicht, daß es sich in beiden Fällen um verschiedene Bakterien handelt; ferner daß die rote Erhitzung durch halophile Bakterien hervorgerufen wird, die aus dem Meerwasser stammen und mit dem Meeressalz auf die Häute gebracht werden, während die Bakterien der roten Verfärbung bei ähnlichen Salzkonzentrationen nicht gedeihen. F. Stather zeigte, daß rote Verfärbung und rote Erhitzung durch die gleichen Bakterienarten hervorgerufen wird, daß es sich um Bakterien handelt, die sich dem NaCl-Gehalt des Mediums anpassen, und daß diese Verfärbungen auch bei Abwesenheit von Meerwasser auftreten. Rote Erhitzung ist somit ein fortgeschrittenes Stadium der durch Bakterien erzeugten roten Verfärbung.

Bei den von D. Jordan Lloyd untersuchten roten, gelben und farblosen halophilen Bakterien handelte es sich um Sarcinenarten, die als punktförmig angeordnete Kokken unter dem Mikroskop erscheinen, und von denen sich die gelben rascher entwickeln als die roten.

Salzflecken von intensiv rotvioletter und blauvioletter Farbe treten nicht selten — besonders im Sommer — auf der Fleischseite von Kalbfellen auf; sie werden durch chromogene Bakterien gebildet und verschwinden wieder nach dem Weichen und Äschern. Ein schädigender, enzymatischer Kollagenabbau scheint mit dieser Fleckenbildung nicht verbunden zu sein, denn die diesen Fehler auf-

<sup>1)</sup> F. Stather u. Gertrud Schuck, Coll. 1930, 161.

<sup>2)</sup> D. Jordan Lloyd, R. H. Marriott u. M. E. Robertson, J.I.S.L.T.C. **13**, 538, (1929); Coll. 1930, 270.



weisenden Felle geben an den Kalkäscher nicht größere Stickstoffmengen ab als gesunde Felle. Es zeigt sich aber an jenen Stellen, die besonders starke violette Verfärbung aufweisen, daß auch auf dem Narben violette Fleckenbildung vorhanden ist, wodurch das Fell zur Herstellung heller Farbenleder untauglich wird<sup>1)</sup>. Aus den violett verfärbten Stellen wurden neun Arten aerober Bakterien isoliert, von denen die violettfärbenden noch nicht beschrieben zu sein schienen, während die meisten anderen mit bekannten Bakterien identifiziert werden konnten.

Von Einfluß auf die konservierende Wirkung des Kochsalzes und somit auf die Gefahr der Salzfleckenbildung ist die Durchlässigkeit der Haut für Kochsalzlösungen. M. Bergmann (l. c.) fand, daß schon eine n/80 d. i. 0,07% ige Kochsalzlösung ein deutlich geringeres Hautdurchdringungsvermögen zeigt als Wasser, und daß mit zunehmender Kochsalzkonzentration diese Fähigkeit stark abnimmt. Für n/2,5, d. i. 2,3% ige Kochsalzlösungen ist die Haut praktisch undurchlässig, sofern man — wie dies bei den beschriebenen Versuchen der Fall war — die Lösung von der Narbenseite der Haut einwirken läßt. Die Bergmann'schen Versuche sind auch deshalb wichtig, weil sie eine irreversible Veränderung der Haut durch Kochsalzvorbereitung zeigen; denn nach dem Auswaschen des Salzes haben die Versuchshautstücke gegen Wasser eine stark veränderte Wasserdurchlässigkeit. Dies äußert sich bei der Vorbehandlung mit stark verdünnten Salzlösungen (n/160 = 0,03% ige) in einer Erhöhung, bei der Vorbehandlung mit konzentrierteren Salzlösungen in einer Verminderung der Wasserdurchlässigkeit.

Zu einer anderen Art von Rohhautfehlern gehören die von A. Djakow und M. Luxemburg<sup>2)</sup> beschriebenen, bei Kalbfellen häufig beobachteten Erscheinungen: es treten in der mittleren Hautschicht, aber näher dem Narben, Löcher auf, die mit einer eiterähnlichen Flüssigkeit erfüllt sind, ohne nach außen Ausgang zu besitzen und ohne an den Außenflächen erkennbar zu sein. Beim Durchsehen gegen das Licht werden im Innern rote Flecken sichtbar. Bakterielle Ursachen werden nicht angenommen, es wird vielmehr an Vorgänge autolytischer Art gedacht.

Im Zusammenhang hiermit sei auf eine Untersuchung der tierischen (menschlichen) Haut auf Fermente<sup>3)</sup> hingewiesen, bei der ein autolytisches und ein peptolytisches Ferment, ferner — in tieferen Schichten — Amylase und Lipase, sowie — in sämtlichen Schichten — Katalase gefunden wurden.

Auf Rohhautfehler sind — soweit Erfahrungen darüber überhaupt vorliegen — die Abbildungen der Blutgefäße auf dem Narben zurückzuführen. A. Küntzel<sup>4)</sup> beschrieb zwei verschiedene Arten des Hervortretens von Blutgefäßen, eine bei der sich die Adern als Vertiefungen, die andere bei der sie sich als Erhöhungen abzeichnen. Die erste Art des Fehlers ist in ihrer Ursache noch nicht erkannt; wahrscheinlich spielen Ernährungs- und Lebensbedingungen der betreffenden Tiere eine Rolle. Die andere Art konnte von A. C. Orthmann und W. M. Higby<sup>5)</sup> auf unvollkommenes Ausbluten der Tiere zurückgeführt werden. In beiden Fällen

<sup>1)</sup> F. Stather, Gertrud Schuck und Erika Liebscher, Coll. 1930, 153.

<sup>2)</sup> Westnik **6/7**, 240 (1927); Coll. 1928, 429.

<sup>3)</sup> N. Namasaki, Bioch. Zeitschr. **147**, 3 (1924); Coll. 1924, 236.

<sup>4)</sup> Coll. 1929, 707.

<sup>5)</sup> J.A.L.C.A. **24**, 654 (1929).

handelt es sich nicht um die gleichen Blutadern: die sich vertieft abzeichnenden sind die starken, an der Grenze zwischen Corium und Unterhautbindegewebe verlaufenden Gefäße. Die anderen, sich als Narbenerhebung ausprägenden sind dagegen die feineren Blutadern, die in Höhe der Haarwurzeln die Haut durchsetzen.

Als ein Rohhautfehler kann auch die Anwesenheit von Milzbrandsporen betrachtet werden. Diese finden sich nur an getrockneten<sup>1)</sup> Häuten und Fellen, und zwar hauptsächlich bei solchen, die aus China, Ostindien, Südafrika, Nordafrika, Argentinien, Spanien, der asiatischen Türkei und dem Balkan stammen. Die Sporen befinden sich hauptsächlich an der Oberfläche der Häute, aber mitunter auch innerhalb der äußeren Schichten der Haut. Die Gefahren, welche solche infizierte Häute bedingen, beschränken sich nicht nur auf die Arbeiter, welche mit dem Transport und den Wasserwerkstattarbeiten der Gerberei beschäftigt sind, sondern erstrecken sich auch auf weitere Kreise, da die Lebensmittel, welche auf dem gleichen Schiffe befördert werden, durch den Staub von Milzbrandhäuten infiziert werden können. Die Infektionsgefahr erstreckt sich weiter auf jenes Gelände, das mit den verseuchten Abwässern (Weichwasser) der Gerbereien in Berührung kommt und auf die dort weidenden Tiere.

Die Ansteckung der Gerbereiarbeiter erfolgt meist durch das Blut (an leicht verletzten Körperstellen), aber auch durch die Lunge (Einatmung des sporenhaltigen Staubes) oder durch den Darm (Infektion der Lebensmittel). Bei der Infektion verletzter Hautstellen bildet sich bald oder nach einigen Tagen ein kleiner roter Fleck, der sich in ein Knötchen mit einer kleinen Blase verwandelt. Die Blase platzt, der Knoten wird größer, die Umgebung schwillt an, wird dunkler rot, dann blau bis schwarz, und es bildet sich ein Milzbrandkarbunkel; dabei tritt hohes Fieber auf. Wenn sofort ärztlicher Eingriff stattfindet, so ist die Gefahr eines tödlichen Ausgangs nur gering; andernfalls ist sie groß. Serumbehandlung hat sich bewährt, auch die Schutzimpfung hat sich als erfolgreich bewiesen. Sie besteht in einer Einspritzung von Pyocyanase. In St. Denis führten 84 Erkrankungen (1907—1913) zu 83 Genesungen und 1 Todesfall. Der Mensch ist übrigens verhältnismäßig widerstandsfähig gegen Milzbrandinfektionen; sonst wären die Erkrankungsfälle viel häufiger. Die Bekämpfung der Milzbrandgefahr ist eine wichtige Aufgabe der Gewerbehygiene; es ist anzustreben, die Desinfizierung der Rohhäute schon in den Ausfuhrhäfen der verdächtigen Länder vorzunehmen. Das Verfahren müßte zuverlässig, einfach und billig sein und die Haut nicht schädigen oder für die spätere Behandlung ungünstig beeinflussen. Die bisher vorgeschlagenen Verfahren stellen noch keine befriedigende Lösung des Problems dar.

Breckle<sup>2)</sup> läßt die Milzbrandsporen bei einer stundenlang genau einzuhaltenen Temperatur von 43—44° C zum Auskeimen bringen, worauf die Desinfektion der sporenlösen Felle mit Kalkmilch erfolgen kann. Das Verfahren ist praktisch kaum durchführbar; wird nämlich die Temperatur auch nur um ein Weniges nach unten oder nach oben verändert, so tritt wieder Sporenbildung ein.

Karbolsäure wurde vorgeschlagen, ist aber selbst bei höheren Konzentrationen (z. B. 5%) nicht wirksam und hat außerdem schwach gerbende Wirkung

<sup>1)</sup> In England waren 1903—1909 von 90 Fällen 88 nachweislich durch getrocknete Häute verursacht.

<sup>2)</sup> Breckle, Zentralbl. f. Bakt. Abt. I. 50, 101 (1909).

auf die Haut. Eitner hat Formaldehyd empfohlen, aber Moegle<sup>1)</sup> hat ungünstige Ergebnisse erzielt; auch wird durch die gerbende Wirkung des Formaldehyds die spätere Erweichung, Haarlockerung und Quellung gehemmt. Moegle fand, daß eine mindestens 0,3%ige Lösung von Formalin (40%ig) nötig ist, um im Gemisch mit 1%iger Ameisensäure Milzbrandsporen zu töten; diese Konzentration wirkt aber schon sehr ungünstig auf die Haut ein und erschwert nicht nur das Weichmachen und die Haarlockerung, sondern verlangsamt auch die Gerbung. Yocum schlug vor, 1 Teil Sublimat in 2500 Teilen 1%iger Ameisensäure zu lösen und diese Lösung zur Desinfektion von Rohhäuten zu verwenden. Dieses Verfahren ist nicht vollständig zuverlässig.

Das Seymour-Jones'sche Verfahren<sup>2)</sup> besteht darin, daß die Häute 24 Stunden in eine Lösung gebracht werden, die in bezug auf Ameisensäure 1%ig, in bezug auf Sublimat 0,02%ig ist. Dann kommen die Häute eine Stunde lang in eine gesättigte Kochsalzlösung. Durch die Ameisensäure tritt eine leichte Schwellung der Häute und auch der Milzbrandsporen ein; das Sublimat wirkt dann keimtötend, und das Kochsalzbad bewirkt eine Pickelbildung, welche auf beliebig lange Zeit konservierend wirkt und ein rasches Wiedererweichen gewährleistet. Das Verfahren wurde verschiedentlich geprüft und auch vom gerberischen Standpunkte aus als günstig befunden. Die Milzbrandtötung wurde bestätigt von Ponder<sup>3)</sup>, Schnürer<sup>4)</sup>, Moegle<sup>5)</sup> u. a. Hingegen haben Geppert<sup>6)</sup>, Schnürer und Ševčík<sup>7)</sup>, Gegenbauer und Reichel<sup>8)</sup>, Abt<sup>9)</sup>, Hilgermann und Marmann<sup>10)</sup> keine befriedigenden Ergebnisse erhalten. Es hat sich insbesondere gezeigt, daß bei einer Behandlung der Häute mit Sulfiden (Schwefelnatrium, Schwefelammonium usw.) die Milzbrandsporen wieder wirksam werden. Die früheren günstigen Ergebnisse waren offenbar dadurch zustande gekommen, daß bei den Plattenkulturen das übergeimpfte Sublimat wachstumshemmend wirkte; nach Fällung des Sublimats durch Sulfide tritt aber die Wirksamkeit der Milzbrandbazillen wieder in Erscheinung. Es kann auch sein, daß die Milzbrandsporen durch Sublimat irgendwie gebunden werden, und daß durch die Fällung des Quecksilbersulfids die Milzbrandsporen wieder frei werden. Dabei ist die Konzentration der Sulfidlösung wesentlich. Ist sie zu klein, so bleibt sie unwirksam, ist sie zu groß, so übt sie selbst eine hemmende Wirkung auf Milzbrand aus. Nach Hilgermann und Marmann (l. c.) tötet eine 5%ige Schwefelnatriumlösung Milzbrandsporen manchmal in 24 Stunden, manchmal in einigen Tagen. Bei jenen Sulfid-Konzentrationen, welche in schwefelnatriumhaltigen Äscherbrühen erreicht werden, werden

<sup>1)</sup> Moegle, Coll. 1913, 241.

<sup>2)</sup> A. Seymour-Jones, The Leather Trades Revue (1911); Coll. 1911, 106.

<sup>3)</sup> The Lancet, 4. 11 (1911); Ponder berichtet allerdings (Sonderabdruck S. 10) von einigen Fällen, bei denen Milzbrandsporen durch 0,02%ige Sublimatlösung nicht getötet wurden.

<sup>4)</sup> Tierärztliches Zentralblatt 1911, Nr. 29.

<sup>5)</sup> Moegle, Zur Desinfektion milzbrandsporenhaltiger Häute und Felle. Dissertation, Jena 1912.

<sup>6)</sup> Berliner klinische Wochenschrift 1889, Heft 26 u. 1890, 246.

<sup>7)</sup> Tierärztliches Zentralblatt 1913; Coll. 1913, 133.

<sup>8)</sup> Arch. f. Hygiene 78, (1912).

<sup>9)</sup> Coll. 1914, 277.

<sup>10)</sup> Arch. f. Hygiene 77, 186 (1913); Coll. 1913, 622.

die Milzbrandsporen wieder wirksam. Abt zeigte ferner, daß eine Sublimatlösung 1 : 5000 zur Tötung von Milzbrandsporen nicht ausreicht. Nach Schnürer und Ševčík ist hierzu eine 0,2%ige Lösung (also 1 : 500) nötig. Tilly<sup>1)</sup> fand eine Lösung von 1 : 2500 Sublimat + 1% Ameisensäure genügend wirksam, auch dann, wenn eine Schwefelnatrium-Nachbehandlung erfolgt, wenn nur diese Nachbehandlung nicht früher als eine Woche nach der Desinfektion stattfindet.

Dem Seymour-Jones'schen Verfahren kommt jedenfalls eine wesentliche Verringerung der Milzbrandgefahr, besonders für die Zeit des Transportes zu, aber eine zuverlässige Beseitigung dieser Gefahr ist noch nicht erreicht. Dazu kommt noch als gerberischer Nachteil die Fleckenbildung, welche im Sulfidätscher auftritt, sofern die Häute oder Felle nicht mit Kochsalzlösung gewaschen werden.

Das Verfahren von Schattenfroh und Kohnstein<sup>2)</sup> beruht auf der Wirkung eines Salzsäure-Kochsalz-Pickels. Die Felle werden entweder mehrere Tage lang in 2% HCl + 10% NaCl bei gewöhnlicher Temperatur oder 6 Stunden lang in 1% HCl + 8% NaCl bei 40° C gebracht<sup>3)</sup>. Besonders diese letztere Arbeitsweise wird als zuverlässig bezeichnet. Das Verfahren wurde von den meisten Nachprüfern<sup>4)</sup> in bezug auf seine sporentötende Wirkung als zuverlässig erkannt. Schnürer und Ševčík fanden aber, daß bei dicken Rindhäuten eine sichere Sterilisierung nicht erwartet werden darf, denn nach 72 stündiger Behandlung mit 2% HCl + 10% NaCl bei 20° C waren von 11 Proben 4 keimkräftig geblieben. Das Verfahren dürfte sich also eher für dünne Felle eignen, obgleich auch bei diesen ein starker Fettgehalt hemmend auf die Sterilisierung wirkt. So konnte ein fettes, künstlich infiziertes Schaffell erst nach 6 stündigem Einlegen in Petroläther durch das obige Pickelverfahren desinfiziert werden. Bei nicht entfetteten Fellen müßte die Konzentration auf das zehnfache gesteigert werden.

Was die gerberische Seite des Schattenfroh-Kohnstein'schen Verfahrens betrifft, so ist von verschiedenen Seiten bestätigt worden, daß das Verfahren ohne Nachteile für Häute und Felle ist; trotzdem wird wohl mancher Praktiker die Arbeitsweise bei 40° C als nicht unbedenklich bezeichnen; dies um so mehr, als eine Überschreitung dieser Temperatur beim Arbeiten in großem Maßstabe und in den Ausfuhrhäfen der Rohhäute leicht vorkommen könnte und verderblich auf das Hautgewebe wirken würde. Das Pickeln kann übrigens nicht für alle Lederarten und besonders nicht für schwere Unterleder als erwünschte Vorbehandlung angesehen werden, so daß das Verfahren mehr für die Desinfektion von Fellen in Betracht kommen würde. Was das Entpickeln der Felle betrifft, so muß dies sorgfältig vorgenommen werden, wenn Schaden vermieden werden soll. Die gepickelten Felle dürfen nicht in Wasser gebracht werden, sondern müssen entweder in eine schwache Sodalösung oder in eine Kochsalzlösung gelangen, welcher allmählich das zur Neutralisation nötige Alkali zugesetzt wird.

<sup>1)</sup> Coll. 1916, 484; s. a. H. Leymann, Milzbranderkrankungen in den Gerbereien, Genf (1923).

<sup>2)</sup> Wiener klinische Wochenschrift 1911, 737; Coll. 1911, 248.

<sup>3)</sup> Durch Kochsalz wird die keimtötende Wirkung der Salzsäure gegenüber Milzbrandsporen stark erhöht. Dies beruht wohl auf der durch Kochsalz verursachten pH-Erniedrigung.

<sup>4)</sup> Schnürer, l. c., Moegle, l. c., Gegenbauer und Reichelt, l. c.

Das Laugenverfahren<sup>1)</sup> ist im deutschen Reichsgesundheitsamt ausgearbeitet worden. Es beruht auf der Milzbrandsporen tötenden Wirkung von 0,5%iger (n/8) Natronlauge, der 1—10% Kochsalz zugesetzt wurde. Die Temperatur der Lauge soll 20° (mindestens aber 15°C) betragen, die erforderliche Einwirkungs-dauer wird für Rind- und Roßhäute mit 96 Stunden, für Kalb-, Schaf- und Ziegen-felle mit 72 Stunden angegeben. Nach Angabe des Befürworters dieses Verfahrens<sup>1)</sup> kommt eine Überlegenheit gegenüber dem Pickelverfahren nur dann in Betracht, wenn es „das Äschern und möglichst auch das Weichen ersetzt“. Diese Bedingung wird in der Praxis wohl kaum erfüllt werden. Da das Verfahren ferner für Chrom-kalbfelle nicht als erfolgversprechend bezeichnet wird und es bisher keinen Ein-gang in die Lederindustrie gefunden hat, so darf von der Mitteilung weiterer Einzelheiten abgesehen werden.

Bei strenger Beurteilung der bisherigen Vorschläge kommt man zum Er-gebnis, daß ein durchaus zuverlässiges, einfaches, billiges und in jeder Beziehung geeignetes Verfahren zur Tötung von Milzbrandsporen in Rohhäuten und Roh-fellen noch nicht gefunden ist, und Abt meint deshalb mit Recht, daß alle gesetz-lichen Verordnungen, die sich auf bisherige Verfahren stützen, eine unberechtigte Belästigung des Häutehandels vorstellen.

Außer Milzbrandsporen finden sich noch andere pathogene Verunreinigungen in der Rohhaut. J. Zeißler<sup>2)</sup> hat darauf hingewiesen, daß eigentlich sämtliche, in den äußeren Schichten des Erdbodens vorkommenden Bakterien — und hierzu gehören zahlreiche proteolytische anaerobe und aerobe sowie einige recht gefähr-liche pathogene Bakterien — sich auch in der Rohhaut vorfinden können. Die bakteriologische Untersuchung von Faulgruben, in denen sich Hautabfälle einer Leimfabrik befanden, und von alten Äscherbrühen hat diese Ansicht weitgehend bestätigt.

## 5. Kapitel.

### Chemie der Haut.

Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Haut gehört zu den unent-behrlichen Voraussetzungen für das Verständnis der Vorgänge im Gerbereibetrieb, Denn alle Veränderungen, welche die Haut in der Wasserwerkstätte und bei der eigentlichen Gerbung, sowie auch bei den der Gerbung folgenden Nachbehandlungen erleidet, sind letzten Endes durch Affinitätswirkungen der Haut bestimmt, sei es, daß sich diese Affinitätswirkungen in der Bildung von Hauptvalenzverbindungen (Salzbildung, Kondensationen) oder in der Bildung von Nebervalenzverbindungen (Molekülverbindungen, Adsorptionen) oder in Abbaureaktionen (Hydrolyse, Peptisierung) äußern. Die chemische Konstitution bestimmt in allen Fällen die Art und das Maß der Affinitätswirkung, und ohne Kenntnis der Konstitution ist eine erschöpfende Einsicht in die mannigfaltigen Vorgänge der Lederbereitung nicht zu erzielen.

<sup>1)</sup> H. Leymann, Milzbranderkrankungen in den Gerbereien, Studien und Be-richte des Internationalen Arbeitsamtes, Genf (1923).

<sup>2)</sup> Coll. 1926, 21.

Leider sind wir von einer genauen Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Haut noch sehr weit entfernt; denn die wichtigsten Bestandteile der Haut sind Proteine (Eiweißkörper), deren Konstitution nicht nur für die Gerbereiwissenschaft, sondern vor allem auch für die Biochemie und Medizin und für zahlreiche andere Zweige der Naturwissenschaft und Technik, ein ebenso schwieriges, wie derzeit noch unvollkommen erschlossenes Forschungsgebiet darstellt.

Außer Proteinen finden sich in der Haut noch Fette, Wasser und — in geringem Maße — Aschebestandteile. Eine kurze Zusammenstellung unserer heutigen Kenntnisse auf dem Gebiete der Proteine, soweit sie für den Gerbereichemiker von Interesse sein kann, sei hier vorausgeschickt.

### Die Proteine.

Die Proteine sind hochmolekulare Stoffe, die fast ausschließlich in kolloidem Zustande vorkommen und teils tierischen, teils pflanzlichen Ursprungs sind. Sie bilden das Protoplasma der Zelle, sie sind der wichtigste Bestandteil der Körperflüssigkeiten (Blut, Lymphe, Milch), und sie bilden die Gerüstsubstanzen der Tiere und Pflanzen, zu denen auch die Hautbestandteile gehören.

Über die Konstitution der Proteine ist mit Sicherheit bekannt, daß sie bei vollständiger Hydrolyse Aminosäuren<sup>1)</sup> bilden. Über die Bindungsweise, in welcher diese Aminosäuren im Protein enthalten sind, hat man noch keine völlig befriedigende Kenntnis. Sicher ist, daß die Verknüpfung von Aminosäuren zu Peptiden dabei eine wichtige Rolle spielt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß außer der peptidartigen Verkettung  $R-NH-CO-R'$  noch andere Bindungsarten im Protein vorkommen. So wurden schon von E. Fischer ringförmig angeordnete Peptidgruppen in Betracht gezogen und das Vorkommen solcher Diketopiperazine (Dioxo- oder Diacipiperazine) in den Proteinen von Ssadi koff und Zelinsky sowie von Abderhalden u. a. angenommen. Ferner sind peptidartige Bindungsmöglichkeiten am Peptidstickstoff und am Hydroxylsauerstoff (z. B. im Serin) zu erwägen<sup>2)</sup>. Dann wurden die Hypothesen einer Pyrrolstruktur und einer Ureidstruktur der Proteine aufgestellt. Und schließlich ist auch die Möglichkeit vorhanden, daß die Verknüpfung der Polypeptide (Peptone) im Protein nicht durch Hauptvalenzen, sondern durch Nebenvalenzen erfolgt, ähnlich wie Neutralsalze mit Aminosäuren<sup>3)</sup>, oder Sarkosinanhidrid mit Tryptophan<sup>4)</sup> verbunden sein können.

Alle diese Fragen, die auch den Gerbereichemiker interessieren müssen, bilden den Gegenstand der derzeitigen Proteinforschung. Zu ihrer Lösung werden außer rein organisch-chemischen Arbeiten auch Ergebnisse der Fermentforschung, röntgenspektroskopische Untersuchungen und kolloidchemische Methoden herangezogen.

Was zunächst die Frage betrifft, ob Diketopiperazine die hauptsächlichsten Grundkörper der Proteine bilden, so sei auf einige der zahlreichen Befunde hingewiesen, bei denen Diketopiperazinderivate d. h. Aminosäure-Anhydride unter den hydrolytischen Abbauprodukten von Proteinen nachgewiesen wurden.

<sup>1)</sup> Siehe Anhang S. 557—560.

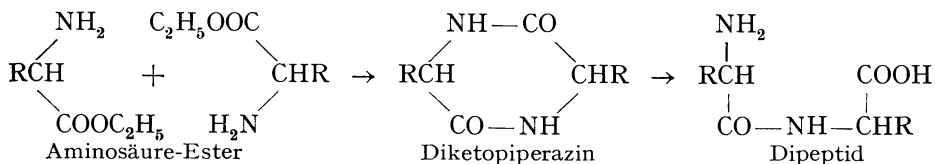
<sup>2)</sup> Siehe Anhang S. 561.

<sup>3)</sup> Siehe S. 78.

<sup>4)</sup> Siehe S. 77.

Bopp<sup>1)</sup> erhielt aus Kasein mit 25% iger Schwefelsäure Leucinanhydrid, E. Fischer<sup>2)</sup> und E. Abderhalden<sup>3)</sup> erhielten aus Seide Alanyl-Glycinanhydrid und Glycyl-1-Tyrosinanhydrid und aus Elastin Glycyl-1-Leucinanhydrid, und H. Dakin<sup>4)</sup> erhielt aus Gelatine Oxypropyl-Prolinanhydrid. Die Ausbeute an Diketopiperazinen wird stark erhöht, wenn man, wie Abderhalden<sup>5)</sup>, nur partiell hydrolysiert, im Vakuum einengt und mit Essigäther (oder anderen organischen Lösungsmitteln) erschöpfend auszieht, oder wenn man, wie Ssadikow und Zelinsky<sup>6)</sup>, mit stark verdünnter (z. B. 1% iger) Salzsäure unter Druck (bei 180° C) hydrolysiert. So erhielten Abderhalden und Suzuki<sup>7)</sup> aus Keratin (Gänsefedern) ein Anhydrid aus 2 Mol. 1-Prolin, 1 Mol. Oxyprolin und 1 Mol. Glycin; Gabrilow und Lewrowsky<sup>8)</sup> erhielten (durch Druckhydrolyse) aus Gelatine 1-Propyl-Glycin-Anhydrid.

Zur Bewertung dieser Befunde war es nötig, zu entscheiden, ob die nachgewiesenen Diketopiperazine im Protein vorgebildet waren, oder ob sie bei der hydrolytischen Behandlungsweise sekundär entstehen. Tatsächlich entstehen, wie schon Th. Curtius<sup>9)</sup> zeigte, aus Aminosäuren (bzw. Aminosäureestern) leicht Diketopiperazine und E. Fischer<sup>10)</sup> hat diese Methode im Verein mit der leichten Aufspaltung der Diketopiperazine mittels verdünntem Alkali zur Darstellung von Dipeptiden mit großem Erfolg benutzt.



Ebenso entstehen Diketopiperazine aus Dipeptiden, wenn man diese mit Wasser oder stark verdünnter Salzsäure (0,5%) unter Druck erhitzt, was den oben genannten Bedingungen des reichlichen Diketopiperazinbefundes aus Proteinen entspricht. Mit zunehmender Säurekonzentration und zunehmender Dauer des Erhitzens nimmt zwar die Ausbeute an Diketopiperazinen (aus Dipeptiden) ab, aber Abderhalden und Funk<sup>11)</sup> konnten aus Leucylglycin noch mit 25% iger Schwefelsäure geringe Mengen von Leucyl-Glycinanhydrid erhalten.

Man wird also aus dem Nachweis von Diketopiperazinen unter den Abbauprodukten der Proteine nicht mit Sicherheit darauf schließen dürfen, daß diese Diketopiperazine im Protein vorgebildet waren. Es ist wahrscheinlich, daß die bei der Hydrolyse von Proteinen entstehenden Dipeptide teils zu Aminosäuren hydrolysiert, teils zu Diketopiperazinen anhydriert werden; je nachdem, ob der erstere oder der letztere Vorgang überwiegt, wird man eine Zunahme oder Abnahme des Aminostickstoffs beobachten<sup>12)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. **69**, 28 (1849).

<sup>2)</sup> Ber. **39**, 753, 2315 (1906).

<sup>3)</sup> Ber. **40**, 3555 (1907).

<sup>4)</sup> Journ. Biol. Chem. **44**, 499 (1920).

<sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. **134**, 121 (1924).

<sup>6)</sup> Biochem. Zeitschr. **136**, 241 (1923).

<sup>7)</sup> Z. physiol. Chem. **127**, 281 (1923); **129**, 106 (1924).

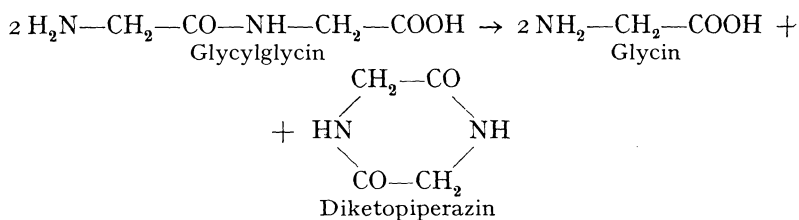
<sup>8)</sup> Biochem. Zeitschr. **190**, 278 (1927).

<sup>9)</sup> Ber. **16**, 753 (1883).

<sup>10)</sup> Ber. **34**, 2868 (1901).

<sup>11)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **53**, 19 (1907).

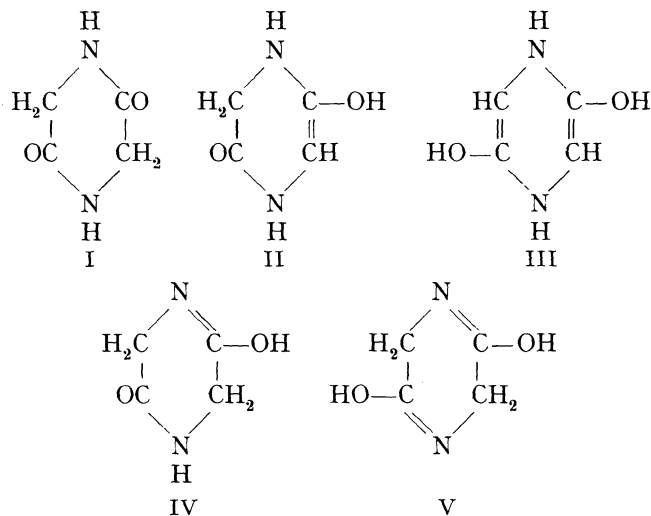
<sup>12)</sup> E. Klarmann, Die Rolle der cyclischen Aminosäureanhydride in der neueren Strukturchemie der Proteine. (Berlin 1929.) S. 18. Diesem Werke sind auch einige ältere Schrifttumhinweise entnommen.



Aber auch andere Beobachtungen wurden für und gegen die Diketopiperazintheorie des Proteinaufbaus angeführt. St. Goldschmidt<sup>1)</sup> fand, daß Natriumhypobromit auf freie Aminogruppen, nicht aber auf Peptidgruppen einwirkt; wohl aber werden Diketopiperazine rasch angegriffen und in Imidazolenderivate übergeführt. Da nun auch Proteine von Natriumhypobromit rasch angegriffen werden, schloß Goldschmidt auf das Vorhandensein von Diketopiperazinen im Protein. Es hat sich aber gezeigt, daß Natriumhypobromit auf die Guanidylgruppe<sup>2)</sup> (in Kreatin und Arginin), ferner auf Oxazole<sup>3)</sup> und andere im Protein wahrscheinliche Atomgruppierungen einwirkt, also ein zu vielseitiges Reagens ist, um die Diketopiperazinstruktur der Proteine mit ihm entscheiden zu können.

Der Umstand, daß Diketopiperazine durch Fermente nicht aufgespalten werden<sup>4)</sup>, während Proteine bekanntlich dem fermentativen Abbau unterliegen, wurde gegen das Vorkommen von Diketopiperazinen im Protein angeführt. Es wurde aber mit Recht zu bedenken gegeben, daß Diketopiperazine in zahlreichen tautomeren Formen auftreten können, und daß die Fermentwirkung auf solche Formen beschränkt sein kann, die wohl im natürlichen Protein, nicht aber im Laboratoriumsprodukt vorliegen.

Die folgenden Formelbilder geben Aufschluß über die Tautomeriemöglichkeiten:



<sup>1)</sup> St. Goldschmidt u. Ch. Steigerwald, Ber. **58**, 1346 (1925); St. Goldschmidt, E. Wiberg, F. Nagel u. K. Martin, Ann. **456**, 1 (1927).

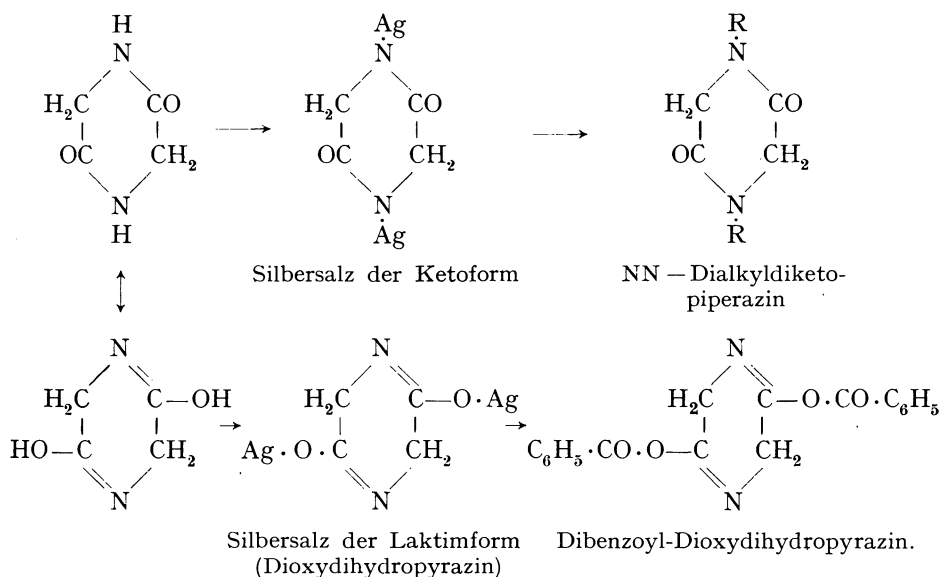
<sup>2)</sup> P. Brigl, R. Held u. K. Hartung, Zeitschr. f. physiol. Chem. **173**, 129 (1928).

<sup>3)</sup> P. Karrer u. Ch. Gränacher, Helv. Chim. Acta **7**, 736 (1924).

<sup>4)</sup> E. Abderhalden u. Kiko Goto, Fermentforschung **7**, 169 (1923); P. A. Levene u. M. H. Pfaltz, Zeitschr. f. Biol. Chem. **63**, 661 (1925); E. Waldschmidt-Leitz u. A. Schäffner, Ber. **58**, 1356 (1925).



I ist die gewöhnliche Diketiform, III ist eine Enolform, V ist eine Laktimform (Dioxydihydropyrazin), II und IV sind Zwischenformen. III wird von Abderhalden<sup>1)</sup> einem aus I durch Erhitzen mit Glycerin und Tyrosin auf 200°C bereiteten Produkt zugeschrieben, das ungesättigten Charakter zeigt (Permanganatentfärbung). V liegt der von Karrer, Gränacher und Schlosser<sup>2)</sup> gefundenen Dibenzoylverbindung des Glycinanhydrids zugrunde. Es hatte sich gezeigt, daß das Silbersalz des Glycinanhydrids mit Alkylhalogenen Stickstoff-Alkyl-Derivate gibt, während bei der Einwirkung von Benzoylchlorid Sauerstoff-Benzoyl-Derivate entstehen:



Wahrscheinlich beruht auch die leichte Aufspaltbarkeit der Diketopiperazine mittels Alkali auf der Bildung tautomerer Formen mit ungesättigten Bindungen.

Ferner suchte E. Abderhalden<sup>3)</sup> durch eine Reihe von Farbreaktionen das Vorkommen von Diketopiperazinen im Proteinmolekül zu beweisen. Aber die vorgeschlagenen Reaktionen (Rosafärbung beim Kochen mit Pikrinsäure, Rotfärbung mit m-Dinitrobenzol und mit 1, 3, 5-Trinitrobenzoesäure, Rotbraunfärbung mit m-Dinitrostilben) haben sich später nicht als spezifisch für Diketopiperazine erwiesen<sup>4)</sup>.

Gegen die Diketopiperazintheorie konnte auch geltend gemacht werden, daß das Auftreten von Tetrapeptiden bei der partiellen Proteinhydrolyse nicht durch Aufspaltung von Diketopiperazin erklärt werden könne. Hier haben aber einige Arbeiten M. Bergmann's gezeigt, daß Tetrapeptide wohl aus Diketopiperazinen

<sup>1)</sup> E. Abderhalden und E. Schwab, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* **149**, 100 (1925); **149**, 298 (1925).

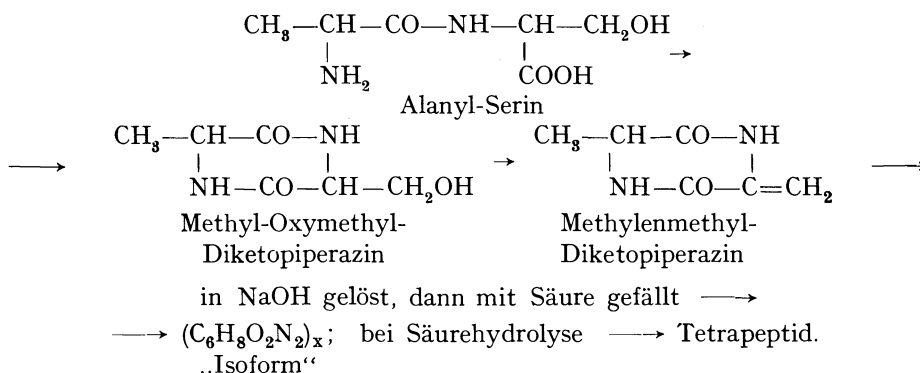
<sup>2)</sup> *Helv. Chim. Acta* **6**, 1108 (1923).

<sup>3)</sup> E. Abderhalden und E. Komm, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* **139**, 181 (1924); **140**, 99 (1924); E. Abderhalden und E. Schwab, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* **140**, 20 (1925).

<sup>4)</sup> M. Bergmann, *Coll.* 1924, 447.

entstehen können. Diese Arbeiten<sup>1)</sup>, die auch aus anderen Gründen das Interesse des Gerbereichemikers verdienen, seien an dieser Stelle etwas eingehender besprochen.

Aus Alanylserin wird (durch Behandeln mit Thionylchlorid) unter Ringbildung und Auftreten einer Methylengruppe (durch Wasserabspaltung) ein Methylmetylen-Diketopiperazin hergestellt, das sich als monomolekular erweist (M.G. 140) und Gerbstoff nicht adsorbiert. Wird dieses Produkt in Alkali gelöst (Bildung der Dinatriumverbindung) und dann wieder mit Säure gefällt, so erhält man einen hochmolekularen Stoff (die „Isoform“),  $(C_6H_8O_2N_2)_x$ , der Ähnlichkeit mit Proteinen aufweist, Gerbstoffe adsorbiert und bei der Säurehydrolyse ein Tetrapeptid liefert.



Wird das Methylenmethyl-Diketopiperazin nicht mit Natronlauge, sondern mit einer schwachen Base (Arginin, Guanidin, Ammoniak) behandelt, so tritt Umwandlung zu einer hochmolekularen, aber von der „Isoform“ verschiedenen Modifikation ein, welche „Alloform“ genannt wurde. Die Alloform entsteht auch aus Alanylserinanhydrid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Isoform und Alloform sind kristallin, adsorbieren Gerbstoffe und Farbstoffe und führen zum gleichen Tetrapeptid; sie unterscheiden sich voneinander durch die Farbe ihrer Natriumverbindungen, durch ihre Löslichkeit in siedendem Phenol, durch ihre Hydrierbarkeit und durch ihr Verhalten bei der Acetylierung. Die strukturelle Verschiedenheit wird auf Tautomerie des Grundkörpers (Methylenmethyl-Diketopiperazin) zurückgeführt.

Aus der Alloform ließ sich durch Formaldehyd ein Körper (das Formal-Methylenmethyl-Diketopiperazin) gewinnen, der in Wasser quillt, eine kolloide Lösung liefert, Gerbstoffe fällt, zu einem Gel erstarrt und in dünnen Schichten

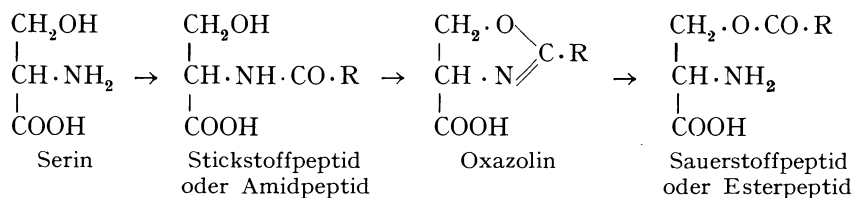
<sup>1)</sup> M. Bergmann, A. Miekeley und E. Kann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **140**, 128 (1924) und **146**, 247 (1925); M. Bergmann, A. Miekeley, F. Weinmann und E. Kann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **143**, 108 (1925); M. Bergmann und F. Stather, Zeitschr. f. physiol. Chem. **152**, 189 (1926); M. Bergmann und F. Stather, Ann. **448**, 32 (1926); M. Bergmann, Ann. **445**, 17 (1925); Koll.-Ztschr. **40**, 289 (1926), Ber. **59**, 2973 (1926); Coll. 1926, 488; M. Bergmann und H. Enßlin, Ann. **448**, 38 (1926); M. Bergmann und A. Miekeley, Ann. **458**, 40 (1927); M. Bergmann, A. Miekeley u. E. Kann, Biochem. Zeitschr. **177**, 1 (1926).

zu einem glasklaren Film eintrocknet, der Ähnlichkeit hat mit einem Gelatinefilm und sich mit Chromat lichtempfindlich machen läßt<sup>1)</sup>.

Die Gewinnung der Iso- und Alloform eines polymeren Methylenmethyl-Diketopiperazins gelang auch aus Dialanycystinanhidrid. In allen diesen Produkten d. h. in allen durch Wasserabspaltung gewonnenen Grundkörpern ist eine ungesättigte Seitenkette (die Methylengruppe) enthalten, und es ist fraglich, ob oder wie weit die beobachteten Umwandlungen in hochmolekulare Stoffe mit Kolloidcharakter auf dem Vorhandensein dieser ungesättigten Seitenkette beruhen. Analogieschlüsse auf konstitutionelle Verhältnisse in natürlichen Proteinen werden erst dann gestattet sein, wenn es gelingt, ähnliche Umwandlungen aus Diketopiperazinen zu erhalten, die keine ungesättigte Seitenkette besitzen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Vorkommen von Diketopiperazinen im Protein möglich<sup>2)</sup>, aber nicht bewiesen ist, und daß es unberechtigt ist, im Protein ausschließlich oder vorzugsweise Diketopiperazine anzunehmen.

Eine andere Frage, das Vorkommen von Sauerstoffpeptidbindungen betreffend, wurde von M. Bergmann<sup>3)</sup> geklärt, der verschiedene Benzoylderivate des Serins erhalten konnte, je nachdem die Benzoylgruppe am Stickstoff, am Sauerstoff oder an beiden verankert war. Die folgenden Formulierungen, in denen  $R = C_6H_5$  ist, aber auch den an  $-COOH$  hängenden Rest einer Aminosäure oder eines Peptids bedeuten könnte, veranschaulichen diese Verhältnisse:



Das Stickstoffpeptid ist gegen Alkali widerstandsfähig; es entsteht in alkalischer Lösung. Das Sauerstoffpeptid ist gegen Säure widerstandsfähig; es entsteht in saurer Lösung. Der Übergang erfolgt über das Oxazolin, das eine Zwischenform vorstellt. Solche Umwandlungen könnten auch in den natürlichen Proteinen auftreten und sowohl die Säure- und Alkaliempfindlichkeit wie das Verhalten gegen Fermente beeinflussen.

Zu Oxazolinen, Oxazolen und Imidazolonen gelangten auch Karrer und Gränacher<sup>4)</sup> bei Ringschließungen aus Peptiden (nach erfolgter Enolumlagerung). Das Vorkommen von Oxazolderivaten im natürlichen Protein wird aber von Gränacher bezweifelt, da die aus den Oxazolen abgespaltenen Aminosäuren auch dann inaktiv sind, wenn zur Oxazoldarstellung optisch-aktive Säuren verwendet werden.

Eine ganz andere Auffassung von der Proteinstruktur vertritt Troensegaard<sup>5)</sup>, der das Protein vorwiegend aus Pyrrolringen aufgebaut annimmt. Die folgende

<sup>1)</sup> M. Bergmann, Coll. 1926, 494.

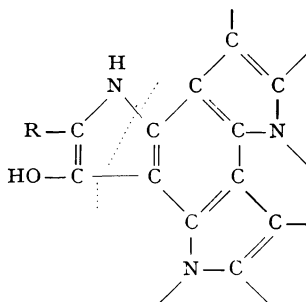
<sup>2)</sup> Es könnte sich z. B. um Diketopiperazine mit peptidartig gebundenen Aminosäuren oder Peptidketten handeln.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **140**, 128 (1924).

<sup>4)</sup> Helv. Chim. Acta **7**, 763 (1924).

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **112**, 86 (1920); **127**, 137 (1923); **133**, 116 (1924); **142**, 35 (1925); **143**, 304 (1925); **153**, 93 (1926).

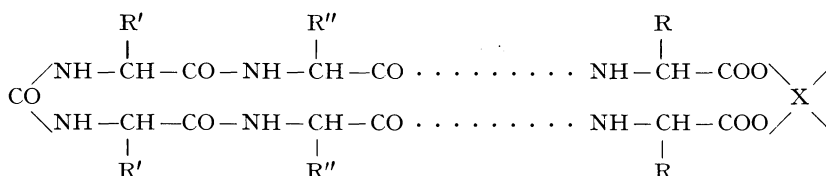
Formulierung soll neben den Pyrrolringen auch das gelegentliche Entstehen von Benzolringen und die Bildung von Aminosäuren beim Proteinabbau zeigen.



Für die Pyrroltheorie wird geltend gemacht, daß sie besser als die Peptidtheorie die tatsächliche Bindung zahlreicher Methylgruppen (bei der Methylierung) erklärt (Peptidgruppen lassen sich nicht methylieren), und daß die Beschleunigung einer Farbreaktion (zwischen Tryptophan und Aldehyden), die durch Pyrrole erfolgt, in guter Übereinstimmung steht mit der beschleunigenden Wirkung der pyrrolhaltigen Protein-Abbauprodukte. Hydrolysierte Gelatine enthält 14,1 % Oxyprolin und 9,5 % Prolin, ihre Farbbeschleunigung entspricht einem Gesamtgehalt von 26 %, während die unbehandelte Gelatine eine wesentlich größere Beschleunigung (entsprechend 74 % Pyrrolkernen) verursacht; hieraus wird auf eine große Menge vorgebildeter Pyrrolkerne in der Gelatine geschlossen.

Gegen die Pyrroltheorie wird angeführt, daß die Bildung von Pyrrolringen beim Abbau wahrscheinlich zum Teil sekundär (durch Ringschließung aus Aminosäuren) entsteht, und daß die Fermentwirkungen sich voraussichtlich mit der Pyrrolstruktur nicht werden in Einklang bringen lassen.

Schließlich sei noch die Ureidtheorie der Proteine erwähnt. Sie wurde zuletzt von P. Brigl vertreten, der das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff im Protein als unvereinbar mit der Peptidtheorie ansieht. Da die Peptidgruppen überwiegen, so sollte das Verhältnis nahezu 1 : 1 sein; tatsächlich ist der Quotient beträchtlich größer als 1. Brigl und Held<sup>1)</sup> tragen diesem Umstande Rechnung, indem sie eine harnstoffartige Verkettung verschiedener Peptide (am Stickstoff) und eine esterartige Verknüpfung derselben (am Sauerstoff) annehmen:



Eine solche Struktur würde verlangen, daß beim Erhitzen mit Natronlauge CO<sub>2</sub> abgespalten wird<sup>2)</sup>, daß bei Säurehydrolyse Hydantoine entstehen<sup>3)</sup>, und daß Fermente unwirksam sind<sup>4)</sup>. Diese Folgerungen stimmen aber mit dem Verhalten der Proteine nicht überein.

Den bisher besprochenen Anschauungen über die Zusammensetzung der Proteine ist der eine Gedanke gemeinsam, daß die im Protein enthaltenen Atome und Atomgruppen hauptvalentig miteinander verbunden sind. Bei der Auffassung

<sup>1)</sup> P. Brigl und H. Held, Zeitschr. f. physiol. Chem. **152**, 230 (1926).

<sup>2)</sup> St. Goldschmidt, Zeitschr. f. physiol. Chem. **165**, 149 (1927).

<sup>3)</sup> Ch. Gränacher und H. Landolt, Helv. Chim. Acta **10**, 799 (1927).

<sup>4)</sup> E. Abderhalden u. W. Kröner, Zeitschr. f. physiol. Chem. **168**, 120 (1927).

der Proteine als hochmolekulare Stoffe würde dies bedeuten, daß Molekulargewichte von Tausenden und Zehntausenden durch netzartige Riesenketten zustande kommen, und daß jeder Abbau durch eine Aufspaltung von Hauptvalenzen verursacht sein muß.

Demgegenüber soll nun eine Auffassung besprochen werden, nach welcher der hauptvalentige Aufbau nur für jene Gebilde mittlerer Molekulargröße gilt, die man als Peptone zu bezeichnen pflegt und für welche die Auffassung als Polypeptide unter etwaiger Mitwirkung anderer in den obigen Ausführungen besprochener Bindungsarten zutreffen mag. Diese Peptone sollen aber miteinander nicht wieder durch Hauptvalenzen verknüpft sein, sondern sie sollen nach Art der Molekülverbindungen nebervalentig miteinander verbunden sein\*). Für die strukturchemische Formu-

\*) Die hier vertretene Auffassung hat der Verfasser schon im Jahre 1920 in einem Vortrage „Über einige Probleme der gerbereichemischen Forschung“ ausgeführt und begründet<sup>1)</sup>. In einer Reihe weiterer Veröffentlichungen hat Verfasser diese Auffassung zum leitenden Gedanken einiger Arbeiten über den Neutralsalzeinfluß und die Quellungserscheinungen bei Kollagen und Gelatine gewählt. Es waren allerdings schon vorher im Schrifttum Hinweise gleichen Sinnes — wenn auch nur ganz kurzer Art — vorhanden. So spricht Cohnheim in seiner Chemie der Eiweißkörper<sup>2)</sup> von der Möglichkeit, „daß das Eiweiß aus einer Anzahl koordinierter Peptone und Peptide besteht, in die das Eiweißmolekül zunächst zerfällt“, und R. O. Herzog sagt in einem Artikel über Eiweißstoffe<sup>3)</sup>, daß „weitere Förderung von der Erkenntnis der Nebervalenzen zu erwarten“ ist. Schließlich hat K. Heß<sup>4)</sup> in einer Arbeit über die Konstitution der Zellulose darauf hingewiesen, daß seine Vorstellungen über den Aufbau komplexer Kohlehydrate auch auf Eiweißstoffe übertragbar seien. Aber alle diese Hinweise haben zu einer Weiterführung des Gedankens und zu einer Ausnutzung seines Wertes als Arbeitshypothese auf dem Gebiete der Proteinforschung nicht geführt.

Als dann die röntgenspektrischen Untersuchungen einiger Eiweißkörper das Vorhandensein kleiner Elementarkörper wahrscheinlich machten<sup>5)</sup>, wurde von verschiedenen Forschern<sup>6)</sup> der Gedanke der Nebervalenzverkettung dieser Elementarkörper aufgenommen, wobei es sich aber meist um die Vorstellung von Diketopiperazinen als Grundkörpern handelte.

Es ist dabei von untergeordneter Bedeutung, ob von Nebervalenzen, Restaffinitäten oder Gitterkräften, von Assoziationen oder Aggregationen, von Molekülverbindungen oder übermolekularem Aufbau die Rede ist. In den letzten Jahren hat aber diese Ansicht wieder stark an Boden verloren. Maßgebend für diese Abkehrung von dem Gedanken der Nebervalenzverkettung waren wohl in erster Linie die Arbeiten von Waldschmidt-Leitz, der die irrtümliche Auffassung widerlegte, daß Pepsin lediglich Nebervalenz spaltend wirkt, indem er nachwies, daß auch bei der Pepsinwirkung freie Amino- und Carboxylgruppen entstehen.

Hervorgehoben sei aber, daß P. Pfeiffer<sup>7)</sup>, auf dessen grundlegenden Arbeiten über Molekülverbindungen der Aminosäuren und Peptide die obige Auffassung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 456 (1920); Coll. 1920, 255; s. a. Science **57**, 483 (1923).

<sup>2)</sup> Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper. 3. Aufl. Braunschweig (1911). S. 77.

<sup>3)</sup> Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chem. 495 (1916).

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 232 (1920).

<sup>5)</sup> R. O. Herzog u. W. Janke, Ber. **53**, 2162 (1920); R. O. Herzog, Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 697 (1922); R. Brill, Ann. **434**, 204 (1923); R. O. Herzog und M. Kobel, Zeitschr. f. physiol. Chem. **134**, 299 (1924).

<sup>6)</sup> M. Bergmann, Coll. 1922 314; Coll. 1925 556; E. Abderhalden, Naturwissenschaften **12**, 719 (1924).

<sup>7)</sup> Organische Molekülverbindungen. 2. Aufl., (Stuttgart 1927.) S. 320.

lierung dieser Nebenvalenzverbindungen sind Analogiefälle wertvoll, die zum Verständnis der hier vertretenen Auffassung wesentlich beitragen (s. S. 76). In kolloidchemischer Vorstellungsweise kann man sich die Affinitätswirkung zwischen den Peptonen, analog zu der Affinitätswirkung der Moleküle oder Atome in einem Kolloidteilchen (z. B. der Goldatome in einem kolloiden Goldteilchen, der Schwefelmoleküle in einem kolloiden Schwefelteilchen, der Zinnsäuremoleküle in einem kolloiden Zinnsäureteilchen usw.) denken, nur mit dem Unterschiede, daß das kolloide Gold- oder Schwefel- oder Zinnsäureteilchen aus Atomen bzw. Molekülen gleicher Art besteht, während das Proteinteilchen aus Peptonen verschiedener Art bestehen kann. Nach dieser Auffassung der Proteine als Nebenvalenzverbindungen (Molekülverbindungen) von Peptonen wird man beim Abbau zweierlei Vorgänge zu unterscheiden haben, welche beide gleichzeitig nebeneinander verlaufen können:

Den Abbau ohne Aufspaltung von Hauptvalenzen (peptisierender Abbau) und den Abbau mit Aufspaltung von Hauptvalenzen (hydrolysierender Abbau).

Der rein peptisierende Abbau führt zu kleineren Peptonkomplexen und schließlich zu den einzelnen Peptonen. Er hat keine Neubildung aktiver Gruppen (z. B. Aminogruppen oder Carboxylgruppen) zur Folge.

Der hydrolytische Abbau führt zu neuen aktiven Gruppen, was z. B. durch die Formoltitration (s. S. 79), durch die Titration in alkoholischer oder azetonischer Lösung<sup>1)</sup> oder durch den van Slyke-Stickstoff<sup>2)</sup> nachweisbar ist.

Beim hydrolytischen Abbau können einzelne Aminosäuren oder Peptide aus einem Pepton herausgerissen werden, es können einzelne Peptone weitgehend hydrolysiert sein, ehe andere Peptone angegriffen erscheinen, und es wird schließlich — bei vollständiger Hydrolyse — zur gänzlichen Aufspaltung in die bekannten Aminosäuren kommen.

Auch der rein peptisierende Abbau hat feine Valenzverteilungen zur Folge, da er auf Spaltung bzw. Umgruppierung von Nebenvalenzen beruht. Da nun Fermente für solche feine Valenzverteilungen empfindlich sind, so erklärt sich der Einfluß, den ein peptisierender Abbau auf die nachträgliche Fermentwirkung ausübt. Dadurch wird auch der Einfluß der Quellung, der Neutralsalzwirkung und anderer, die Hauptvalenzen unverändert lassender Einwirkungen auf den Fermentangriff verständlich.

Für die Annahme von Nebenvalenzbindungen zwischen den Peptonen sprechen folgende Analogiefälle, welche Molekülverbindungen von Aminosäuren

---

fußt, auch heute noch der Meinung ist, „daß Nebenvalenzabsättigungen beim Aufbau der Eiweißkörper eine Rolle spielen müssen“. O. Gerngroß<sup>3)</sup> betrachtet im Sinne dieser Anschauung die Umwandlung von Kollagen in Gelatine als Peptisierung und nicht als Hydrolyse. Die sehr interessanten Arbeiten von K. H. Meyer und H. Mark<sup>4)</sup> lassen die Rolle der Nebenvalenzkräfte im Proteinkomplex in neuem Lichte erscheinen. (Siehe auch S. 127.)

---

<sup>1)</sup> Linderström-Lang, Z. physiol. Ch. **173**, 32 (1928).

<sup>2)</sup> Unter Van Slyke-Stickstoff ist der durch Einwirkung von salpetriger Säure frei werdende Stickstoff verstanden (vgl. S. 80).

<sup>3)</sup> Coll. 1924, 420.

<sup>4)</sup> K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. (Leipzig 1930.)

oder Diketopiperazinen mit Neutralsalzen und mit zahlreichen organischen Stoffen betreffen, und bei denen nicht nur das Verhältnis der Komponenten, sondern auch die Lokalisierung der Nebervalenzbindungen festgestellt ist. Diese Arbeiten, die wir P. Pfeiffer<sup>1)</sup> verdanken, sollen wegen ihrer Wichtigkeit für die hier vertretene Auffassung der Proteinstruktur etwas ausführlicher besprochen werden.

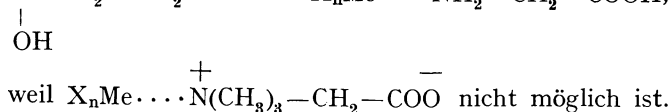
Molekülverbindungen von Aminosäuren, Diketopiperazinen und Peptiden mit Neutralsalzen wurden von P. Pfeiffer und Mitarbeitern in großer Zahl in kristallisierter Form gewonnen. Von Neutralsalzen handelt es sich um Halogenide 1-, 2- und 3-wertiger Metalle, von Aminosäuren um Glykokoll, Sarkosin (Methylglykokoll) und Alanin, von Diketopiperazinen um das Glykokollanhydrid, von Peptiden um Glycylglycin, Alanylglycin, Diglycylglycin und Triglycylglycin<sup>2)</sup>.

Diese Verbindungen zeigen ein einfaches molekulares Verhältnis der Komponenten im Sinne der folgenden Zusammenstellung, in der R eine Aminosäure oder ein Peptid und MeX (bzw. MeX<sub>2</sub> oder MeX<sub>3</sub>) ein Metallhalogenid vorstellt.

R : MeX	R : MeX <sub>2</sub>	R : MeX <sub>3</sub>
1 : 1	1 : 1	
2 : 1	2 : 1	
3 : 1	3 : 1	3 : 1
4 : 1	4 : 1	

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die Nebervalenzbindung zu lokalisieren (Metall an Carbonylsauerstoff, Metall an Stickstoff, Amphisalzbildung), ist nur die Bindung von Metall an Carbonylsauerstoff in Übereinstimmung mit dem Tatsachenmaterial. Die Bindung von Metall an Stickstoff kommt nicht in Betracht, weil ganz analoge Molekülverbindungen auch von Betainen mit Neutralsalzen gebildet werden, und weil die Betaine koordinativ<sup>3)</sup> gesättigten Stickstoff enthalten.

Beispiel: X<sub>n</sub>Me . . . . O=C—CH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> und nicht X<sub>n</sub>Me . . . . NH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—COOH,

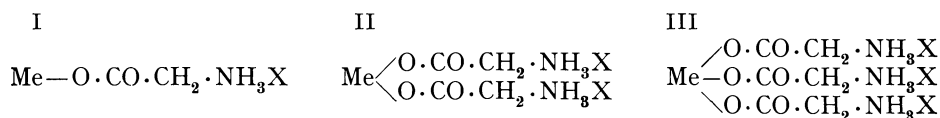


Aber auch die Auffassung der Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren als Amphisalze ist unhaltbar, da nach dieser Auffassung nur solche Molekülverbindungen vorkommen sollten, bei denen auf jeden negativen Rest X höchstens ein Aminosäuremolekül entfällt:

<sup>1)</sup> Eine übersichtliche Zusammenstellung findet sich in P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. 2. Aufl. Stuttgart, (1927). S. 136—155.

<sup>2)</sup> Die Neutralsalzverbindungen des Triglycylglycins wurden nur amorph erhalten.

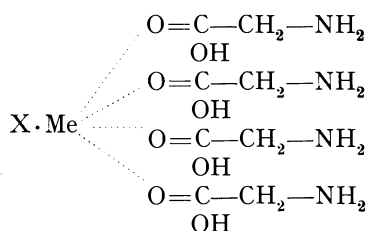
<sup>3)</sup> Über koordinative Bindung s. S. 323.



Es gibt aber Neutralsalzverbindungen, welche mehr Aminosäuremoleküle enthalten als negative Säurereste. Für diese Verbindungen ist eine Formulierung als Amphisalze unmöglich. Z. B.



Man wird also Nebervalenzbindung zwischen Metall und Carbonylsauerstoff anzunehmen haben; z. B.



Bei den Aminosäuren äußert sich die Einwirkung von Neutralsalzen deutlich in Löslichkeitsbeeinflussungen. Bei den Proteinen zeigt sich die Neutralsalzwirkung in mannigfacher Weise; mit der Bildung von Molekülverbindungen ist diese Wirkung nicht erschöpft.

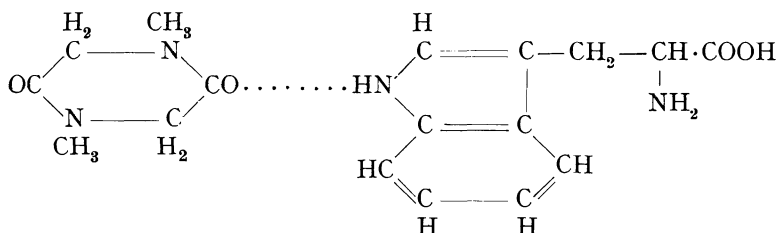
Die Frage, ob man die Verbindungen von Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw.) mit Aminosäuren analog zu den besprochenen Neutralsalzverbindungen auffassen darf, muß noch offen bleiben. Sehr wahrscheinlich wirken Säuren nur auf die basischen Gruppen der Aminosäuren.

Außer mit Neutralsalzen geben Aminosäuren, Diketopiperazine und Peptide auch mit verschiedenen organischen Stoffen Molekülverbindungen<sup>1)</sup>. Erwähnt seien die von P. Pfeiffer untersuchten Verbindungen von Glycinanhydrid und Sarkosinanhydrid mit den drei Aminobenzoesäuren, mit Diphenylamin, Carbazol, Phenylendiamin, Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon, Pyrogallol, Oxyazobenzol, Aminoazobenzol u. a., wobei es stets gelang, die Nebervalenzbindung zu lokalisieren. Für die Proteinchemie von besonderer Wichtigkeit ist aber die Molekülverbindung zwischen zwei Proteinbausteinen, dem Sarkosinanhydrid und dem Tryptophan. Dieser Verbindung kommt folgende Formel zu, in welcher die Nebervalenzbindung zwischen einem Carbonylsauerstoff des Sarkosinanhydrids und dem Wasserstoff am Indolstickstoff des Tryptophans angenommen ist. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, daß am Indolstickstoff methylierte Indolderivate mit Diketopiperazinen keine Molekülverbindung geben, und daß auch rein aliphatische Aminosäuren dies nicht tun<sup>2)</sup>.

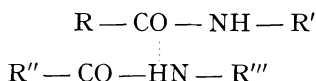
<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. 2. Aufl., S. 316—320.

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, loc. cit., S. 319.





Von einer solchen Nebervalenzbindung zwischen zwei einfachen Bausteinen des Proteins ist es nur ein kleiner Schritt, Nebervalenzbindungen zwischen Polypeptiden (innerhalb des Proteins) anzunehmen, wofür Carbonylsauerstoff und an Stickstoff gebundene Wasserstoffe in großer Zahl zur Verfügung stehen.



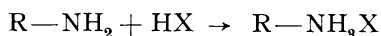
Es ist aber noch verfrüht, über die Art einer solchen Nebervalenzverkettung Vermutungen anzustellen.

Als Arbeitshypothese aber ist die Annahme, daß die Proteine aus Peptonen bestehen, die durch Nebervalenzen miteinander verbunden sind, ebenso berechtigt, wie irgendeine andere der heute vertretenen Annahmen. Wegen ihrer Anschaulichkeit und Fruchtbarkeit soll dieser Arbeitshypothese in den folgenden Abschnitten dieses Buches der Vorzug gegeben werden.

Es soll nun das Reaktionsvermögen der wichtigsten aktiven Gruppen des Proteins an einfachen Beispielen erläutert werden, insoweit es sich um Einwirkungen handelt, die gerbereichemisches Interesse verdienen. Von aktiven Gruppen werden die primäre Aminogruppe, die Carboxylgruppe und die Peptidgruppe besprochen.

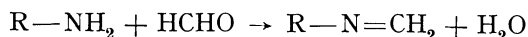
### Reaktionen der freien Aminogruppe.

1. Mit Säuren: Bildung von Ammoniumsalzen.



Außer den endständigen Aminogruppen kommen für die Säurebindung auch die Imidazol- und Guanidylgruppen, sowie der Pyrrolidin- und Indolstickstoff in Betracht. Den Peptidgruppen kommt ein nennenswertes Säurebindungsvermögen nicht zu, sofern man aus dem Verhalten löslicher Polypeptide<sup>1)</sup> auf das Verhalten unlöslicher Proteine schließen darf.

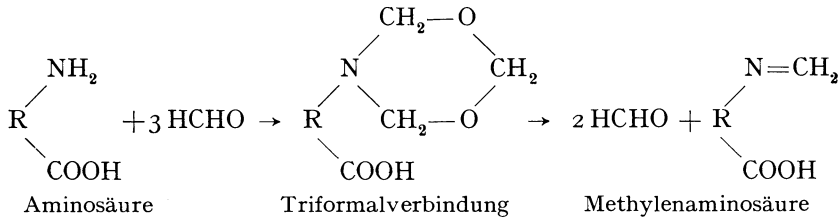
2. Mit Formaldehyd: Bildung von Methylenaminverbindungen.



Besonders wichtig ist die Einwirkung von Formaldehyd auf  $\alpha$ -Aminosäuren; denn auf ihr beruht die im gerbereichemischen Laboratorium unentbehrliche Sörensen'sche Formoltitration.

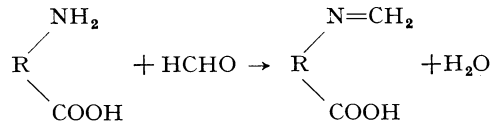
<sup>1)</sup> E. Stiasny und H. Scotti, Ber. **63**, 2977 (1930); Coll. 1930, 509.

Wie M. Bergmann<sup>1)</sup> gezeigt hat, entsteht bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Aminosäuren primär eine Triformalverbindung, die sekundär unter Formaldehydabspaltung in die Methyleneaminosäure übergeht.



Aus der amphoteren Aminosäure, bei der die saure Carboxylgruppe nur wenig über die basische Aminogruppe überwiegt, so daß nur ein sehr schwach saurer Gesamtcharakter resultiert, entsteht durch Überführung der basischen Aminogruppe in die neutrale Methyleneaminogruppe eine ausgesprochene Säure, die sich gegen Phenolphthalein titrieren läßt.

Bei der Formoltitration ist zu bedenken, daß die Reaktion



nur in stark alkalischer Lösung zu Ende geht. Man muß also auf ein starkes Phenolphthaleinrot titrieren, muß dann mit Säure auf blaßrosa zurücktitrieren und durch tropfenweisen Zusatz von Alkali jenen deutlich roten Farbton erreichen, den die Vergleichsflüssigkeit besitzt. Die Vergleichsflüssigkeit wird bereitet, indem man eine verdünnte Formaldehydlösung (vom gleichem Formaldehydgehalt und Volumen wie beim Hauptversuch) mit Phenolphthalein (gleiche Menge wie beim Hauptversuch) versetzt und mit  $n/5$  NaOH auf stark rot, dann mit  $n/5$  HCl auf rosa, dann mit 2–3 Tropfen  $n/5$  NaOH auf deutlich rot titriert. Vor Beginn der Titration ist die zu untersuchende Lösung auf  $p_H = \sim 7$  zu bringen.

So wie Aminosäuren reagieren auch Peptide, sofern sie freie Amino- und Carboxylgruppen besitzen. Aus dem Verhältnis von formoltitierbarem Stickstoff zu Gesamtstickstoff kann man auf die Art des Peptides (Di-Tri-Tetra- usw. Peptid) schließen. Dieses Verhältnis ist bei Monoaminosäuren gleich 1, bei Dipeptiden gleich 0,5, bei Tripeptiden gleich 0,33 usw. Bei Diaminosäuren ist nur eine Aminogruppe formoltitierbar; die andere reagiert wohl mit Formaldehyd, ohne jedoch eine meßbare Aziditätserhöhung zu verursachen. Bei Lysin ist deshalb

das Verhältnis:  $\frac{\text{formoltitierbarer Stickstoff}}{\text{Gesamtstickstoff}} = 0,5$ , bei Arginin 0,25, bei Histi-

din 0,33. In dem durch Säurehydrolyse gebildeten Aminosäuregemisch kann man also über das Verhältnis von Mono- zu Diaminosäuren durch Formoltitration und Kjeldahlbestimmung einen orientierenden Aufschluß gewinnen. Beim Trypto-

phan ist das Verhältnis:  $\frac{\text{formoltitierbarer Stickstoff}}{\text{Gesamtstickstoff}}$  ebenfalls 0,5. Prolin, Oxyprolin, Diketopiperazin geben keine Formoltitration.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **131**, 18 (1923); Coll. 1923, 345.

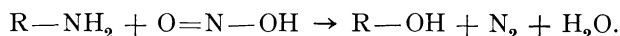
Bei chemischen und fermentativen Abbaureaktionen gestattet die Formoltitrationsmethode eine bequeme Verfolgung der hydrolytischen Vorgänge. Abbaureaktionen, die ohne Erhöhung der Formoltitrationswerte verlaufen, sind nicht als hydrolytische Reaktionen, sondern als Peptisierungen (Aufspaltung von Nebenvalenzen) aufzufassen.

Will man den Hydrolysierungsgrad bestimmen, so braucht man nur die Formoltitration des betreffenden Proteins vor und nach der Hydrolyse mit der Formoltitration in Beziehung zu bringen, die nach vollständiger Hydrolyse (nach mehrstündigem Kochen mit 25%iger Schwefelsäure) gefunden wird.

Beispiel: Sei  $n = \text{mg N}$ , die bei der Formoltitration von teilweise hydrolysiertes Gelatine auf 1 ccm  $n/5$  NaOH entfallen, so ist, da erfahrungsgemäß<sup>1)</sup> 1 ccm  $n/5$  NaOH = 5,8 mg N in vollständig hydrolysiertes Gelatine, und 1 ccm  $n/5$  NaOH = ca. 180 mg N in unvorbehandelter Gelatine, der Hydrolysierungsgrad  $x = 100 \cdot \frac{180 - n}{174}$ .

Bei Polypeptiden nimmt der Wert  $n$  mit wachsender Zahl von Peptidgruppen zu. Bei Proteinen ist  $n$ , entsprechend der geringen Zahl freier Aminogruppen, groß. Es ist aber auch bei Proteinen eine Aziditätserhöhung durch Einwirkung von Formaldehyd nachweisbar. Bei unlöslichen Proteinen (Kollagen) gelingt dieser Nachweis durch vergleichende Bestimmung des Säureaufnahmevermögens (vor und nach der Formaldehydbehandlung). Das formolisierte Kollagen nimmt, entsprechend seiner erhöhten Azidität, weniger Mineralsäure auf als das unbehandelte Kollagen (s. a. S. 157). Auch die Verlegung des isoelektrischen Punktes des Kollagens durch Formaldehydbehandlung beweist die Aziditätserhöhung.

### 3. Mit salpetriger Säure: Stickstoffentwicklung.

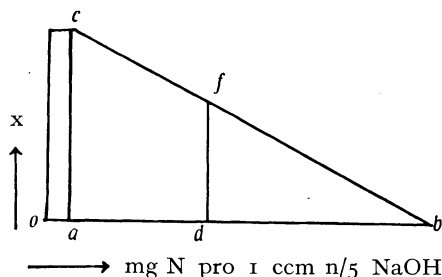


Mit dieser Reaktion läßt sich der mit salpetriger Säure abspaltbare Stickstoff in Proteinen, Peptiden und Aminosäuren bestimmen; das Anwendungsbereich entspricht ungefähr dem der Formoltitration. Apparativ ausgearbeitet wurde die Reaktion von D. D. van Slyke<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> E. Stiasny, Coll. 1910, 184; W. A. Atkin und W. E. Palmer, J.S.L.T.C. 1920, 111; Coll. 1921, 387.

<sup>2)</sup> Erklärung: In nebenstehender Abbildung bedeutet die Ordinate den Hydrolysierungsgrad  $x$ , die Abszisse den Wert  $n$  bei verschieden weitgehend hydrolysiertes Gelatine.

$$\begin{aligned} 0a &= 5,8 \\ 0b &= 180 \\ ac &= 100 \\ 0d &= n = \text{mg N pro 1 ccm } n/5 \text{ NaOH} \\ &\quad \text{(Formoltitration)} \\ fd &= x = \text{der gesuchte Hydrolysengrad} \\ \frac{fd}{ac} &= \frac{db}{ab}, \text{ d. h. } \frac{x}{100} = \frac{180 - n}{180 - 5,8} \\ x &= 100 \cdot \frac{180 - n}{174,2} \end{aligned}$$

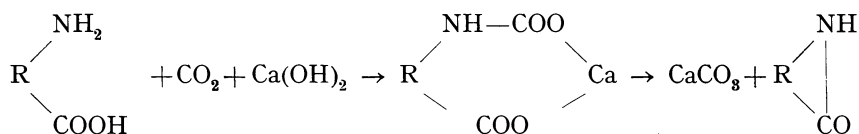


<sup>3)</sup> Ber. 43, 3170 (1910); s. a. E. Stiasny u. S. R. Das Gupta, Coll. 1925, 31 u. 62.

Alle Monoaminosäuren geben innerhalb fünf Minuten den gesamten Stickstoff ab; das gleiche gilt für das Lysin (Reaktionszeit  $\frac{1}{2}$  Std.). Arginin reagiert nur mit  $\frac{1}{4}$  des Gesamtstickstoffs (die Guanidylgruppe reagiert nicht), Histidin mit  $\frac{1}{3}$  und Tryptophan mit  $\frac{1}{2}$  des Gesamtstickstoffs. Prolin, Oxyprolin, Diketopiperazin reagieren nicht. Manche Peptide reagieren quantitativ mit den freien Aminogruppen (und nur mit diesen); andere scheinen teilweise auch mit den Iminogruppen — vielleicht nach vorhergehender Hydrolyse — zu reagieren<sup>1)</sup>. Eieralbumin reagiert mit 3% seines Stickstoffgehalts, Kollagen und Gelatine reagieren ebenfalls nur in sehr geringem Ausmaße. Man nennt den Vorgang bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Proteine Desaminierung und spricht von Desaminoglutin, Desaminokasein usw. Das Verhalten dieser Desaminoproteine bei der Einwirkung von Säuren, Alkalien und gerbenden Stoffen verschiedener Art ist für das Verständnis der Gerbvorgänge wichtig.

#### 4. Mit Kohlendioxyd: Carbaminsäurebildung.

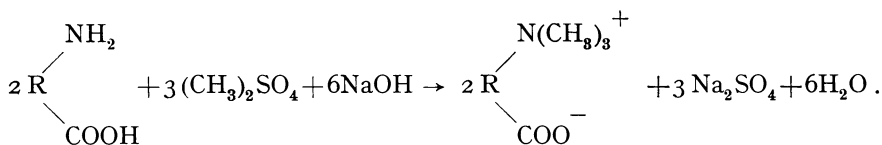
Werden Aminosäuren oder Peptide in Kalklösung mit Kohlendioxyd behandelt, so entsteht das Calciumsalz einer Carbaminsäure, das beim Kochen Calciumcarbonat abscheidet.



E. Siegfried<sup>2)</sup> hat diese Reaktion dazu verwendet, um aus dem molaren Verhältnis von abgeschiedenem  $\text{CaCO}_3$  zu Gesamtstickstoff Schlüsse zu ziehen. In der Gleichung  $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{N}} = \frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{1}{x}$  bedeutet  $x$  die Anzahl Stickstoffatome, die auf ein aufgenommenes  $\text{CO}_2$ -Mol entfallen. Bei Monoaminosäuren ist  $x = 1$ ; bei Dipeptiden ist  $x < 2$  (1,63—1,79); bei Tripeptiden  $< 3$  (2,87); bei Tetrapeptiden  $< 4$  (3,29). Hieraus geht hervor, daß nicht nur die primäre Aminogruppe, sondern auch die Peptidgruppe an der Reaktion beteiligt ist.

#### 5. Mit Dimethylsulfat: Methylierung der Aminogruppen.

Beim Schütteln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung geben die meisten Aminosäuren Stickstoff-Trimethylderivate, d. h. Betaine.



Die Auffassung der Betaine als Dipolverbindungen (ältere Schreibweise:  $\begin{array}{c} \text{N(CH}_3)_3 \\ | \\ \text{R} \\ | \\ \text{COO} \end{array}$ )

<sup>1)</sup> E. Fischer u. W. Kölker, Ann. **340**, 177 (1905).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. **44**, 85 (1905) und **46**, 410 (1905).

stammt von Bredig<sup>1)</sup> und wird durch Betrachtungen von Langmuir<sup>2)</sup> und P. Pfeiffer<sup>3)</sup> gestützt.

Peptide und Proteine reagieren ebenfalls mit ihren freien Aminogruppen (und nur mit diesen) unter Bildung von Betainen. Die Peptidgruppen reagieren nicht und dadurch unterscheidet sich das Dimethylsulfat als Reaktionsmittel vom Formaldehyd und von der salpetrigen Säure, die beide sowohl mit den primären Aminogruppen wie mit den Peptidgruppen in Reaktion treten.

Edlbacher bestimmt in gleichen Mengen der Versuchsflüssigkeit den Gesamtstickstoff und das nach der Behandlung mit Methylsulfat an Stickstoff gebundene Methyl und bezeichnet mit Stickstoffmethylzahl die Anzahl Methylgruppen, die an 100 Stickstoffatome gebunden sind. Mit zunehmender Hydrolyse (Freiwerden von Aminogruppen) wächst natürlich die Stickstoff-Methylzahl.

6. Von anderen Reaktionen der freien Aminogruppe seien noch die Acylierungen und die Einwirkung von Phenylisocyanat kurz erwähnt, da sie zur Isolierung und Identifizierung von Aminosäuren sich bewährt haben. Besonders die

Formylverbindung  $\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{COH} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$  (durch Erwärmen mit Ameisensäure), die

Benzoylverbindung  $\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$  (durch Schütteln mit Benzoylchlorid und

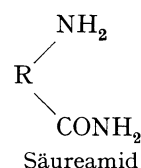
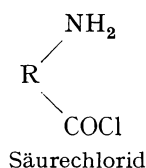
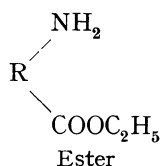
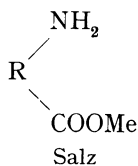
Natriumbicarbonat), und die Naphthalinsulfoverbindung  $\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$

(durch Einwirkung von  $\beta$ -Naphthalinsulfosäurechlorid auf eine alkalische Aminosäurelösung) seien hervorgehoben. Durch Einwirkung von Phenylisocyanat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  entstehen in fast quantitativer Ausbeute Harnstoffderivate:

$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$  ; das gleiche gilt für Naphthylisocyanat.

### Reaktionen der freien Carboxylgruppe.

Hier kommen vor allem Salzbildung und Esterbildung, ferner die Bildung von Säurechloriden, Säureamiden usw. in Betracht.



<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chemie **13**, 323 (Anm.) (1894).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 274 (1920).

<sup>3)</sup> Ber. **55**, 1762 (1922).

Von gerbereichemischem Interesse sind nur die Salzbildungen, denn diese können in der Wasserwerkstätte (Einwirkung alkalisch reagierender Stoffe beim Weichen und Äschern) sowie bei der Mineralgerbung (Bildung von Cr-, Al-, Fe-Salzen des Kollagens) eine Rolle spielen. Die Bildung von Chromkollagenaten wird von zahlreichen Gerbereichemikern als wesentlicher Vorgang bei der Chromgerbung angesehen.

## Reaktionen der Peptidgruppe.

### 1. Mit Säuren.

Aus der Tatsache, daß Desaminoproteine noch reichlich Säure binden (Desaminoglutin bindet etwa halb so viel Säure wie unvorbehandeltes Glutin) ist geschlossen worden, daß nicht nur die freien Aminogruppen, sondern auch die

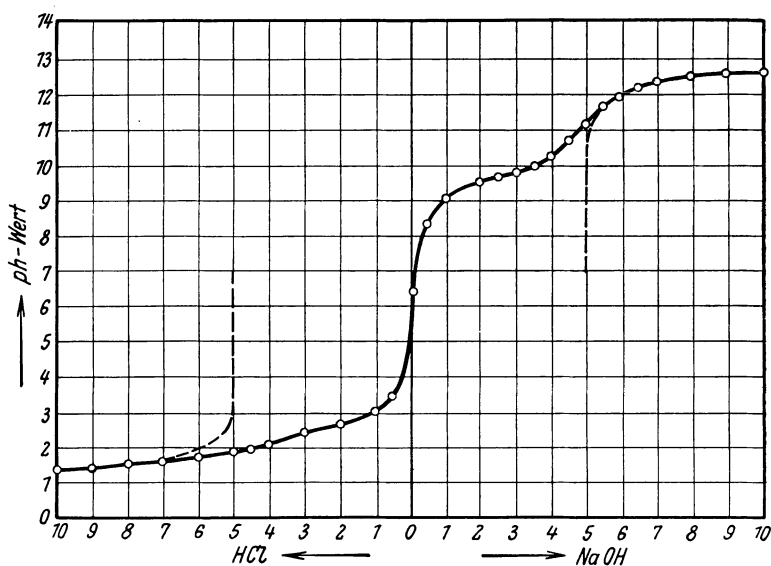
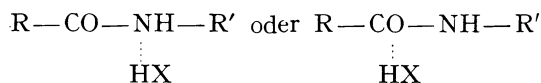


Abb. 27. Titrationskurven von Glykokoll.

Peptidgruppen säurebindend wirken; diese Säurebindung könnte am Stickstoff oder am Sauerstoff der Peptidgruppe angenommen werden, entsprechend den Formulierungen



Aus den Titrationskurven<sup>1)</sup> von Glycylglycin und Polyglycylglycinen geht aber zweifellos hervor, daß die Peptidgruppe kein Säurebindungsvermögen besitzt, und dies gilt nicht nur für die kettenförmige, sondern auch für die ringförmige Peptidgruppe, wie sie im Diketopiperazin vorliegt<sup>2)</sup>. Bei der Titration von Di-

<sup>1)</sup> Über Titrationskurven siehe Anhang S. 562.

<sup>2)</sup> E. Stiasny und H. Scotti, Ber. **63**, 2977, (1930); Coll. 1930, 509.

Tri-, Tetra-, Penta- und Hexapeptid zeigt sich nämlich übereinstimmend, daß nur die zur Neutralisation der primären Aminogruppe erforderliche Salzsäure-

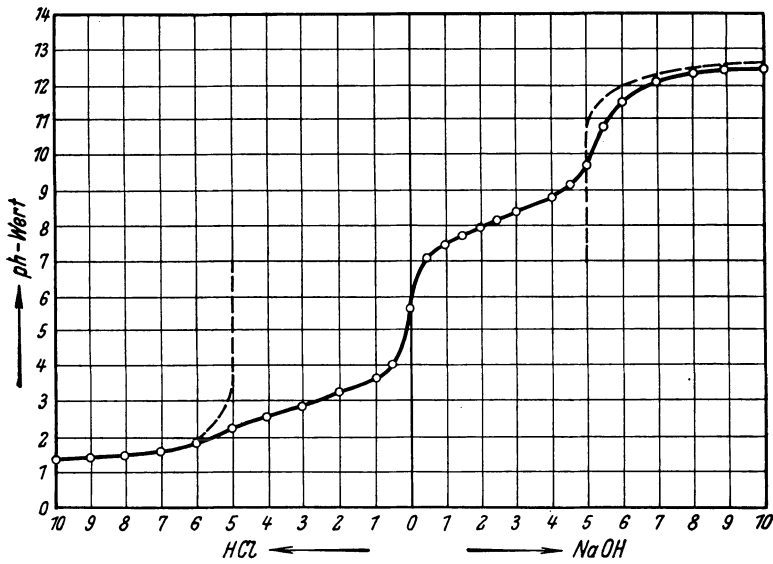


Abb. 28. Titrationskurven von Glycylglycin.

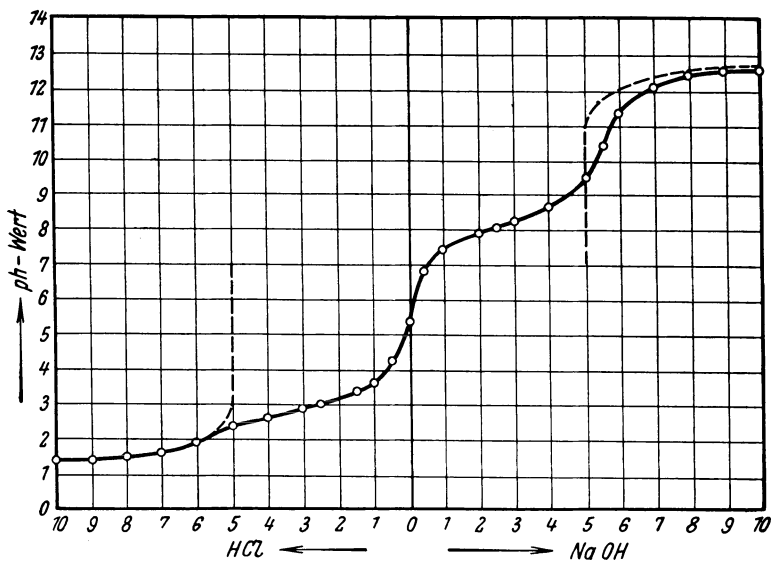


Abb. 29. Titrationskurven von Diglycylglycin.

menge gebunden wird, daß aber ein weiterer Salzsäurezusatz einen Verlauf der Titrationskurve verursacht, der nun vollständig mit dem der reinen Salzsäurekurve zusammenfällt, also keine weitere Salzsäurebindung (durch Peptidgruppen)

erkennen läßt. Dies wird durch Abb. 27—32 veranschaulicht, in denen die  $p_H$ -Werte angegeben sind, die bei stufenweisem Zusatz von  $n/10$  HCl zu 5 ccm

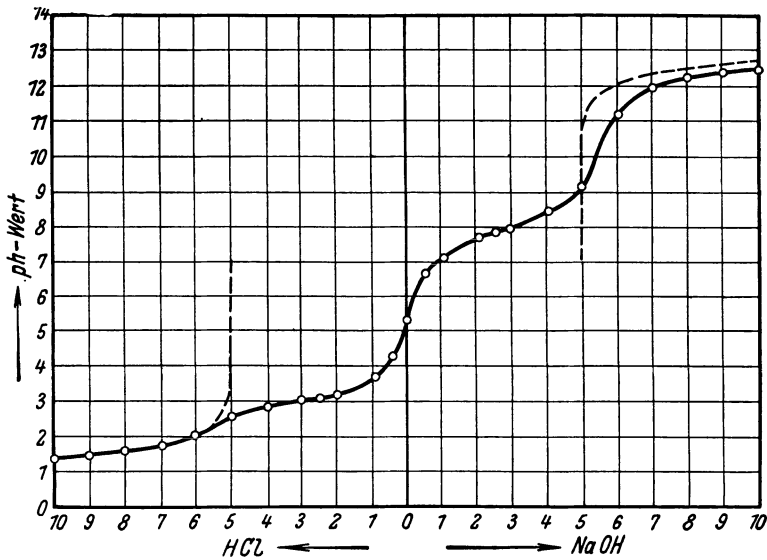


Abb. 30. Titrationskurven von Triglycylglycin.

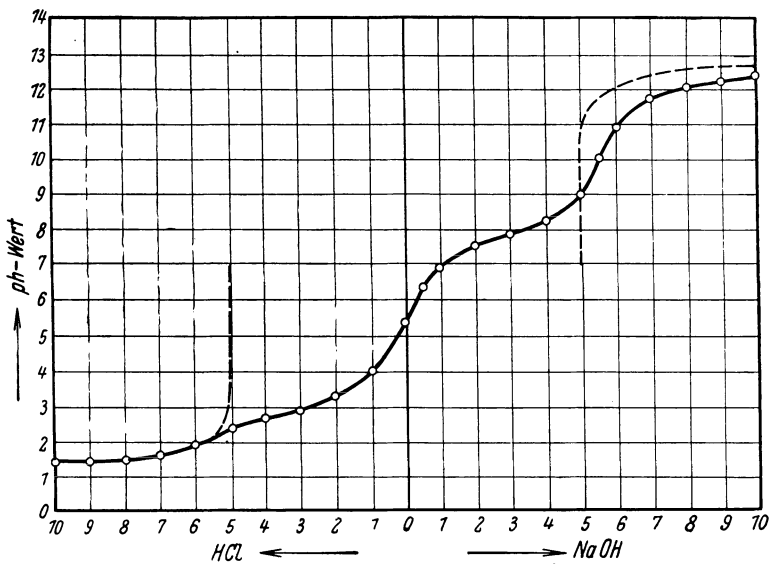


Abb. 31. Titrationskurven von Tetraglycylglycin.

$n/10$  Peptidlösung (bei Konstanthalten des Volumens) potentiometrisch gemessen wurden. Der erste Punkt der Kurve zeigt den  $p_H$ -Wert der Peptidlösung; durch Salzsäurezusatz bildet sich — unter Reaktion der Salzsäure mit der pri-



mären Aminogruppe — weitgehend hydrolysiertes Hydrochlorid, das mit dem überschüssigen Peptid einen Puffer bildet; die allmähliche Veränderung des

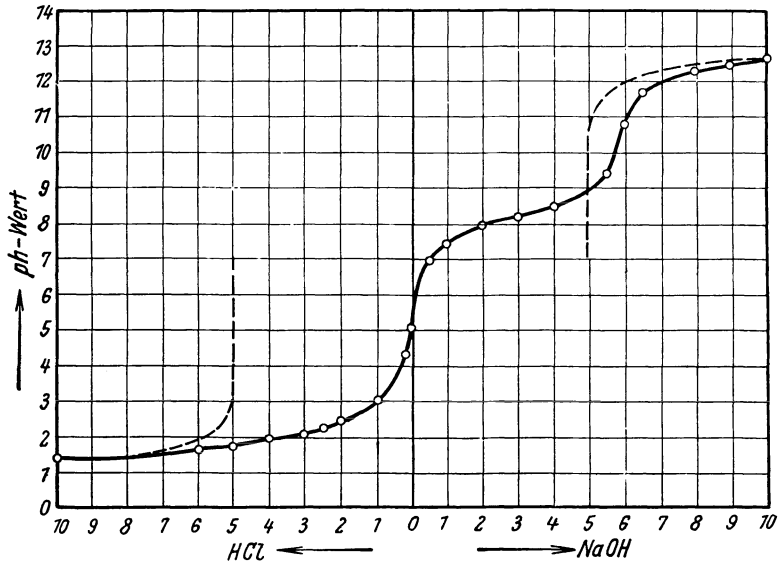


Abb. 32. Titrationskurven von Pentaglycylglycin.

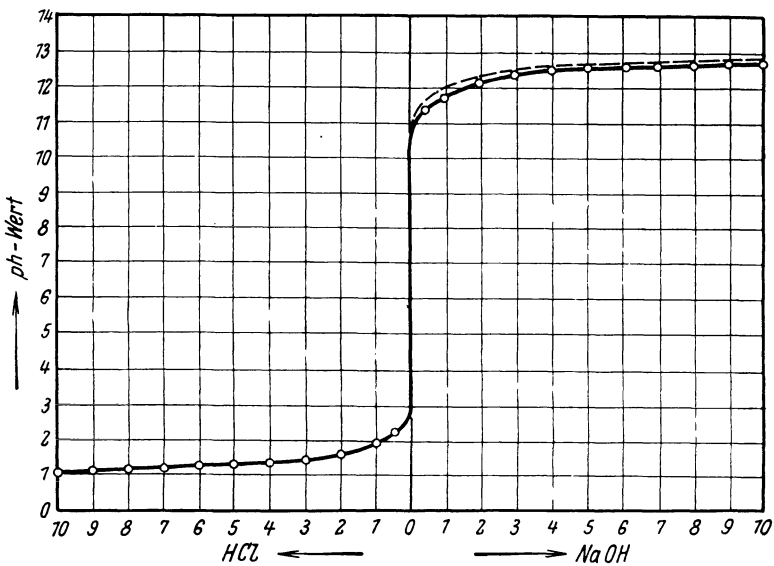


Abb. 33. Titrationskurven von Diketopiperazin.

Komponentenverhältnisses dieses Puffergemisches erklärt den anfangs steilen und dann flachen und geradlinigen Verlauf der Kurve. Nach Zusatz der äquivalenten Salzsäuremenge (5 ccm) geht die Kurve in jene Kurve über, die bei Zusatz von

Salzsäure zu Wasser zu erwarten wäre. Die Titrationskurve des Diketopiperazins (s. Abb. 33) fällt von Anfang an mit der reinen Salzsäurekurve zusammen.

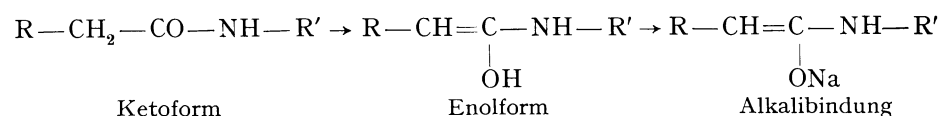
Die Behauptung, daß Peptidgruppen für Säurebindung nicht in Betracht kommen, läßt sich auch durch eine Beobachtung von K. H. Gustavson stützen, wonach Hautpulver, das mit quellenden (d. h. gelinde peptisierenden) Neutralsalzen vorbehandelt und dann gründlich gewaschen war, ebensoviel Schwefelsäure und ebensoviel kationische Chromkomplexe, aber wesentlich mehr anionische Chromkomplexe aufnimmt als unvorbehandeltes Hautpulver. Gustavson erklärt dies damit, daß Schwefelsäure sowie kationische Chromkomplexe hauptvalentig an Kollagen gebunden werden, und daß anionische Chromkomplexe nebenvalentig an Kollagen gebunden werden. Die Nebenvalenzbetätigung des Kollagens wird aber durch die peptisierende Vorbehandlung beeinflußt. Da auch eine Säurebindung seitens der Peptidgruppen durch Nebenvalenzbetätigung zustande kommen würde (s. S. 77), so könnte aus den Gustavson'schen Beobachtungen auch gefolgert werden, daß Peptidgruppen für Säurebindung nicht in Betracht kommen.

Die Säureaufnahme durch Desaminoproteine erfolgt offenbar durch solche basische Gruppen im Protein, die durch salpetrige Säure nicht angegriffen werden, aber Säurebindungsvermögen besitzen. Hierzu gehören der Guanidylrest (des Arginins), der Imidazolrest (des Histidins), der Indolrest (des Tryptophans) und endständige Prolin- und Oxyprolinreste.

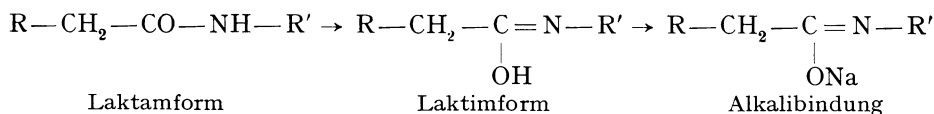
## 2. Mit Basen.

Man ist berechtigt, den Peptidgruppen Bindungsvermögen für Basen, und zwar wenigstens für Alkalien, zuzuschreiben, denn die Titrationskurven des Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexapeptids zeigen deutlich, daß auch nach Neutralisation der freien Carboxylgruppe ein Verbrauch weiterer Alkalisätze erfolgt. Dieser Verbrauch äußert sich in der Abweichung der Titrationskurve von der Alkali-kurve nach Zusatz der zur Absättigung der Carboxylgruppe erforderlichen Alkalimenge. Die Abweichung der Titrationskurve ist um so größer, je mehr Peptidgruppen vorhanden sind; sie nimmt also in der obigen Peptidreihe zu. In den Abb. 27—32 ist dies veranschaulicht. Daß auch die Peptidgruppen in Diketopiperazinen eine wenn auch geringe Alkaliaufnahme verursachen, geht aus Abb. 33 hervor.

Alkalibindung setzt eine vorhergehende Umwandlung der Peptidgruppierung in eine tautomere Form voraus<sup>1)</sup>. Die im sauren und neutralen Gebiete angenommene Atomgruppierung  $—CH_2—CO—NH—$  würde demnach durch Einwirkung von Alkali in eine alkalibindende Gruppierung umgewandelt werden. Diesen Vorgang kann man sich als Keto-Enol-Umwandlung oder als Laktam-Laktim-Umwandlung vorstellen.



<sup>1)</sup> D. Jordan-Lloyd hat diese, zuerst von H. D. Dakin ausgesprochene Auffassung zur Erklärung der Einwirkung von Alkali auf Gelatine verwendet [Biochem. Journ. 14, 147, (1920)].



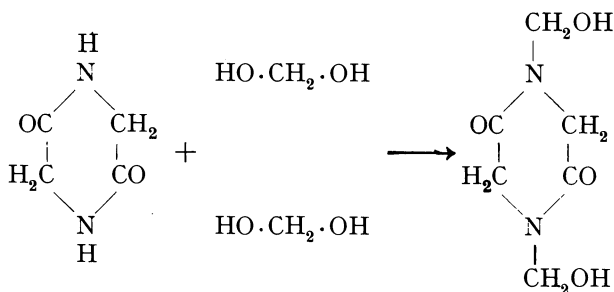
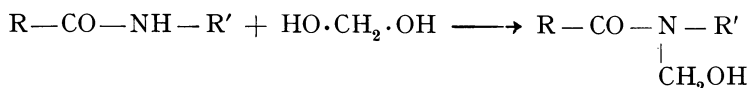
Man findet im Schrifttum beide Formulierungen, aber nur die Benennung: Keto- bzw. Enolform.

Analog sind die Tautomerieverhältnisse bei den ringförmig angeordneten Peptidgruppen (Diketopiperazinen), wie S. 69 ausgeführt wurde; daselbst ist die leichte Aufspaltbarkeit der Diketopiperazine mittels Alkali durch vorangegangene tautomere Umlagerung erklärt worden.

Jedenfalls wird man bei der Einwirkung stark alkalischer Flüssigkeiten auf die Haut erwarten dürfen, daß nicht nur die — wahrscheinlich spärlichen — freien Carboxylgruppen, sondern auch die zahlreichen Peptidgruppen in Reaktion treten.

### 3. Mit Formaldehyd.

Formaldehyd reagiert nicht nur mit den freien Aminogruppen (s. S. 78) sondern auch mit den Peptidgruppen; dabei entstehen Methylolverbindungen, und zwar sowohl bei offenen Peptidketten, wie bei ringförmig angeordneten Peptidgruppen (Diketopiperazinen)<sup>1)</sup>:



Hierdurch erklärt sich, daß bei andauernder Einwirkung von Formaldehyd auf Proteine sehr beträchtliche Mengen Formaldehyd gebunden werden. So z. B. fand Schwarz<sup>2)</sup>, daß Serumalbumin bei kurzer Einwirkung von Formaldehyd pro 100 N 24 Mole Aldehyd bindet, während bei monatelanger Einwirkung 43 Mole Formaldehyd aufgenommen werden. Die Bindung solcher Aldehydmengen läßt sich durch die vorhandenen primären Aminogruppen nicht erklären.

In einem wichtigen Punkte unterscheidet sich die Wirkung des Formaldehyds auf die primäre Aminogruppe (Bildung einer Methylenaminverbindung) von der Wirkung auf die Peptidgruppe (Bildung einer Methylolverbindung). Im ersteren Falle wird die Azidität des Proteins erhöht, im letzteren Falle aber nicht;

<sup>1)</sup> M. Bergmann, Coll. 1923, 210; Cherbouliez und Feer, *Helvetica chimica acta* **5**, 678 (1922).

<sup>2)</sup> *Zeitschr. physiol. Chem.* **31**, 460 (1900).

denn bei der Reaktion mit der primären Aminogruppe wird eine basische Gruppe in eine neutrale Gruppe umgewandelt und dadurch die basische Komponente der amphoteren Proteinnatur stark geschwächt. Bei der Reaktion mit der Peptidgruppe handelt es sich nicht um die Neutralisation einer ausgesprochen basischen Gruppe, also auch nicht um die Änderung des Gesamtcharakters des Proteins.

Für die Formaldehydgerbung kommt sowohl die Reaktion mit den Aminogruppen wie mit den Peptidgruppen in Betracht.

#### 4. Mit salpetriger Säure.

Daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Proteine nicht nur eine Desaminierung, sondern auch eine Reaktion mit den Peptidgruppen eintritt, geht aus Arbeiten von E. Fischer hervor, wonach manche Peptide (z. B. Glycylglycin, Glycylleucin und Leucylisoserin) auch mit den Peptidgruppen reagieren. Die Gelbfärbung, die bei der Desaminierung von Glutin, Kollagen und anderen Proteinen auftritt, spricht auch für weitergehende Einwirkung der salpetrigen Säure (z. B. in Form von Nitrosierung der Iminogruppen).

#### 5. Mit Kohlendioxyd.

Daß auch die Siegfried'sche Carbaminsäurereaktion auf die Peptidgruppen übergreift, wurde bereits S. 81 erwähnt.

### Einteilung der Proteine.

Unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung der Proteine reichen nicht aus, um darauf eine Einteilung auf konstitutioneller Grundlage zu gründen. Auch die Verschiedenheiten der qualitativen und quantitativen Ergebnisse des hydrolytischen Abbaues sind hierzu nicht geeignet. Im folgenden soll jene Einteilung wiedergegeben werden, die sich mit mehr oder weniger Berechtigung eingebürgert hat<sup>1)</sup>; es sollen aber nur jene Proteingruppen genannt und kurz gekennzeichnet werden, die gerbereichemisches Interesse verdienen; im übrigen sei auf das einschlägige Schrifttum verwiesen.

#### 1. Einfache Proteine.

a) Albumine (z. B. Serumalbumin, Eialbumin, Blotalbumin).

Die Albumine sind wasserlöslich, hitzekoagulierbar und glykokollfrei. Sie sind in der frischen Rohhaut, besonders in den Bindegewebszellen enthalten; sie gehen leicht in Fäulnis über und sollen beim Weichen entfernt werden.

b) Globuline (z. B. Blutglobulin, Muskeleiweiß).

Die Globuline sind unlöslich in Wasser, löslich in Neutralsalzlösungen und hitzekoagulierbar. Sie sind in der Rohhaut enthalten. Es empfiehlt sich deshalb, einem Vorschlage von McLaughlin zu folgen und auch getrocknete Häute mit Salzlösung zu weichen, um die Globuline in Lösung zu bringen. McLaughlin und Theis<sup>2)</sup> haben mit 5%iger Kochsalzlösung aus dem Corium

<sup>1)</sup> E. Abderhalden, Lehrbuch der physiol. Chemie, 4. Aufl., 1. Teil, (Berlin u. Wien 1920), 412ff.; O. Gerngroß in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie Bd. IV, 358.

<sup>2)</sup> J.A.L.C.A. 19, 428 (1924).

von Kuhhaut 1,0%, von Ochsenhaut 1,9%, von Kalbshaut 5,1% koagulierbare Proteine (Albumine + Globuline) ausgelaugt (bezogen auf ein Ausgangsmaterial mit 63% H<sub>2</sub>O).

## 2. Proteide.

Proteide sind zusammengesetzte Proteine mit einer nicht eiweißartigen („prothetischen“) Gruppe. Die rohe Haut enthält mehrere Proteide, allerdings in geringen Mengen; ihre Entfernung vor der Gerbung ist notwendig.

a) Phosphorproteide. Bestandteil: Phosphorsäure. Beispiel: Kasein.

b) Hämoglobin. Bestandteil: Komplex gebundenes Eisen. Vorkommen im Blut, also auch in der rohen Haut. Durch Fäulnis wird das „maskierte“ Eisen in eine reaktive Form verwandelt; dies kann zu Salzflecken Veranlassung geben (s. S. 58).

c) Nukleoproteide. Bestandteile: Zucker, Purine, Phosphorsäure. Vorkommen in den Zellkernen; diese werden aus der Haut zum Teil beim Äschern, zum Teil beim Beizen entfernt.

d) Glykoproteide. Bestandteil: Chondroitinschwefelsäure oder Mucoitinschwefelsäure. Beispiele: Die Schleimstoffe der Schnecke, des Knorpels usw. Man hat früher irrtümlicherweise ganz allgemein die Proteine der Schleimschicht (in der Oberhaut) und der Faserzweischensubstanz (im Corium) zu den Mucinen oder Mucoiden gezählt, die in die Gruppe der Glykoproteide gehören (näheres siehe S. 117).

Die Glykoproteide sind in Alkali leicht löslich.

## 3. Skleroproteine = Gerüsteweisse (früher Albuminoide genannt).

In dieser Gruppe hat man — ohne sachliche Begründung — eine Reihe technisch wichtiger Proteine untergebracht. Hierher gehören auch die gerbereichemisch interessantesten Proteine: Kollagen (und Glutin), Elastin und Keratin. Diese Proteine werden eine eingehendere Besprechung erfahren (siehe S. 92—117).

## Reaktionen der Proteine.

Man unterscheidet Farbreaktionen und Fällungsreaktionen. Im folgenden sollen nur jene Reaktionen genannt und kurz besprochen werden, die gerbereichemisches Interesse verdienen; im übrigen sei auf das einschlägige Schrifttum verwiesen<sup>1)</sup>.

### 1. Farbreaktionen.

#### a) Die Biuretreaktion.

Versetzt man eine Proteinlösung mit wenigen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung und dann mit starker (ca. 30%iger) Natronlauge, so erhält man blauviolette bis rotviolette Färbungen. Bei Peptonen ist die Färbung stark rotstichig. Kolorimetrische Vergleichsmessungen gestatten in einzelnen Fällen eine quantitative Schätzung der peptonartigen Abbauprodukte. Bei vollständigem Abbau (zu Aminosäuren) verschwindet die Biuretreaktion, weshalb man bei

<sup>1)</sup> Siehe Anm. S. 89.

der Abbauanalyse bis zum Aufhören dieser Reaktion behandelt. Glycylglycin gibt allerdings die Reaktion auch nicht mehr. Es scheint eine Anhäufung von Peptidgruppen für ihr Zustandekommen nötig zu sein. Alte Äscherbrühen zeigen deutliche Biuretreaktion.

#### b) Die Xanthoproteinreaktion.

Starke (ca. 2n-) Salpetersäure färbt gelöste und feste Proteine beim Erwärmen gelb. Zusatz von Natronlauge vertieft die Färbung nach braun, Ammoniak nach orange. Die Reaktion zeigt die Gegenwart aromatischer Reste im Protein an; sie wird deshalb von Keratinen stark, von Kollagen fast gar nicht gegeben.

#### c) Die Schwefelbleireaktion.

Man versetzt eine 5%ige Bleiazetatlösung mit 10%iger Natronlauge, bis die Fällung eben wieder gelöst wird und erwärmt mit dieser Lösung das gelöste oder feste Protein. Braun- bis Schwarzfärbung (PbS) zeigt einen Cystingehalt des Proteins an. Haare geben Schwarzfärbung, Gelatine bleibt ungefärbt.

### 2. Fällungsreaktionen.

#### a) Die Hitzeoagulation.

Albumine und Globuline geben beim Erhitzen ihrer Lösungen Fällungen. Durch Zusatz von etwas Essigsäure wird die Reaktion begünstigt. Salzfremde Lösungen werden nicht gefällt; geringe Mengen von Chloriden oder Sulfaten genügen, um eine Koagulation zu bewirken. Jodide und Rhodanate verhindern die Koagulation. Der Vorgang zerfällt in die Denaturierung des Proteins beim Erhitzen und in das Ausflocken des lyophob gewordenen Kolloids durch geeignete Elektrolyte. Nur die Ausflockung, nicht aber die Denaturierung wird durch die Neutralsalze beeinflusst, die hierbei die Gesetzmäßigkeiten der Hofmeisterschen Reihe aufweisen.

#### b) Fällung durch Salze der Alkalien und alkalischen Erden (Aussalzung).

Die zur Abscheidung erforderlichen Salzkonzentrationen sind für die verschiedenen Proteine und Salze verschieden; diese Unterschiede werden zur Trennung von Proteinen und besonders zur Trennung von Abbauzwischenprodukten verwendet, wie die folgende Zusammenstellung zeigt. Verwendung finden hauptsächlich Kochsalz, Natriumsulfat, Ammonsulfat und Magnesiumsulfat. Die Fällungen sind in Wasser wieder löslich (Unterschied von den Schwermetallsalzfällungen).

Man versetzt das zu untersuchende Gemisch von Albumosen und Peptonen mit dem gleichen Volumen gesättigter Ammonsulfatlösung.

Fällung		Filtrat	
Primäre Albumosen Die Lösung derselben wird dialysiert		Man sättigt mit festem Ammonsulfat	
Rückstand Heteroalbumosen	Dialysat Protoalbumosen	Fällung Sekundäre Albumosen (Deuteroalbumosen)	Filtrat Peptone

Dieses Schema ist hier als charakteristisch für die Arbeitsmethodik der physiologischen Chemiker angegeben. Es wäre irrtümlich, aus der Fällbarkeit durch Neutralsalze auf die Molekülgröße der Abbauprodukte zu schließen, wie dies bis vor kurzem üblich war. Denn E. Fischer und O. Gerngroß<sup>1)</sup> haben gefunden, daß das einfache (kristallisierende) Tripeptid Dileucylcystin durch Ammonsulfat aussalzbar ist, und P. Pfeiffer<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß sogar einige Aminosäuren (d l-Leucin und d l-Phenylalanin) durch zahlreiche Neutralsalze reichlich gefällt werden. Für die Fällbarkeit kommt also nicht, oder jedenfalls nicht ausschließlich, die Molekülgröße in Betracht, sondern es sind auch konstitutive Einflüsse maßgebend<sup>3)</sup>.

Gelatine, die sich in manchen Fällungsreaktionen von anderen Proteinen unterscheidet, gibt mit Kochsalz nur bei Gegenwart von Salzsäure einen Niederschlag. Dies ist zu beachten, wenn man in salzsäurehaltigen Lösungen mit kochsalzhaltiger Gelatinelösung auf Gerbstoff prüft. Wenn die entstehende Fällung bei Zusatz von Wasser wieder in Lösung geht, so handelt es sich nicht um eine Gerbstoff-Fällung.

#### c) Fällung durch Schwermetallsalze.

Man verwendet zumeist Kupferazetat, Zinkazetat, basisches Bleiazetat und Quecksilberchlorid.

Gelatine unterscheidet sich von anderen Proteinen durch ihre Nichtfällbarkeit mit Kupferazetat und Zinkazetat; von Quecksilberchlorid wird Gelatine nur bei Gegenwart von Salzsäure gefällt.

#### d) Fällung durch die sogenannten Alkaloidreagenzien.

Folgende Stoffe fällen Proteine in saurer Lösung vollständig: Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Ferrocyankalium (in essigsaurer Lösung), Pikrinsäure, Tannin, Kaliummerkurijodid, Kaliumwismutjodid.

#### e) Fällung durch Alkohol.

Mit Ausnahme der Peptone werden alle Proteine durch Alkohol gefällt. Bei längerer Einwirkung tritt vielfach Denaturierung (durch Wasserentziehung) ein, wodurch ein Wiederauflösen der Fällung in Wasser aufgehoben wird. Die Alkoholfällung ist am vollständigsten beim  $p_H$ -Werte des isoelektrischen Punktes.

## Kollagen.

Unter Kollagen versteht man die Substanz des leimgebenden Bindegewebes (Kolla = Leim, gennao = ich erzeuge). Das Corium besteht, wenn man vom Wassergehalt und von dem geringen Aschegehalt absieht, fast vollständig (98%) aus Kollagen<sup>4)</sup>. Kollagen ist aber nicht der Name einer chemischen Substanz von bestimmter Zusammensetzung, sondern der Sammelname für zahlreiche Proteine ähnlicher Art, die sich von anderen Proteinen durch ihr

<sup>1)</sup> Ber. **42**, 1485 (1909).

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer und Angern, Zeitschr. f. physiol. Chem. **133**, 180 (1924).

<sup>3)</sup> Siehe z. B. Spiro, Hofmeister's Beiträge **4**, 300 (1904).

<sup>4)</sup> A. Küntzel und K. Buchheimer, Coll. 1930, 215.

Vorkommen im Bindegewebe, ihre Eigenschaften (Glutinbildung) und ihr Verhalten gegen chemische und fermentative Eingriffe unterscheiden, aber unter sich noch deutliche Unterschiede aufweisen. Diese Unterschiede zeigen sich nur in geringem Maße in den Ergebnissen der Elementaranalyse und des hydrolytischen Abbaus, sie äußern sich aber deutlich in der verschiedenen Leichtigkeit der Glutinbildung, und zwar unterscheiden sich die Kollagene der Fischschuppen von denen der Knorpel und Knochen, des Coriums und der Sehnen durch einen in der genannten Reihenfolge zunehmenden Widerstand gegen Verleimung.

Es ist fraglich, ob das für die vielfachen Untersuchungen vorgelegene Kollagen jemals rein und einheitlich war, für das gerbereichemisch interessierende Kollagen des Coriums der Säugetierhaut ist dies wahrscheinlich nicht der Fall gewesen. Denn bei der Gewinnung des Coriums wird wohl die Oberhaut mit ihren Gebilden (Haare, Drüsen) entfernt, es bleiben aber elastische Fasern, Muskeln, Fibroblasten und andere Fremdstoffe zurück, und es ist unwahrscheinlich, daß man alle diese Begleitstoffe entfernen kann, ohne das Kollagen etwas anzugreifen oder zu verändern. Dazu kommt, daß das Kollagen im *pars papillaris* in bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften (Widerstandskraft gegen hydrolysierende und peptisierende Agenzien) wahrscheinlich von dem Kollagen des *pars reticularis* verschieden ist<sup>1)</sup>. Auch innerhalb derselben Tierart ändern sich die Eigenschaften des Kollagens mit dem Alter des Tieres.

Kollagen wird von den Bindegewebszellen erzeugt. Es ist nur in strukturiertem Zustande bekannt. Die Bildung der fibrillären Struktur aus dem ungeformten Protoplasma der Bindegewebszellen ist ein Vorgang, ähnlich der Kristallisation; während bei dieser Atome oder Atomgruppen oder Moleküle sich in bestimmter Weise ordnen und in bestimmten Richtungen wachsen, sind es bei den Fasern Molekülaggregate (Mizellen), die das charakteristische Röntgenspektrum der kollagenen Faser verursachen. Auch im zerkleinerten Zustande (Hautpulver) ist die Faserstruktur in hohem Grade erhalten. Alle Eingriffe, die strukturzerstörend wirken, bedeuten auch eine Veränderung des Kollagens in chemischem Sinne, sei es, daß diese Veränderung durch Peptisierung oder durch Hydrolyse erfolgt. Es gibt kein Lösungsmittel, durch welches Kollagen unverändert in Lösung gebracht werden könnte. Aus diesem Grunde erscheint es zweckmäßig, wenn man in die Definition des Kollagens die strukturierte Form aufnimmt<sup>2)</sup>. Denn da in allen Fällen, in denen Kollagen in Lösung gebracht wird (z. B. bei längerem Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure oder bei längerem Erwärmen auf 40° C oder bei Behandlung mit Kupferoxydammoniak<sup>3)</sup>), eine Rückgewinnung von strukturiertem Kollagen nicht möglich ist, so muß man den Schluß ziehen, daß das Kollagen durch den Lösungsvorgang in eine nichtstrukturierte Form umgewandelt bzw. abgebaut wird, die nicht mehr als Kollagen angesprochen werden darf.

Die manchmal im Schrifttum anzutreffenden Angaben, daß 10%ige Kochsalzlösung oder verdünnte Buttersäure kollagenlösend wirken, sind unrichtig.

---

<sup>1)</sup> Im sogenannten Leimmist, d. h. im Verleimungsrückstand ist die äußerste Narbenschicht mitenthalten.

<sup>2)</sup> Siehe auch St. Rothman und Fr. Schaaf, *Chemie der Haut. Handbuch der Haut- und Geschlechtskrankheiten I*, **2**, 211. (1929).

<sup>3)</sup> M. Bergmann, D.R.P. 442520, Coll. 1927, 265.



## Zusammensetzung der Kollagene.

Über die Kollagene des Coriums verschiedener Säugetiere liegen zahlreiche Elementaranalysen von v. Schröder und J. Päßler<sup>1)</sup> vor, deren Mittelwerte in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Es handelt sich hier um die Analysenergebnisse von Blößen, die durch Weichen, Äschern, Entkälken, gründliches Wässern und vorsichtiges Trocknen erhalten wurden. Die Zahlen beziehen sich auf wasser- und aschefreie Blöße. Man muß aber damit rechnen, daß nichtkollagene Bestandteile (elastische Fasern, Muskelfasern, Fibroblasten, Mastzellen u. dgl.) im Corium zurückgeblieben sind, daß also die Zahlen sich nicht auf reines Kollagen beziehen. Immerhin geht aus diesen Zahlen hervor, daß die Kollagene verschiedener Tierhäute deutliche Unterschiede in ihrer elementaren Zusammensetzung aufweisen.

Tabelle 1.

Corium aus der Haut	% C	% H	% N	% O + % S	% C % N
des Ochsen, Kalbes, Pferdes, Schweines, Kameles u. Rhinoceroses	50,2	6,4	17,8	25,6	2,82
der Ziege, des Hirsches und Rehes	50,3	6,4	17,4	25,9	2,89
des Schafes und Hundes	50,2	6,5	17,0	26,3	2,96
der Katze	51,1	6,5	17,1	25,3	2,99

Tabelle 2 enthält einige andere, dem Schrifttum entnommene Ergebnisse von Elementaranalysen verschiedener Kollagene. Diese Tabelle enthält auch die Analysenergebnisse einiger reiner Gelatinesorten.

Tabelle 2.

Analysen-Substanz	Autoren	% C	% H	% N	% O + % S	% C % N
Rindsblöße	Stohmann-Langbein <sup>2)</sup>	49,9	5,8	18,0	26,3	2,77
„	Müntz <sup>3)</sup>	51,8	6,7	18,3	23,2	2,83
Corium der frischen Ochsenhaut	M. W. Kelly <sup>4)</sup>			17,76 bis 17,91		
Hautpulver	M. W. Kelly <sup>4)</sup>			17,88 bis 18,06		
Mittelspalt (pars reticularis) einer frischen, unvorbehandelten Kuhhaut	A. Küntzel und K. Buchheimer <sup>5)</sup>	50,2	6,6	17,75	25,4	2,83

<sup>1)</sup> Dinglers polytechn. Journ. **287**, 285 (1893).

<sup>2)</sup> Muspratts Handbuch der techn. Chemie. 4. Aufl. Bd. 3, S. 1188.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. Phys. 1870, S. 309.

<sup>4)</sup> J.A.L.C.A. **21**, 573 (1926).

<sup>5)</sup> Coll. 1930, 209.

Analysen-Substanz	Autoren	% C	% H	% N	% O	% C
					+ % S	% N
Gelatine aus Haut	J. von Schröder und J. Päßler <sup>1)</sup>	51,2	6,5	18,1	24,2	2,83
„ „ „	H. R. Procter <sup>2)</sup>	50,1	6,8	18,4	24,7	2,72
„ „ „	Ssadikow <sup>3)</sup>	50,9	6,8	18,0	24,3	2,83
„ „ „	C. R. Smith <sup>4)</sup>	50,5	6,8	17,5	25,2	2,89
Gelatine aus Sehnen	W. G. van Name <sup>5)</sup>	50,1	6,6	17,8	25,5	2,82
Gelatine aus Hausenblase	E. S. Faust <sup>6)</sup>	48,7	6,8	17,7	26,8	2,75

Sämtliche Zahlen der Tabelle 2 sind bei der Analyse von getrocknetem und entfettetem Material gewonnen worden. M. W. Kelly macht mit Recht darauf aufmerksam, daß es schwierig ist, die Trocknungsbedingungen so zu wählen, daß ein völlig wasserfreies Produkt entsteht, ohne daß konstitutionelle Veränderungen während des Trocknens stattgefunden haben. Sie erklärt daher die Abweichungen in den von verschiedenen Autoren gefundenen Stickstoffgehalten durch die Verschiedenheit der verwendeten Trocknungsmethoden (Temperatur, Dauer des Trocknens, verwendetes Vakuum usw.). E. R. Theis macht auch auf die Wahl des Entfettungsmittels und auf den Umstand aufmerksam, daß beim Trocknen vor dem Entfetten eine Oxydation des Fettes stattfindet, die sich in verringerter Fettausbeute bei der Extraktion äußert; man soll daher vor dem Trocknen entfetten.

Es läßt sich nun tatsächlich zeigen, daß viele Unstimmigkeiten in den Kollagen- und Gelatineanalysen auf verschiedenen Wassergehalt der untersuchten Probe zurückzuführen sind; denn der Quotient  $\frac{\% C}{\% N}$ , der durch solche Schwankungen unberührt bleiben muß, ist, wie die letzte Reihe der Tabelle 2 zeigt, bei den meisten Analysen übereinstimmend (2,83) auch wenn die C-Werte zwischen 50,1 und 51,8 und die Stickstoffwerte zwischen 17,75 und 18,3 schwanken. Diese Übereinstimmung gilt aber nicht mehr, wenn man das Kollagen des Rindshautcoriums mit dem des Coriums der Ziege, des Schafes, der Katze usw. vergleicht, wie dies aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Auch bei Kollagenen anderer Herkunft (Fisch-, Knochen- usw. -Kollagen) wird man Abweichungen erwarten dürfen.

Von den Zahlen der Elementaranalyse haben besonders die Stickstoffwerte gerbereichemische Bedeutung, denn man kann aus dem Stickstoffgehalt des Leders auf den „Durchbergungsgrad“ und das „Rendement“ schließen<sup>7)</sup>, sofern

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Coll. 1914, 200.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **39**, 390 (1903); Journ. russ. phys. chem. Ges. **36**, 86, 100 (1903).

<sup>4)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1350 (1921).

<sup>5)</sup> Malys Jahresberichte **27**, 34.

<sup>6)</sup> Schmiedebergs Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **41**, 309 (1898).

<sup>7)</sup> Diese Ausdrücke stammen von v. Schröder. Eine ausführliche Darstellung der von v. Schröder und J. Päßler ausgeführten Arbeiten findet sich in der Schrift „Wissenswertes aus dem Gebiet der Gerberei“ von J. Päßler, erschienen im Selbstverlag des Verfassers, Freiberg i. Sa.

der zur Gerbung verwendete Gerbstoff stickstofffrei war. Diese Berechnungen sind besonders für die Bewertung von Unterleder wichtig; man pflegt ihnen den von v. Schröder und Päßler (für Rindshäute) festgestellten Stickstoffgehalt von 17,8% zugrunde zu legen.

An einem Beispiele sei die Berechnung der Durchgerbungszahl und der Rendementzahl erläutert:

Die Analyse eines Sohlleders ergab folgende Werte:

$$\begin{array}{r}
 18,0\% \text{ H}_2\text{O} \\
 0,5\% \text{ Asche} \\
 0,5\% \text{ Fett} \\
 8,5\% \text{ Auswaschbare Anteile}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{r} 18,0\% \text{ H}_2\text{O} \\ 0,5\% \text{ Asche} \\ 0,5\% \text{ Fett} \\ 8,5\% \text{ Auswaschbare Anteile} \end{array}} \right\} 27,5$$

$$7,3\% \text{ N; entsprechend } 7,3 \cdot \frac{100}{17,8} = 41,0 \text{ Kollagen (Hautsubstanz) .}$$

$$\begin{array}{r}
 \underline{68,5} \\
 31,5 \text{ gebundener Gerbstoff (aus der Diffe-} \\
 \text{renz von 100)} \\
 \hline
 100,0
 \end{array}$$

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Durchgerbungszahl, d. h. die an 100 Teilen Kollagen gebundene Gerbstoffmenge zu  $\frac{31,5 \cdot 100}{41,0} = 77$ .

Die Rendementzahl, d. i. die aus 100 Teilen Blöße entstandene Ledermenge, läßt sich aus den Analysenzahlen nur berechnen, wenn man den Wassergehalt der Blöße kennt. Sei dieser Wassergehalt 70,75%, so ist das Blößengewicht  $\frac{41,0 : 100}{29,25} = 140$  und die Rendementzahl  $R = 71$  (denn 140 Blöße : 100 Leder = 100 Blöße : R und daraus  $R = 10000 : 140 = 71$ ).

Der Schwefelgehalt des Coriums stammt wahrscheinlich gar nicht aus dem Kollagen, sondern aus den nichtkollagenen Begleitstoffen, von denen oben die Rede war. Diese Ansicht wird allerdings von vielen Forschern nicht geteilt. So ist Mörner<sup>1)</sup>, der dieser Frage viel Aufmerksamkeit schenkte, zu der Ansicht gelangt, daß der Schwefel ein dem Kollagen bzw. dem Glutin zukommender Bestandteil ist. Mörner unterscheidet zwei Arten von Glutinen (also auch Kollagenen), solche mit etwa  $\frac{1}{4}\%$  Schwefel und solche mit etwa  $\frac{1}{2}\%$  Schwefel. Wichtig ist die Beobachtung Mörners, daß der Glutinschwefel bei der Zerstörung des Glutins mit Salpetersäure nicht zu Schwefelsäure, sondern vorwiegend zu Methylsulfonsäure oxydiert wird, so daß man bei der Fällung mit Chlorbarium nur geringe Niederschlagsmengen erhält (methylsulfonsaures Barium ist löslich).

Mörner fand

bei der Zerstörung mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  (d = 1,39) im Glutin 0,019% S  
 „ „ „ „ rauchender  $\text{HNO}_3$  (d = 1,50) „ „ 0,012% S  
 „ „ „ „ Königswasser „ „ 0,018% S

Nur beim alkalischen Aufschluß wird die volle Schwefelmenge erhalten. Diese Beobachtungen sind für die Analyse von Haut, Leder und Gelatine wichtig.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 225 u. 471 (1894).

Tieferen Einblick in die chemische Zusammensetzung des Kollagens als die Elementaranalyse gibt der hydrolysierende Abbau mit starken Mineralsäuren. Die hierbei gewonnenen Analysenwerte sind insofern nicht ganz befriedigend, als die bekannten Methoden nicht alle Abbauprodukte quantitativ erfassen lassen; dies gilt besonders für einige Monoaminosäuren (Diaminosäuren sind viel genauer bestimmbar) und äußert sich in der Summe der isolierten Aminosäuren, die nur 91,3 % beträgt; während sie — unter Berücksichtigung des bei der Hydrolyse aufgenommenen Wassers — weit über 100 % des Proteins betragen müßte. Es fragt sich, wie dieser Fehlbetrag sich auf die einzelnen Abbauprodukte verteilt und ob noch unbekannte oder nur spurenweise gefundene Aminosäuren stark daran beteiligt sind.

In Tabelle 3 sind nur die von H. D. Dakin<sup>1)</sup> gefundenen Werte angeführt, weil diese als die zuverlässigsten gelten. Die Ergebnisse älterer Abbauanalysen weisen starke Abweichungen einzelner Werte (z. B. Glykokoll, Glutaminsäure, Leucin, Prolin, Oxyprolin usw.) auf; ihnen allen gemeinsam ist das wichtige Fehlen von Cystin, Tryptophan und Tyrosin. Die Tabelle enthält auch die bei der Hydrolyse von Gelatine gefundenen Zahlen<sup>2)</sup>; diese sollten wegen der nahen Beziehungen zwischen Kollagen und Gelatine mit den Kollagenzahlen übereinstimmen.

Tabelle 3.

	Kollagen nach H. D. Dakin	Gelatine nach E. Fischer, Levene und Aders
Glykokoll	25,5	16,5
Alanin	8,7	0,8
Valin	—	1,0
Leucin	7,1	2,1
Asparaginsäure	3,4	0,6
Glutaminsäure	5,8	0,9
Prolin	9,5	7,7
Oxyprolin	14,1	3,0
Phenylalanin	1,4	0,4
Tyrosin	0,01	—
Histidin	0,9	0,4
Lysin	5,9	2,8
Arginin	8,2	7,6
Tryptophan	—	—
Serin	0,4	0,4
Cystin	—	—
Ammoniak	0,4	0,4

Befriedigender ist die analytische Ausbeute, wenn man sich damit begnügt, die Abbauprodukte gruppenweise zu differenzieren, wie es Hausmann<sup>3)</sup> und

<sup>1)</sup> Journ. Bioch. Chem. **44**, 499 (1920); Coll. 1921, 411.

<sup>2)</sup> E. Fischer, P. A. Levene u. R. H. Aders, Zeitschr. f. physiol. Chem. **35**, 70 (1902).

<sup>3)</sup> W. Hausmann [Zeitschr. f. physiol. Chem. **27**, 95, (1899) und **29**, 136, (1900)] bestimmte den Amidstickstoff (NH<sub>3</sub>), den Diamino- und Monoaminostickstoff und fand bei Gelatine folgende Stickstoffverteilung: 1,6 % Amidstickstoff, 35,8 % Diaminostickstoff und 62,6 % Monoaminostickstoff (% vom Gesamtstickstoff). Richtiger als diese Werte sind die von van Slyke gefundenen Zahlen (s. Tab. 4).

van Slyke<sup>1)</sup> getan haben. Eine Zusammenstellung von Analyseergebnissen des letzteren ist in Tabelle 4 gegeben; die verschiedenen Arten von Abbauprodukten sind in % N (% vom Gesamt-N) angegeben; man sieht, daß die Summe der Komponenten nahezu 100 (99,02) ergibt. Auf die Differenzierung der Monoaminosäuren ist hier allerdings verzichtet.

Tabelle 4.

	Amidstickstoff <sup>2)</sup>	Huminstickstoff <sup>3)</sup>	Cystinstickstoff	Argininstickstoff	Histidinstickstoff	Lysinstickstoff	Monoaminostickstoff	Nichtaminostickstoff <sup>4)</sup>	Gesamtstickstoff
Gelatine	2,25	0,07	0,00	14,70	4,48	6,32	56,30	14,90	99,02

Betrachtet man nun die in Tabelle 3 wiedergegebene ausführliche Abbauanalyse des Kollagens, so muß neben reichlich nachgewiesenen Aminosäuren auch auf solche hingewiesen werden, die nur in so geringen Mengen gefunden wurden, daß es zweifelhaft ist, ob ihr Befund auf das Konto des Kollagens oder auf das Konto nichtkollagener Begleitstoffe zu schreiben ist. Für die letztere, die Chemie des Kollagens vereinfachende Annahme, haben sich in letzter Zeit mehrere Forscher ausgesprochen<sup>5)</sup>.

Durch den Wegfall von Phenylalanin (1,4 %), Histidin (0,9 %), Serin (0,4 %), Tyrosin (0,01 %), Valin, Cystin und Tryptophan, deren Anwesenheit auf nichtkollagene Begleitstoffe zurückgeführt wird, vereinfacht sich das Bild von der Zusammensetzung des Kollagens außerordentlich. Die Zahl der Endprodukte hydrolytischen Abbaus würde auf acht sinken. Es würden die Bestandteile der „Hemigruppen“<sup>6)</sup> vollständig fehlen, und es würde dadurch dem Kollagen die Natur einer „Antigruppe“<sup>6)</sup> zukommen. Diese Überlegungen gehen von der stillschweigenden Voraussetzung aus, daß der beträchtliche Fehlbetrag bei der quantitativen Abbauanalyse (s. S. 97) sich auf die erwähnten acht Aminosäuren verteilt und nicht die den nichtkollagenen Begleitstoffen zugeschriebenen Aminosäuren betrifft. Ein Stütze könnte diese vereinfachende Annahme durch die quantitative Abbauanalyse eines durch Spaltung einer frisch geschlachteten Haut gewonnenen pars reticularis erfahren, sofern dieser, an nichtkollagenen Begleitstoffen an sich arme Coriumteil durch Waschen mit Salzlösung und Wasser, sowie durch darauffolgende Behandlung mit tryptischen Fermenten von diesen Begleitstoffen möglichst befreit war. Die Durchführung einer solchen Arbeit ist wünschenswert.

<sup>1)</sup> Journ. Biol. Chem. **10**, 15 (1911). Eine übersichtliche Zusammenstellung der verschiedenen Methoden der Abbauanalyse der Proteine gibt O. Gerngroß in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IV, S. 347 ff. Dasselbst auch Literaturangaben.

<sup>2)</sup> Unter Amidstickstoff versteht man den bei der Säurehydrolyse als Ammoniak abgespaltenen Stickstoff.

<sup>3)</sup> Unter Huminstickstoff versteht man den bei der Säurehydrolyse als dunklen Niederschlag abgeschiedenen Stickstoff.

<sup>4)</sup> Unter Nichtaminostickstoff versteht man den in NH<sub>2</sub>-freien Abbauprodukten (Prolin, Oxyprolin) enthaltenen Stickstoff.

<sup>5)</sup> Siehe besonders W. Ssadikoff, Coll. 1926, 359.

<sup>6)</sup> Unter Hemigruppe versteht man die aus leicht abspaltbaren Aminosäuren bestehenden, hypothetischen Aminosäurenkomplexe. Unter Antigruppe versteht man die beständigeren Aminosäurenkomplexe.

Daß Kollagene verschiedener Herkunft sich auch bezüglich ihrer hydrolytischen Abbauprodukte voneinander unterscheiden, wird durch den Befund von Y. Okuda<sup>1)</sup> bestätigt, der bei der Hydrolyse von Gelatine aus Haifischhaut mehr Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Glutaminsäure und Asparaginsäure und weniger Prolin — bei gleichem Diaminosäuregehalt — fand als bei der Hydrolyse von Knochengelatine.

Die folgende Zusammenstellung (Tabelle 5), welche die Analysenwerte von vier Gelatinesorten verschiedener Herkunft nach Stickstoffgruppen geordnet enthält, deutet ebenfalls auf Unterschiede in der Zusammensetzung von Fischgelatine im Vergleich mit Hautgelatine, Knochengelatine und Hausenblase<sup>2)</sup>. Die analysierten Gelatineproben waren durch viermaliges Umfällen mit 95%igem Alkohol gereinigt; die Zahlen für Haut- und Knochengelatine sind Mittelwerte aus sechs Bestimmungen.

Tabelle 5.

	Amid- stickstoff	Humin- stickstoff	Cystin- stickstoff	Arginin- stickstoff	Histidin- stickstoff	Lysin- stickstoff	Mono- amino- stickstoff	Nicht- amino- stickstoff	Gesamt- stickstoff
Hautgelatine	2,90	0,59	—	13,9	2,19	7,97	56,84	15,63	100,02
Knochengelatine	4,55	0,91	—	13,17	1,78	8,28	56,27	15,25	100,21
Fischgelatine	5,15	1,12	—	13,80	2,04	8,58	60,20	9,66	100,55
Hausenblase	3,98	0,68	—	14,20	2,33	6,06	58,56	13,59	99,49

Wie nun die für das Kollagen wesentlichen Aminosäuren, von denen das Glykokoll eine besonders bevorzugte Stellung einnimmt, miteinander verknüpft sind, welche Zusammensetzung die Peptone (innerhalb des Kollagenmoleküls) besitzen und wie diese Peptone miteinander verbunden sind, darüber wissen wir heute noch nichts Bestimmtes.

Nimmt man, im Sinne der oben (S. 74) ausgeführten Betrachtungsweise an, daß die Peptone durch Nebervalenzen miteinander verbunden und von Wasserhüllen umgeben (d. h. hydratisiert) sind, so gelangt man zu folgender Erklärung des Verhaltens verschiedener Kollagene bei der Glutinbildung:

Die von Wasserhüllen umgebenen Peptone werden um so stärker nebervalentig miteinander verbunden sein, je dünner diese Wasserhüllen sind, je weniger Nebervalenzen der Peptone durch Wasserbindung abgesättigt sind, je mehr Nebervalenzen also zur gegenseitigen Peptonbindung verfügbar bleiben, je wasserärmer also das Kollagen ist. Durch Quellung werden die Wasserhüllen verstärkt, die Bindung zwischen den Peptonen wird geschwächt und die Trennung der Peptone voneinander, d. h. die Peptisierung erleichtert. In diesem Sinne leitet jede Quellung eine Peptisierung ein. Die Peptisierung führt nicht sofort zu einzelnen Peptonen, sondern primär zu Peptonkomplexen, indem einzelne Peptonbindungen leichter aufgespalten werden als andere. Als ein Gemisch solcher Peptonkomplexe ist das Glutin (Gelatine) anzusehen. Die

<sup>1)</sup> Journ. Coll. Agric. Tokio **5**, 355 (1916); nach Jerome Alexander, Glue and Gelatin (New York 1923) S. 32.

<sup>2)</sup> R. H. Bogue, Chem. Met. Eng. **23**, 61 (1920); nach Jerome Alexander, Glue and Gelatin, S. 54.

Leichtigkeit der Glutinbildung wird demzufolge vom Wassergehalt bzw. Quellungsstate des Kollagens abhängen, das zur Verleimung gelangt. Es ist demnach verständlich, daß das wasserreichere Corium junger Tiere leichter verleimbar ist als das wasserarme Corium älterer Tiere, daß die wasserreicheren Flanken der Haut leichter verleimbar sind als die wasserärmeren Rückenteile, daß eine Vorquellung mit Säuren oder Alkalien die darauffolgende Glutinbildung erleichtert, und daß umgekehrt aus scharf getrocknetem sowie aus alkoholisch entwässertem<sup>1)</sup> Kollagen überhaupt keine Gelatinebildung zu erzielen ist. In diesem Falle sind die Peptonbindungen so stark, daß eher Hydrolyse, d. h. Aufspaltung der Hauptvalenzen (Peptidbindungen) innerhalb der Peptone stattfindet, als Peptisierung, d. h. Aufspaltung der Nebervalenzen zwischen den Peptonen.

Der Gesamtabbau des Kollagens wird sich demnach durch folgendes Schema ausdrücken lassen:

Kollagen — gequollenes Kollagen — beginnende Peptisierung (z. B. beim Äschern und Beizen) — Isolierung von Peptonkomplexen (Gelatinebildung) — weitere Peptisierung zu kleineren Peptonkomplexen (Gelatosen) und schließlich zu einzelnen Peptonen — Hydrolyse der Peptone zu kleineren Peptiden und schließlich zu Aminosäuren.

Hydrolyse findet in vielen Fällen gleichzeitig und parallel mit Peptisierung statt. In manchen Fällen ist aber nicht ein Nebeneinander, sondern ein Hintereinander der peptisierenden und hydrolysierenden Wirkung zu beobachten (so z. B. bei der Einwirkung kalter Mineralsäuren mittlerer Konzentration). Durch die beginnende Peptisierung werden vielfach nachfolgende hydrolytische Eingriffe erleichtert; dies ist der Grund, warum man beim quantitativen Proteinabbau erst über Nacht mit der Säure stehen läßt, ehe man am Rückflußkühler erhitzt. Dies gilt aber ganz besonders für Fermentwirkungen, die durch vorangegangene Quellung und Peptisierung wesentlich begünstigt werden. So z. B. wirkt Trypsin in Konzentrationen unter 1 g/l auf ungequollenes Kollagen nicht merklich ein. Wird das Kollagen aber vorher mit quellenden Neutralsalzen oder auch mit quellenden Säuren oder Alkalien vorbehandelt, so ist die Trypsinwirkung sehr stark. Es scheint, daß durch die Quellung (beginnende Peptisierung) eine Änderung der Nebervalenzverteilung der Kollagenpeptone bewirkt wird und daß die Fermente dadurch günstigere Angriffspunkte erhalten. Es ist ja bekannt, wie empfindlich Fermente durch feine Valenzverschiebungen beeinflußt werden.

In diesem Zusammenhang sei auch die von E. Kühne gemachte Beobachtung erwähnt, daß gekochtes (aber noch nicht völlig verleimtes) Kollagen durch Trypsin wesentlich stärker angegriffen wird als unvorbehandeltes Kollagen.

Reindarstellung des Kollagens. Die physiologischen Chemiker gehen bei der Reindarstellung des Kollagens gewöhnlich nicht vom Corium, sondern von anderen tierischen Organen (Sehnen, Knochen, Knorpel) aus, deren organische Grundsubstanz mit dem Hautkollagen identisch oder sehr nahe verwandt ist. Das Rohgewebe wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, um anorganische Salze (besonders aus den Knochen) zu entfernen, dann werden

<sup>1)</sup> Tebb, Journ. of physiol. 27, 463.

mit verdünntem Alkali die organischen Reste (Mukoide und Nukleoproteine) entfernt, und zwar verwendet man bei Knochen Ätzkali, bei Sehnen halbgesättigtes Kalkwasser. Die Eiweißreste werden dann durch Trypsinverdauung beseitigt, und die zurückbleibende, gut gewaschene Substanz wird als Kollagen angesprochen. Hierzu sei noch erwähnt, daß die Knochen etwa 12% Ossein (identisch oder nahe verwandt mit Hautkollagen) enthalten und daß sich bei den Osseinen verschiedener Tiere ähnliche kleine Verschiedenheiten geltend machen wie bei den Hautkollagenen.

Hautkollagen wird gewöhnlich aus Blöße hergestellt, die nach gerberischen Methoden (Weichen, Äschern, Enthaaren und Entfleischen) gewonnen wurde, indem man diese Blöße mit Säure kalkfrei wäscht und durch weiteres Waschen mit Wasser von Säure und Salzen möglichst befreit. Solche gereinigte Blöße, die stets noch mineralische Bestandteile (Asche) und nichtkollagene organische Stoffe enthält, wird auch zur Herstellung von Hautpulver verwendet, indem man sie bei niedriger Temperatur trocknet und unter möglicher Vermeidung von Erhitzung zerkleinert. Die von R. Tatarskaja<sup>1)</sup> veröffentlichte übersichtliche Zusammenstellung verschiedener Arbeitsvorschriften ist in Tabelle 6 wiedergegeben. Diejenigen Methoden, bei denen der pars papillaris durch Spalten entfernt wird, sind vorzuziehen, weil eine Behandlung der Haut mit Enthaarungs- und Entkalkungsmitteln vermieden wird (diese Stoffe lassen sich nicht mehr vollständig aus der Haut entfernen) und weil der pars reticularis nahezu frei ist von elastischen Fasern und sonstigen nichtkollagenen Bestandteilen.

In Ergänzung zu den Methoden der Tabelle 6 sei die Arbeitsweise von A. Küntzel<sup>2)</sup> angeführt, der frisch abgezogene Rindshaut durch Spalten von den Außenschichten (pars papillaris und Unterhautzellgewebe) befreit und in kaltem Luftstrom (Ventilator) trocknet. Es wird eine gelatineähnliche, durchscheinende Masse (Rohkollagen oder Trockenkollagen) gewonnen, die sich für vergleichende Gerb-, Beiz-, Quellungs- und sonstige Versuche besser eignet als Hautpulver.

Um das Kollagen isoelektrisch zu machen, wird es zumeist mit Essigsäure-Natriumazetatpuffern von  $p_H = 5$  behandelt und dann mit Wasser gewaschen. Empfehlenswert ist auch die Methode von L. Meunier und P. Chambard<sup>3)</sup>, wonach die mit Ammonsalzen entkalkte Blöße in geschlossenem Gefäß fünf Stunden mit gesättigter  $CO_2$ -Lösung behandelt und mit  $CO_2$ -haltigem Wasser wiederholt gewaschen wird. Das Kohlendioxyd wird schließlich im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Kollagen enthält 0,07% Asche (auf Trockensubstanz berechnet). Geht man nicht von geäschter, sondern von frisch abgezogener, von Papillarschicht und Unterhautzellgewebe mit dem Rasiermesser befreiter Blöße (mit 0,5% Asche) aus, so erhält man nach der Kohlensäurebehandlung ein Corium von 0,015% Asche<sup>4)</sup>.

Für die Beurteilung von Quellungs-, Beiz- und Gerbversuchen ist es beachtenswert, daß Hautpulver und Blößenwürfel kein übereinstimmendes Verhalten zeigen. Hautpulver wird z. B. von tryptischen Fermenten stärker angegriffen als Blöße (siehe S. 294) und erweist sich bei Gerbversuchen wegen

<sup>1)</sup> Coll. 1929 646.

<sup>2)</sup> A. Küntzel u. K. Buchheimer, Coll. 1930, 205.

<sup>3)</sup> J.I.S.L.T.C. 9, 23 (1925).

<sup>4)</sup> L. Meunier und P. Chambard, J.I.S.L.C. 9, 200 (1925).



Tabelle 6.  
Methoden zur Herstellung von Hautpulver.

<p>1. Zalkind u. Jegorkin 1916<sup>1)</sup>.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Enthaarung-Äscherung (nicht weniger als 8 bis 10 Tage).</li> <li>2. Zerkleinerung in Stücke.</li> <li>3. Entäscherung (1 % HCl).</li> <li>4. Waschen.</li> <li>5. Trocknen (anfangs bei Zimmertemperatur, darauf bei 40° C).</li> <li>6. Zermahlen.</li> </ol> <p>2. Grasser 1917<sup>2)</sup>.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Enthaarung-Äscherung (8 Tage).</li> <li>2. Zerkleinerung (in Stücke zu 1 qcm).</li> <li>3. Entäscherung (1 % HCl) bis zur Beibehaltung einer schwachen Quellung.</li> <li>4. Auswaschen.</li> <li>5. Trocknen (anfangs in einem Strom kalter Luft, darauf bei 40° C).</li> <li>6. Zermahlen.</li> </ol> <p>3. Baldracco u. Camilla 1920<sup>3)</sup>.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mechanische Entfernung der Haare.</li> <li>2. Schwache Alkalibehandlung (NH<sub>4</sub>OH 24 Std.).</li> <li>3. Auswaschen und Entfernung der Haarreste.</li> <li>4. Trocknen.</li> <li>5. Zermahlen.</li> <li>6. Chromieren.</li> <li>7. Trocknen.</li> </ol> <p>4. Wilson 1925<sup>4)</sup>.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Bearbeitung (10 % NaCl) zur Entfernung der Albumine und Globuline.</li> <li>2. Enthaarung-Äscherung (gesättigte Lösung von Kalk in 0,1 % Na<sub>2</sub>S).</li> <li>3. Mechanische Entfernung der Narbenschicht (Epidermis).</li> <li>4. Beizen (Pankreation, 40° C; pH = 7,7).</li> <li>5. Neutralisieren. (HCl, Methylorange).</li> <li>6. Waschen.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>7. Trocknen. (Äthylalkohol, Xylol.)</li> <li>8. Zermahlen.</li> </ol> <p>5. Marriott 1924<sup>5)</sup>.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Behandlung mit 1 % NaCl.</li> <li>2. Mechanische Entfernung des Haares, der Oberhaut und der Narbenschicht.</li> <li>3. Zerkleinerung in Stücke.</li> <li>4. Bearbeitung zur Entfernung der Albumine und Globuline (10 % NaCl).</li> <li>5. Auswaschen.</li> <li>6. Trocknen (in einem Strom kalter Luft).</li> <li>7. Extrahieren des Fettes (Chloroform).</li> <li>8. Zermahlen.</li> </ol> <p>6. McLaughlin 1924<sup>6)</sup>.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mechanische Entfernung des Haares, der Oberhaut und der Narbenschicht.</li> <li>2. Trocknen (an der Luft).</li> <li>3. Zermahlen.</li> </ol> <p>7. Meunier, Chambard und Jamet 1925<sup>7)</sup>.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Enthaarung-Äscherung (CaO + Na<sub>2</sub>S)</li> <li>2. Zerkleinerung durch die Fleischmaschine.</li> <li>3. Entäscherung. Einstellung auf pH = 5,5 (anfangs 4—5 % NH<sub>4</sub>Cl in einer Menge von 100 ccm auf 100 g Haut; darauf CO<sub>2</sub>).</li> <li>4. Auswaschen.</li> <li>5. Trocknen (Aceton).</li> <li>6. Zermahlen.</li> </ol> <p>8. Juri 1927<sup>8)</sup>. (Modifikation des Verfahrens von Meunier)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Enthaarung-Äscherung (CaO).</li> <li>2. Zerkleinerung durch die Fleischmaschine.</li> <li>3. Entäscherung. Einstellen auf pH = 5,5 (anfangs 250 ccm von 4—5 % NH<sub>4</sub>Cl auf 100 g Haut; darauf CO<sub>2</sub>).</li> </ol>
--	---

<sup>1)</sup> Westnik 1916 150.

<sup>2)</sup> Handbuch der gerb.-techn. Laborat. 2. Aufl. (Leipzig 1922.) S. 310.

<sup>3)</sup> Le Cuir 9, 152 (1920).

<sup>4)</sup> Die Chemie der Lederfabrikation. 2. Aufl. Deutsche Bearbeitung von F. Stather und M. Gierth. (Wien 1930.) S. 67.

<sup>5)</sup> J.I.S.L.T.C. 7, 547 (1923).

<sup>6)</sup> J.A.L.C.A. 19, 428. (1924); siehe auch Atkin u. Campos, J.I.S.L.T.C. 8, 406 (1924).

<sup>7)</sup> J.I.S.L.T.C. 9, 200 (1925).    <sup>8)</sup> Halle aux Cuir 1927, Nr. 8.

- |  |  |
|--|--|
| <p>4. Auswaschen.<br/>5. Trocknen (Aceton).<br/>6. Zermahlen.</p> <p>9. Ssadikoff 1927<sup>1)</sup>.</p> <p>1. Enthaarung-Äscherung.<br/>2. Zerkleinerung durch die Fleischmaschine.<br/>3. a) Zweite Äscherung (0,5—1 % NaOH von einem bis zu einigen Tagen) zur Auflösung der Albumine und Globuline oder<br/>b) Beizung (Oropon oder Erodin).<br/>4. Neutralisierung (organ. und mineral. Säuren).<br/>5. Auswaschen.<br/>6. Trocknen.<br/>(Alkohol, Aceton u. a.)<br/>7. Zermahlen.<br/>nach Wunsch:<br/>8. Entfetten (Äther).</p> <p>10. Staatl. Institut für angew. Chemie in Leningrad 1928<sup>2)</sup>.</p> <p>1. Enthaarung-Äscherung (CaO + Na<sub>2</sub>S)<br/>2. Doppelseitiges Spalten (mechan. Entfernung der Narben- und Fleischschicht).</p> | <p>3. Behandlung mit NaCl zur Entfernung löslicher Eiweißstoffe.<br/>4. Entäscherung (1 % HCl + NH<sub>4</sub>Cl).<br/>5. Einstellung auf den Quellungs Zustand zur Erleichterung der Zerkleinerung (1—2 stündige Behandlung mit verdünnten Alkalien oder Säuren).<br/>6. Einstellung auf pH = 5—5,5 (mit Essigsäure).<br/>7. Auswaschen.<br/>8. Trocknen (Alkohol).<br/>9. Zermahlen<br/>oder<br/>7. Waschen.<br/>7a. Chromieren.<br/>8. Trocknen (Alkohol ist nicht notwendig).<br/>9. Zermahlen<br/>oder<br/>7. Auswaschen.<br/>7a. Behandlung zur Verminderung der Quellungs-fähigkeit (Bleiazetat oder Formaldehyd).<br/>8. Trocknen (Alkohol).<br/>9. Zermahlen.</p> |
|--|--|

seiner größeren Oberflächenentwicklung von stärkerem Gerbstoffbindungsvermögen als Blöße. Bei der Prüfung eines Gerbstoffes gegen Hautpulver spielt das Diffusionsvermögen des Gerbstoffes nur eine untergeordnete Rolle; es können also Stoffe, die wegen mangelhaften Diffusionsvermögens für Blößengerbung unverwendbar sind, von Hautpulver stark und irreversibel adsorbiert werden und einen Gerbwert vortäuschen, der diesen Stoffen für praktische Zwecke nicht zukommt. Andererseits haben Parallelversuche (bzw. Versuchsreihen) mit Hautpulver den Vorteil, den ein gleichartiger, leicht dosierbarer Ausgangsstoff bietet. Den Vorteil der Gleichartigkeit und der genauen Abwägbarkeit bietet auch das durch Trocknen der Retikularschicht einer frisch gespaltenen Haut gewonnene Rohkollagen.

Bei Versuchen mit Blößenstücken erschwert die Verschiedenheit verschiedener Blößenstellen die Auswertung der Versuchsergebnisse. In vielen Fällen empfiehlt es sich, aus dem Kern (Croupon) einer Haut zahlreiche kleine Stücke (ca. 2 × 2 cm) zu schneiden, diese gut durchzumischen und Durchschnittsmuster von je 20—30 solcher Würfel für jeden Einzelversuch zu verwenden. Nach beendetem Gerbversuch wird man zur Analyse Mittelstücke ausstanzen, deren Umkreis wenigstens 2—3 mm vom Rande des Lederwürfels entfernt ist. Statt Blößenstücken können auch die oben genannten Rohkollagenstücke verwendet werden.

<sup>1)</sup> D.R.P. 459428, 1926 und Coll. 1927, 76.

<sup>2)</sup> Coll. 1928, 463.

## Eigenschaften des Kollagens.

Kollagen ist ein ungefärbter, weißlicher Körper, der in trockenem Zustande hart und spröde ist und nur in strukturiertem Zustande vorkommt. In kaltem Wasser und in allen organischen Lösungsmitteln ist Kollagen unlöslich; in sterilem Wasser kann es unbegrenzt lange aufbewahrt werden.

Kalte, verdünnte Säuren wirken quellend und bei genügend langer Einwirkung bis zu hochviskoser Zerteilung dispergierend. Da jede Quellung beginnende Peptisierung bedeutet, so muß die Einwirkung der Säure auch dann, wenn sie nicht zu löslichen Produkten führt, als eine Veränderung des Kollagens in der Richtung zum peptisierenden Abbau angesehen werden. Diese Veränderung ist auch in ihren Anfangsstadien nicht vollständig reversibel, woraus geschlossen werden kann, daß eine Haut, die Säurequellung erfahren hat, ein Leder von anderen Eigenschaften liefern muß, als eine Haut, die nicht mit Säure gequellt war. Mit zunehmender Konzentration und steigender Temperatur wächst auch die peptisierende Wirkung der Säuren und gleichzeitig macht sich auch die hydrolysierende Säurewirkung in wachsendem Grade geltend. Aus Versuchen von H. B. Merrill<sup>1)</sup> geht hervor, daß Salzsäurelösungen, deren  $p_H$ -Wert über 0,5 liegt, nach 24stündiger Einwirkung bei 25° C keine nennenswerten Mengen löslicher Stickstoffverbindungen aus Kollagen abspalten. Sinkt der  $p_H$ -Wert unter 0,5, so beginnt plötzlich starke hydrolytische Aufspaltung des Kollagens. Es scheint, daß nach Überwindung des Widerstandes, den die Außenschicht der Hautfasern der Säurewirkung entgegensetzt, die Zerstörung des weniger beständigen Faserinneren rasch verläuft.

Kalte, verdünnte Alkalien wirken ebenfalls schwellend und entsprechend peptisierend auf Kollagen. Bei Alkalien kommt man aber rascher in Konzentrationsgebiete, bei denen die Peptisierung beträchtliche Ausmaße annimmt. Auch der hydrolytische Abbau beginnt bei Alkalien bei geringeren Konzentrationen und niedrigeren Temperaturen, als dies bei Säuren der Fall ist. Die abbauende Wirkung von Natronlauge führt bei 25° C bei  $p_H$ -Werten über 12 zu löslichen Stickstoffverbindungen<sup>2)</sup>. Bei niedrigeren Temperaturen (7° C) kann man bis  $p_H = 13$  gehen, ohne nennenswerten Abbau zu beobachten. Über eine peptisierende Wirkung, die noch nicht zur Bildung löslicher Produkte geführt hat, sagen diese Versuche natürlich nichts aus.

Auch gegen Neutralsalze ist das Verhalten des Kollagens bemerkenswert. Bezüglich der Quellwirkung der Alkalisalze verschiedener Säuren gilt die Gesetzmäßigkeit der Hofmeisterschen Reihe (s. S. 129). Diese Gesetzmäßigkeit gilt für gleiche  $p_H$ -Werte der Lösungen und beweist die Richtigkeit der von J. Löb bekämpften Ansicht, daß auch den Anionen der Salze und Säuren ein Einfluß auf die Quellung zukommt. Bei den Säuren wird in vielen Fällen dieser Anioneneinfluß hinter den überwiegenden Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration zurücktreten, bei den Salzen tritt er aber deutlich in Erscheinung.

Daß Quellung beginnende Peptisierung bedeutet, zeigt sich gerade bei der Neutralsalzquellung deutlich; denn bei der Einwirkung von Neutralsalzlösungen ist — bei gewöhnlicher Temperatur — ein hydrolytischer Eingriff

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. **16**, 1144 (1924).

<sup>2)</sup> Siehe H. B. Merrill l. c.

ausgeschlossen, was auch durch das Fehlen formoltitrierbarer Abbauprodukte bewiesen ist. Die sichtbare Wirkung ist aber bei Kollagen eine bis zum Verlust des festen Zusammenhalts der Coriumstücke getriebene Quellung, die bei konzentrierten Lösungen einiger Neutralsalze ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCNS}$  u. a.) von der gleichen Schrumpfung begleitet ist, wie sie in konzentrierten Säuren und Alkalien und beim Kochen auftritt. Bei Gelatine äußert sich die Wirkung quellender Neutralsalze darin, daß die feste, in kaltem Wasser unlösliche Gelatine schon bei niedrigen Temperaturen in Lösung geht.

Besonders auffallend ist die Einwirkung der quellenden Neutralsalze auf die Wirkung tryptischer Fermente. Während Trypsinlösung (1 g/l) auf Kollagen eine nur sehr schwache abbauende Wirkung ausübt, tritt völlige Zerstörung des Hautcoriums ein, wenn quellende Neutralsalze anwesend sind oder zur Vorbehandlung des Coriums verwendet wurden. Dies zeigt sich besonders deutlich bei Versuchen mit Rhodanatlösungen<sup>1)</sup>, die in jenen Konzentrationen, die maximale Quellung bewirken (n bis 2n), auch größte Steigerung der peptisierenden Trypsinwirkung verursachen, während in noch höheren Konzentrationen (5n) sowohl die Quellung wie die Trypsinwirkung gehemmt erscheint. Dieser Parallelismus von Quellung und Steigerung der Fermentwirkung läßt darauf schließen, daß die Neutralsalzquellung selbst schon eine konstitutionelle Veränderung des Substrates (Lockerung von Nebervalenzbindungen zwischen Peptonen) zur Folge hat, und daß dadurch der fermentative Eingriff erleichtert wird<sup>2)</sup>.

Bemerkenswert ist auch die Wirkung von Alkohol auf Kollagen. Alkohol wirkt entwässernd, und diese Wirkung erweist sich um so weniger reversibel, je weitergehend und je andauernder die Entwässerung erfolgt ist. Blößenstücke, die mit Alkohol behandelt waren, nehmen beim Einbringen in Wasser nicht mehr die ursprüngliche Wassermenge auf; sie haben ihr Quellungsvermögen um so stärker eingebüßt, je anhaltender die Alkoholbehandlung war. Nach vollständiger Entwässerung und längerem Aufbewahren in ca. 100%igem Alkohol hat das Kollagen die Fähigkeit der Glutinbildung verloren<sup>3)</sup>. Es verhält sich dann ähnlich, wie ein bei 120—130° C getrocknetes Kollagen (oder Glutin), von dem F. Hofmeister<sup>4)</sup> zeigte, daß es gegen Verleimung widerstandsfähig geworden ist. Offenbar sind die dehydratisierten Peptone nun so fest miteinander verbunden, daß eine Lockerung oder Trennung (Peptisierung) durch Erhitzen mit Wasser nicht mehr bzw. nicht ohne gleichzeitige Hydrolyse der Peptone erfolgt. Entwässerung (durch Alkohol oder durch trockenes Erhitzen) wirkt also in entgegengesetztem Sinne wie Quellung durch Säuren, Alkalien oder Neutralsalze.

### Keratine.

Die Keratine bilden die Grundstoffe aller verhornten Gebilde der Oberhaut. Sie sind also der Hauptbestandteil der Hornschicht der Oberhaut, des Haares, der Klauen, Hörner, Nägel usw. Sie zeichnen sich vor anderen Proteinen

1) E. Stiasny und W. Ackermann, Coll. 1923, 33 u. 74.

2) Siehe ferner 12. Kapitel S. 296.

3) M. C. Tebb, Journ. of physiol. 27, 463. (1902.)

4) Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 299 (1878).

durch die Unangreifbarkeit durch Fermente und durch die beträchtliche Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien aus. Durch die Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden werden die Keratine auffallend stark angegriffen, was für das Verhalten der Haare in Sulfidäschern von praktischer Wichtigkeit ist.

Unter den Produkten der vollständigen Hydrolyse (durch Salzsäure) fällt der hohe Gehalt an Cystin und Tyrosin auf (siehe Tabelle 7 und 8). Durch den Cystingehalt werden die hohen Zahlen für Schwefel bei der Elementaranalyse (s. Tabelleg) verständlich. Die starken Abweichungen, welche man bei der Analyse von Keratinen verschiedener Herkunft findet, und die verschiedene Empfindlichkeit gegen chemische Agenzien deuten darauf hin, daß es zahlreiche Keratine gibt, die untereinander deutliche Unterschiede aufweisen und deren Zusammensetzung und Eigenschaften nicht nur von der Art des Materials (Hornschicht, Haare, Nägel, Federn, Wolle usw.) sondern auch vom Alter und von dem Grade des Verhornungsprozesses (s. S. 112) abhängen.

Der hohe Tyrosingehalt ist für Keratine aller Art kennzeichnend. Beim Verhornungsvorgang läßt sich die Anreicherung mit Tyrosin verfolgen; diese kann geradezu als Maß der Verhornung dienen. Es ist wahrscheinlich, daß der Tyrosingehalt alter Äscher zum großen Teil aus den Keratinen des Haares und der Oberhaut stammt. Man wird aber daraus nicht schließen dürfen, daß Haarlockerung gleichbedeutend ist mit Keratinerstörung<sup>1)</sup>, weil auch bei der Hydrolyse der Schleimschichtproteine Tyrosin entsteht und weil man zur Haarlockerung in erster Linie die Proteine der basalen Zellreihe zerstören muß.

Tabelle 7.

	Menschenhaar (weiß)	Pferdehaar	Schafwolle	Elefantenepidermis	Rinderhorn	Hammelhorn	Grenzwerte
Glykokoll	9,12	4,70	0,58	8,3	0,34	0,45	0,34—9,12
Alanin	6,88	1,5	4,4	5,1	1,2	1,6	1,2—6,88
Valin	—	0,9	2,8	2,4	5,7	4,5	0,9—5,7
Leucin	12,12	7,1	11,5	3,6	18,3	15,3	3,6—18,3
Asparaginsäure	—	0,3	2,3	—	2,5	2,5	0,3—2,5
Glutaminsäure	8,00	3,7	12,9	10,2	3,0	17,2	3,0—17,2
Prolin	—	3,4	4,4	—	3,6	3,7	3,4—4,4
Phenylalanin	0,62	—	—	2,3	3,00	1,9	0,62—3,0
Tyrosin	3,30	3,2	2,9	5,2	4,6	3,6	2,9—5,2
Serin	—	0,6	0,1	—	0,68	1,1	0,6—1,1
Cystin	11,55	—	7,3	4,7	—	7,5	4,7—11,55

Tabelle 8

(nach D. D. van Slyke.)

	Amid-N	Humin-N	Cystin-N	Arginin-N	Histidin-N	Lysin-N	Monoamino-N	Nichtamino-N	Gesamt-N
Kollagen (Gelatine)	2,25	0,07	0,00	14,70	4,48	6,32	56,30	14,90	99,02
Keratine (Hundehaar)	10,05	7,42	6,60	15,33	3,48	5,37	47,50	3,10	98,85
„ (Menschenhaar)	11,1	3,5	6,5	15,8	3,2	5,5	52,00	3,2	100
„ (Wolle)	9,5	4,7	3,1	16,8	7,0	4,0	52,00	2,1	100

<sup>1)</sup> G. D. McLaughlin, J. I. Highberger und E. K. Moore, J.A.L.C.A. **22**, 345 (1927).

Tabelle 9.

	% C	% H	% N	% S
Keratin (Epidermis d. Menschen)	50,28	6,76	17,21	0,74
Keratin (Haare)	42,9—51,2	5,9—6,7	14,6—17,1	4,8—5,8

Hans Buch tala<sup>1)</sup> fand in Menschenhaaren 13—14,5 %, in Rinderhaaren 7,3 %, in Rinderklauen 5,4 % Cystin. In der Hornschicht der Oberhaut wurden 2—2,5 % Cystin gefunden.

H. G. Bennett<sup>2)</sup> gibt folgende Stickstoffgehalte verschiedener Haare und Hautsorten an:

Tabelle 10.

	N-Gehalt der Haare	N-Gehalt der Haut
Rind	16,3	18,1
Ziege	16,7	17,4
Hund	17,2	17,0
Schaf	16,9	17,0
Mensch	16,3	—

Keratine sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Unter Zersetzung werden sie gelöst von konzentrierten Alkali- und Säurelösungen und besonders von Sulfidlösungen. In Wasser tritt gelinde Quellung ein; diese nimmt bei Zusatz von Säuren oder Alkalien zu, erreicht aber niemals diejenigen Werte, welche man bei der Quellung von Kollagen erzielt. Durch Kochen mit Wasser tritt bereits eine Veränderung der Keratine ein; dies zeigt sich durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff und deutet auf die Cystinbausteine als schwächsten Punkt des Keratinkomplexes hin. Auch die Einwirkung der haarlockernden Sulfide findet primär an der C—S—S—C-Gruppe des Cystins statt (s. S. 110 u. 242). Daß in den Keratinen der Oberhaut und des Haares nur Cystin und nicht Cystein enthalten ist, wird durch den negativen Ausfall der Nitroprussidnatrium-Reaktion erwiesen, die nur für Cystein positiv ist.

In den Haaren scheint der gesamte Schwefelgehalt einheitlich, nämlich als Cystinschwefel vorhanden zu sein. In anderen Keratinen und Proteinen ist dies wahrscheinlich nicht der Fall. Denn Ch. Gränacher<sup>3)</sup> hat unter Bedingungen, bei denen Cystin unzersetzt bleibt (Druckerhitzung mit Alkohol), aus Gänsefedern Schwefelwasserstoff abgespalten; und C. Th. Mörner<sup>4)</sup> hat bei der Oxydation von Schafwolle, Glutin und anderen Proteinen mit Salpetersäure Methylsulfonsäure (neben wenig Schwefelsäure) erhalten, was auf eine Schwefel-Sauerstoff-Bindung schließen läßt. Die Unterscheidung von fest (an Sauerstoff) gebundenem und locker (an Kohlenstoff) gebundenem Schwefel, wie sie durch Kochen mit alkalischem Bleiazetat vielfach üblich ist, kann nicht als zuverlässig

<sup>1)</sup> Z. physik. Ch. **52**, 474. (1907).

<sup>2)</sup> Coll. 1919, 187.

<sup>3)</sup> Helv. Chim. Acta **8**, 784 (1925).

<sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. **93**, 175 (1914).

angesehen werden, da beim Erhitzen des Bleisulfidfiltrates immer wieder Schwefel abgespalten wird und da Cystin selbst bei neunstündigem Kochen nur 60 % seines Schwefels als PbS abspaltet.

Die Fermentfestigkeit der Keratine gilt nur für vollständig verhornte Gebilde, deren Hornzellen keine Albumosen (Keratosen) enthalten, also für Haare, Horn, Nägel usw., aber auch für diese gilt eine Ausnahme insofern, als sie von den Fermenten der Pelzmottenraupe verdaut werden.

Die durch partielle Hydrolyse aus Keratinen entstehenden Zwischenprodukte, die Keratosen sind um so empfindlicher gegen Fermente, je weiter die Hydrolyse fortgeschritten war. 14 tägige Behandlung mit  $n/2-n/1$  NaOH bei 40° C genügt aber noch nicht, um starke Fermentwirkung zu ermöglichen, denn so behandelte Haare werden von Trypsin nur wenig, von Pepsin und Papayotin gar nicht angegriffen<sup>1)</sup>. Die von J. A. Wilson und H. B. Merrill<sup>2)</sup> zu Beizversuchen verwendeten Keratosen wurden durch 18stündige Behandlung von Haaren mit 2n-NaOH bei 25° C gewonnen und erwiesen sich als trypsinverdaulich. Die in den Übergangsstadien der Verhornung befindlichen Proteine der Oberhaut enthalten zwar auch wechselnde Mengen von Keratosen; eine Identität dieser Proteine mit den aus Haaren mittels 2n-NaOH hergestellten Abbauprodukten darf aber wohl nicht angenommen werden. Über das Verhalten der Proteine der Hornschicht, der Stachelschicht und der basalen Zellreihe gegenüber Fermenten liegen keine planmäßigen Versuche vor. Man wird aber mit Sicherheit annehmen dürfen, daß die Fermentempfindlichkeit mit dem Fortschreiten des Verhornungsvorganges abnimmt. Bei welcher Stufe der Verhornung man beginnen kann von Keratinen zu sprechen, erscheint zweifelhaft. In der basalen Zellreihe selbst hat man es jedenfalls noch nicht mit Keratinen zu tun (der englische Ausdruck „young keratins“<sup>3)</sup> ist irreführend); auch als Mucine sind diese Proteine nicht aufzufassen. Mit mehr Berechtigung könnte man von Cytose<sup>4)</sup>, einer Deuteroalbumose, sprechen; am besten wird man den Ausdruck „Protoplasmaproteine“ wählen, ohne etwas über die Zugehörigkeit dieser Stoffe zu einer bestimmten Proteinklasse aussagen zu wollen.

Die Verhornung der Haut ist auch in der äußersten Hornschicht (stratum disjunctum) niemals so vollständig wie in den Haaren, denn die Hornschichtproteine enthalten stets noch Hornalbumosen. Dieser Unterschied zwischen Oberhautkeratinen und Haarkeratinen macht sich nicht nur in den Ergebnissen der Analyse (Elementaranalyse und hydrolytischer Abbau), sondern auch im Verhalten gegen Säuren geltend. Auf Haare und andere vollständig verhornte Gebilde wirken 2n-Säuren nicht stärker quellend als Wasser. Nur Elastizität und Festigkeit der Haare werden durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Trichloressigsäure, nicht aber durch Essigsäure, vermindert. Auf die keratosenhaltige Hornschicht der Oberhaut wirken Säuren quellend, und zwar

<sup>1)</sup> Vgl. St. Rothman und Fr. Schaaf, Chemie der Haut. Handbuch der Haut- und Geschlechtskrankheiten. 1. Band, 2. Teil. (Berlin 1929.) Dieser sehr lesenswerten Monographie sind mehrere hier mitgeteilte Daten entnommen.

<sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. 18, 185 (1926).

<sup>3)</sup> J. A. Wilson, The Chemistry of Leather Manufacture. 2. Aufl. 1. Band. (New York 1927.) S. 280.

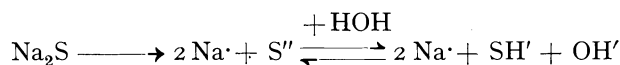
<sup>4)</sup> P. G. Unna, Biochemie der Haut. (Jena 1913.) S. 3.

Essigsäure am stärksten, Milchsäure, Ameisensäure und Buttersäure in der angegebenen Reihenfolge schwächer<sup>1)</sup>.

Auch die üblichen alkalischen Haarlockerungsmittel wirken auf die Keratine der Hornschicht und des Haarbalges anders ein als auf die Keratine des Haares. Die Haarkeratine sind beständiger als die Keratine des Haarbalgs (und der Hornschicht) und diese sind wieder beständiger als die Protoplasmaproteine der Stachelschicht. Letztere werden leicht durch Hydrolyse zerstört, die Keratine des Haarbalgs brauchen nur soweit erweicht zu werden, als notwendig ist, um die mechanische Entfernung der Haarzwiebel zu gestatten. Die Keratine des Haares sollen aber dabei möglichst unverändert bleiben.

Von besonderem gerbereitechnischem Interesse ist die Einwirkung von Sulfiden der Alkalien und alkalischen Erden auf die Keratine der Oberhaut und des Haares. Diese Wirkung wird — nach den letzten Forschungsergebnissen — durch die in Sulfidlösungen vorhandenen S''-Ionen ausgeübt und durch einen reduktiven Abbau der Cystingruppe eingeleitet.

Von den in Sulfidlösungen enthaltenen Ionen (S'', OH', SH' und Metallionen) zeigen die OH'-Ionen nicht die spezifische Wirkung, welche Sulfidlösungen auf Keratine ausüben. SH'-Ionen allein sind völlig wirkungslos, und es bleiben also nur die S''-Ionen zur Erklärung der Keratin-zerstörenden Wirkung übrig. Diese Schlußfolgerung wurde von M. Kaye und R. H. Marriott<sup>2)</sup>, sowie von P. Pulewka<sup>3)</sup> gezogen. Kaye und Marriott wiesen zuerst darauf hin, daß durch Zusatz von Alkali oder von Hydrosulfid zu einer Schwefelnatriumlösung das Ionengleichgewicht zugunsten der S''-Ionen verschoben wird.



Sie konnten zeigen, daß tatsächlich die keratolytische Wirkung durch Alkalizusatz gesteigert wird. Daß Hydrosulfidzusatz weniger deutlich wirkt, erklären die Verfasser durch das Fehlen der fettverseifenden (benetzungsfördernden) Nebenwirkung. Umgekehrt wird die keratolytische Wirkung durch Entziehung von OH''-Ionen (gebunden durch Zusatz von Magnesiumsulfat) verringert, was durch Verschiebung des Hydrolysegleichgewichtes zuungunsten der S''-Ionen erklärt wird.

Pulewka bestätigte die begünstigende Wirkung von Alkalizusätzen (Bildung von S''-Ionen) und die hemmende Wirkung von Säurezusätzen (Bildung von SH'-Ionen), indem er vergleichende Quellungsversuche mit Schwefelnatrium auf Horn bei verschiedenen p<sub>H</sub>-Werten anstellte. Bei p<sub>H</sub> = 8,5 bis 10,8 findet keine Quellwirkung statt; bei p<sub>H</sub> > 10,8 zeigt sich rasch steigende Quellwirkung. Pulewka konnte zeigen, daß die Quellungskurve parallel geht mit der S''-Ionen-Konzentrationskurve, die aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet wurde; die Steigung beider Kurven beginnt bei p<sub>H</sub> = 10,8. Die Erfahrungstatsache, daß Sulfidätscher nur bei entsprechend hohen p<sub>H</sub>-Werten wirksam sind, erhält

<sup>1)</sup> St. Rothman und Fr. Schaaf, *Chemie der Haut*, I. c., 195.

<sup>2)</sup> *J.S.L.T.C.* **9**, 591 (1925).

<sup>3)</sup> *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **140**, 181 (1929).  
Siehe auch *Zeitschr. f. physiol. Chem.* **146**, 130 (1925).



hierdurch eine einleuchtende Erklärung: Nur bei diesen höheren  $p_H$ -Werten sind  $S''$ -Ionen in genügender Konzentration vorhanden.

Daß Sulfide die Cystingruppe der Keratine angreifen, erscheint schon deshalb wahrscheinlich, weil cystinfreie Proteine (z. B. Gelatine) durch Sulfidlösungen nicht stärker gequollen und angegriffen werden als durch Alkalilösungen gleicher Hydroxylionen-Konzentration. Bei Keratinen überwiegt die Quellwirkung der Sulfide die der äquivalenten Hydroxyde um ein Vielfaches.

Bewiesen wird das Angreifen der Sulfide an der Cystingruppe durch die Arbeiten von M. Bergmann, von H. B. Merrill und von P. Pulewka. M. Bergmann und F. Stather<sup>1)</sup> behandelten Wolle kalt mit ca.  $m/5$   $Na_2S$  und fanden in der versulzten Masse (nach Entfernung des gebildeten Schwefelwasserstoffs) bei der Salzsäurehydrolyse nur einen Teil des in der ursprünglichen Wolle vorhandenen Cystins<sup>2)</sup>. H. B. Merrill<sup>3)</sup> behandelte Haare eine Stunde mit einer Calciumsulfidlösung, ersetzte dann vier Fünftel dieser Lösung durch Kalkwasser und fand nach weiteren 24 Stunden die gleichen Mengen in Lösung gegangenen Stickstoffes wie bei 25stündiger Behandlung mit der Calciumsulfidlösung der ursprünglichen Stärke. (25stündige Behandlung mit einer Calciumsulfidlösung von ein Fünftel dieser Konzentration würde nur etwa 10% der gelösten Stickstoffmenge ergeben haben.) Er schloß hieraus, daß das Sulfid zuerst auf das Keratin des Haares, und zwar auf die Cystingruppe desselben, einwirkt und daß das so veränderte Keratin durch Hydroxylionen (Kalkwasser) angreifbar ist. Die erste Stufe der Einwirkung erklärt Merrill durch Reduktion der Disulfidbrücke im Cystin. Er bewies die Richtigkeit dieser Auffassung, indem er durch ein anderes Reduktionsmittel (Zinnchlorür) die gleiche Wirkung (Haarlockerung durch anwesende Hydroxylionen) erzielen konnte. Daß die erste Reaktionsstufe bei der Haarlockerung durch Sulfide (Reduktion der Cystingruppe) rasch verläuft und von der zweiten Reaktionsstufe (Hydrolyse durch Hydroxylionen) scharf getrennt werden kann, wurde durch Merrill dadurch deutlich gemacht, daß er die Sulfidabsorption (Sulfidverbrauch) durch Haare nach verschiedenen Zeiten bestimmte und mit dem Fortschreiten der Haarhydrolyse (Bildung löslicher Stickstoffverbindungen) in Beziehung brachte. Es zeigte sich, daß die Sulfidaufnahme in einer halben Stunde beendet war (erste Reaktionsstufe), daß also bei weiterer 24stündiger Einwirkung kein Fortschreiten der Sulfidreaktion stattfand, daß aber die Hydrolyse des Haares durch Hydroxylionen (zweite Reaktionsstufe) stetig zunahm.

Auch P. Pulewka<sup>4)</sup> brachte Beweise für die Reaktion der Cystingruppe bei der Sulfideinwirkung. Er verwandte als Reduktionsmittel Cyankali und wies nach, daß die mit Cyankali und Natronlauge bewirkte Quellung von Haaren wesentlich stärker als die von Natronlauge allein und nahezu ebenso stark ist wie die eines Gemisches von Natriumhydrosulfid und Natriumhydroxyd. Pulewka bewies auch, daß sich bei der Einwirkung von Cyankali und Natronlauge auf Cystin Cystein bildet, denn letzteres läßt sich durch die Reaktion mit Nitroprussidnatrium nachweisen. Diese Reaktion, die bei unbehandelten Hornstücken

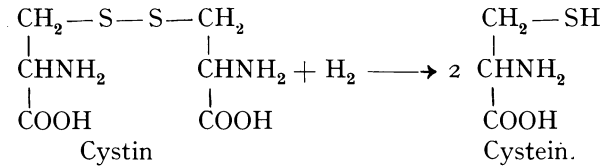
<sup>1)</sup> Coll. 1925, 109.

<sup>2)</sup> Siehe auch M. Bergmann u. F. Stather, Coll. 1926, 249.

<sup>3)</sup> Ind. Eng. Chem. **17**, 36 (1925).

<sup>4)</sup> Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **140**, 181 (1929).

negativ ist, wird stark positiv, wenn die Hornstücke nur wenige Sekunden mit Cyankali behandelt waren. Bei der Einwirkung von Schwefelnatrium läßt sich die Bildung von Cystein auf diese Weise nicht nachweisen, da Schwefelnatrium selbst die Nitroprussidnatrium-Reaktion gibt.



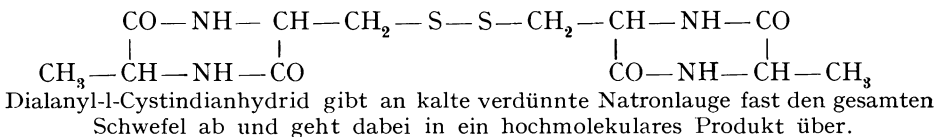
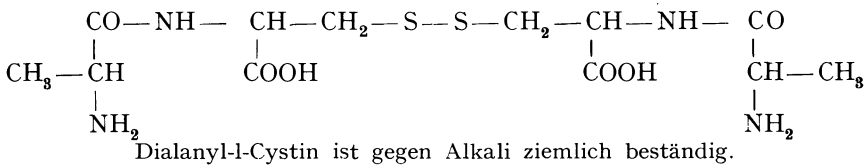
Der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Schwefelnatrium oder Cyankali ist noch nicht völlig aufgeklärt. Die Gleichung



würde erwarten lassen, daß Reduktionsmittel, die Schwefel zu binden vermögen, keratolytisch wirksam sein sollten. Beim Schwefelnatrium würde es sich um die Bildung von Polysulfiden, beim Cyankali um die Bildung von Rhodankali handeln. Die Bildung von Polysulfiden wird durch die starke Gelbfärbung wahrscheinlich gemacht, welche Schwefelnatriumlösungen erfahren, wenn sie mit Hornstücken in Berührung kommen. Die bei der Einwirkung von Cyankali nachweisbaren Rhodanmengen sind aber zu gering, um als Stütze der obigen Auffassung dienen zu können. Ein anderes, Schwefel bindendes Reduktionsmittel, das Natriumsulfit, hat sich als unwirksam gegenüber Keratinen erwiesen.

Auch die Einwirkung von Alkali auf Keratine wurde durch die Arbeiten der letzten Jahre unserem Verständnisse näher gebracht. Es handelt sich hier um eine Reaktion mit der Cystingruppe des Keratins. Dies wird schon dadurch deutlich gemacht, daß Haare, die mit Natronlauge vorbehandelt sind, gegen Schwefelnatrium widerstandsfähig geworden sind<sup>1)</sup>. Diese Beobachtung kann gewiß zu technischen Nutzenanwendungen führen.

Wie Bergmann und Stather<sup>2)</sup> zeigten, hängt die Widerstandsfähigkeit der S—S-Bindung in der Cystingruppe davon ab, in welcher Weise und mit welchen anderen Gruppen das Cystin verknüpft ist. So zeigt sich, daß Cystin als Brücke zwischen zwei Dipeptiden viel widerstandsfähiger gegen Alkali ist als Cystin, das sich als Brücke zwischen zwei Diketopiparazinen befindet.



<sup>1)</sup> M. Kaye und R. H. Marriott, J.I.S.L.T.C. 9, 591 (1925).

<sup>2)</sup> Coll. 1926, 249.

Diese Verschiedenheit in der Festigkeit der S—S-Bindung erklärt wohl auch das Verhalten der verschiedenen cystinhaltigen, aber gegen Alkali ungleich empfindlichen Proteine.

Keratine unterscheiden sich vom Kollagen nicht nur durch ihre höhere Widerstandsfähigkeit gegen hydrolysierende Stoffe, sondern auch durch ihre verschiedene Affinität gegen Metalloxyde, pflanzliche Gerbstoffe und Farbstoffe. Aus diesem Grunde unterscheiden sich Färbung und „Zurichtung“ der Pelzfelle vielfach von den in der Lederindustrie sonst üblichen Methoden. Unna<sup>1)</sup> gibt als Beispiel für die Verschiedenheit von Keratin und Kollagen das Verhalten von Rohhautschnitten bei Behandlung mit Eisenchlorid und Tannin an. Wird der Hautschnitt zuerst in Eisenchlorid getaucht, dann gewaschen und in Tanninlösung getaucht, so erscheint die Hornschicht dunkel, während Stachelschicht und Corium nahezu ungefärbt bleiben. Wird umgekehrt der Hautschnitt zuerst in Tanninlösung getaucht, dann gewaschen und in Eisenchloridlösung gebracht, so werden Stachelschicht und Corium geschwärzt, während die Hornschicht hell bleibt. Man sieht daraus, daß das Keratin zu Eisensalzen größere, zu Tannin geringere Affinität besitzt als das Kollagen des Coriums oder die Protoplasmaproteine der Schleimschicht. In ähnlicher Weise zeigt Keratin beim Eintauchen in Sublimatlösung und darauffolgender Behandlung mit reduzierenden Stoffen (Phenylhydrazin, Rongalit) stärkere Affinität zum Quecksilbersalz als Kollagen.

#### Der Vorgang der Verhornung.

Nicht nur für den Physiologen, sondern auch für den Gerbereichemiker sind die Vorgänge von Interesse, die zur Verhornung der Oberhaut und zur Bildung des Haares führen. Der Besprechung der heute noch nicht völlig aufgeklärten chemischen Vorgänge seien histologische Beobachtungen vorausgeschickt, die an einem besonders geeigneten Objekt, der menschlichen Fußsohle, angestellt wurden und die einige Ergänzungen zu den im 1. Kapitel über die Histologie der Haut mitgeteilten Angaben enthalten<sup>2)</sup>. In stark entwickelter Oberhaut (Fußsohlenhaut) lassen sich zwischen basaler Zellreihe und äußerster Hornschicht folgende Entwicklungsphasen der verhornenden Zellen unterscheiden: Basale Zellreihe — Schleimschicht — Körnerschicht — helle Schicht — Hornschicht. Die basalen Zellen sowie die Stachelzellen der Schleimschicht und des Haarbalges enthalten reichliche Mengen von Granoplasma. Unter Granoplasma versteht man die in fast allen Zellen enthaltene Zellsubstanz, die zum größten Teil aus einer Deuteroalbumose, der Cytose, besteht. Daneben findet sich — in den jungen Stachelzellen frei — das Eleidin, ein Albumin, das nach seinem Verhalten gegen Farbstoffe als basischer Bestandteil anzusehen ist. In der Körnerschicht (stratum granulosum) bestehen die stark lichtbrechenden Körner aus einer Verbindung der sauren Cytose mit dem basischen Eleidin. Diese Verbindung, das Keratohyalin, bildet den Ausgangspunkt zu den Vorgängen der Verhornung.

<sup>1)</sup> P. G. Unna, Biochemie der Haut. S. 64 u. 66.

<sup>2)</sup> Nach P. G. Unna, loc. cit.

Nach Unna wird die Verhornung durch einen fermentativen Verdauungsvorgang (das Ferment ist in der Zelle vorhanden) eingeleitet, bei dem das Keratohyalin abgebaut wird. Die Bestandteile der Hemigruppe, das Tyrosin, Cystin und Tryptophan wandern dabei in die Zellmembran und bewirken dort die Verhornung zu dem Keratin A. Die verstopfte Membran schließt den zurückbleibenden Zellinhalt von der Lymphe ab. Dieser Rückstand bildet ebenfalls ein Keratin (das Keratin B); daneben bleiben auch weiter abgebaute Gebilde (Keratosen) zurück.

Hierzu ist noch ergänzend zu bemerken, daß Unna in den verschiedenen verhornten Gebilden dreierlei Keratine unterscheidet, die durch verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen chemische und fermentative Eingriffe ausgezeichnet sind.

Keratin A ist gegen stärkste Alkalien und Säuren — auch bei Gegenwart von Oxydationsmitteln — in der Kälte beständig. Durch anhaltendes Kochen mit Alkalien oder Säuren wird es unter Zersetzung gelöst. Von Pepsinsalzsäure wird es nicht verdaut. Die Xanthoproteinreaktion ist negativ.

Keratin B wird von verdünnten Alkalien, sowie von Ammoniak schon in der Kälte gelöst; die Lösung wird durch Säuren gefällt. Konzentrierte Säuren lösen; beim Verdünnen mit Wasser tritt wieder Fällung auf. Pepsinsalzsäure wirkt nicht verdauend. Die Xanthoproteinreaktion ist positiv.

Keratin C wird von Pepsinsalzsäure verdaut und gibt die Xanthoproteinreaktion.

Die Hornschicht der Haut besteht in der äußersten Schicht, stratum disjunctum, vorwiegend aus Keratin A, in den darunterliegenden Schichten aus Keratin B und Keratosen. Das Oberhäutchen der Haare besteht aus reinem Keratin A; Rinde und Mark des Haarschaftes enthalten Keratin C. Horn, Klauen, Nägel bestehen aus Keratin A und B.

Rothman und Schaaf<sup>1)</sup> wenden gegen Unna's Verhornungstheorie ein, daß diese nicht die Widerstandsfähigkeit der Keratine gegen chemische und fermentative Eingriffe erklärt; denn es sei schwer verständlich, wieso durch die Einverleibung von Bestandteilen der Hemigruppe ein widerstandsfähiges Protein entstehen sollte. Den gleichen Einwand (Unerklärbleiben der Beständigkeit der Keratine) erheben die genannten Autoren gegen die Theorie von M. Sammartino<sup>2)</sup>, der den hohen Gehalt der Keratine an Tyrosin, Cystin und Tryptophan nicht durch Einwanderung dieser Aminosäuren, sondern durch Abspaltung anderer Bausteine (hauptsächlich Monoaminosäuren) erklären möchte.

Die Verhornungstheorie, welche Rothman und Schaaf aufstellen, geht von dem geringen Wassergehalt der Horngebilde (etwa 10% gegenüber 60—70% der unverhornten Zellen) und von der Tatsache aus, daß Wasserentziehung die Beständigkeit der Proteine erhöht. Rothman und Schaaf schließen sich bei der Erklärung dieser Tatsache den S. 74 und 99 mitgeteilten Überlegungen an, wonach die Peptone (innerhalb eines Proteins) um so stärker nebenvaleutig aneinander gebunden sind, je geringer die Wasserhüllen sind, welche die einzelnen Peptone umgeben, d. h. je weniger hydratisiert diese Peptone sind. Das Wesen

<sup>1)</sup> Chemie der Haut. S. 204.

<sup>2)</sup> Biochem. Journ. **133**, 476, (1922).

des Verhornungsvorganges wird also in der Verfestigung der Peptonbindungen erblickt, und diese wird mit dem Verlust von Hydratwasser in Beziehung gebracht. Die weitere Frage, wodurch die Wasserabgabe veranlaßt wird, wird unter Hinweis auf Beobachtungen Unna's dahin beantwortet, daß durch Sauerstoffmangel (in den verhornenden Zellen) Säurebildung auftritt und daß die gebildete Säure denaturierend, d. h. dehydratisierend wirkt. Die gebildete Säure wirkt auch hydrolysierend, in diesem Sinne aber auf eine andere Gruppe von Proteinen der verhornenden Zelle, und diese Hydrolyse ist die Ursache der Bildung von Tyrosin, Cystin und Tryptophan, die von dem im Denaturierungszustande befindlichen Zellanteil aufgenommen werden, ohne aber für das Wesen der Verhornung maßgebend zu sein. Denn zur Verhornung sind alle Proteine, ohne Rücksicht auf bestimmte Aminosäuren fähig, sofern nur die Bedingungen zur Dehydratisierung gegeben sind. Diese originelle Verhornungstheorie, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind, verdient Beachtung und experimentelle Prüfung der sich aus ihr ergebenden Folgerungen.

### Elastin.

Unter Elastin versteht man die Substanz, aus der die elastischen Fasern zusammengesetzt sind. In den für die Lederbildung wichtigen Teilen der Tierhaut kommt das Elastin nur in geringen Mengen vor, denn die im pars papillaris enthaltenen elastischen Fasern sind zwar zahlreich, aber sehr dünn ( $< 1 \mu$ )<sup>1)</sup>. Der Elastingehalt wird auf weniger als 1% des Trockengehalts des Coriums geschätzt; dabei ist die an der Grenze des Unterhautzellgewebes befindliche, beim Entfleischen zu beseitigende Schicht elastischer Fasern nicht mitgerechnet. G. D. Mc Laughlin und E. R. Theis<sup>2)</sup> haben die mit 5%iger Kochsalzlösung und Kalkwasser vorbehandelte Haut tagelang mit Wasser gekocht und bei Kalbshaut 0,064%, bei Kuhhaut 0,35%, bei Ochsenhaut 0,92% der ursprünglichen Einwage an unlöslichem Rückstand erhalten, den sie als Elastin ansprechen. Es gibt aber auch Bindegewebe, in denen das Elastin die vorherrschende Gewebesubstanz bildet; hierzu gehört vor allem das Nackenband des Rindes (ligamentum nuchae), das in folgender Weise zur Darstellung von Elastin verwendet wird:

Das fein zerkleinerte Gewebe wird mit halbgesättigtem Kalkwasser zur Entfernung der alkalilöslichen Bestandteile behandelt, der Kalk durch Auskochen mit Wasser entfernt und das Gewebe dann mehrere Stunden mit 10%iger Essigsäure und dann ebensolange mit 5%iger Salzsäure behandelt. Dieser Vorgang wird nochmals wiederholt und die Säure durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser entfernt; der Rückstand wird mit Alkohol und Äther getrocknet<sup>3)</sup>.

Schon Münz<sup>4)</sup> hatte eine Isolierung von Elastin aus der Haut bewerkstelligt, indem er die Haut erschöpfend mit kochendem Wasser behandelte; er erhielt dabei neben einer Leimlösung einen spröden, zerreiblichen Rückstand, der neben Elastin wohl auch die widerstandsfähigen Kollagene der äußersten Narbenschicht enthielt. Münz machte die interessante Beobachtung, daß der Ver-

<sup>1)</sup> P. G. Unna, Biochemie der Haut, S. 58.

<sup>2)</sup> J.A.L.C.A. **19**, 428 (1924).

<sup>3)</sup> Richards und Gies, Amer. Journ. Physiol. **7**, 93 (1902).

<sup>4)</sup> Compt. rend. **73**, 1024 (1873).

leimungsrückstand durch Ammoniak nicht angegriffen, bei Gegenwart von CuO oder ZnO aber von Ammoniak gelöst wird. An diese alte Beobachtung wird man durch das D. R. P. 442520 erinnert<sup>1)</sup>.

So wie es verschiedene Kollagene gibt, so ist man auch berechtigt, das Vorhandensein verschiedener Elastine anzunehmen. Das Elastin im pars papillaris des Coriums ist wahrscheinlich verschieden von dem Elastin der elastischen Bänder und anderer Gewebe. Man hat Grund, eine nahe Verwandtschaft zwischen Elastinen und Kollagenen anzunehmen. Hierfür spricht das Fehlen von Tryptophan, der übereinstimmend hohe Gehalt an Glykokoll, der geringe, wahrscheinlich durch beigemengte Proteine verursachte Gehalt an Tyrosin und Cystin<sup>2)</sup> und vor allem das von R. O. Herzog nachgewiesene gleiche Röntgenspektrum. Unterschiede zwischen Kollagen und Elastin ergeben sich bezüglich des Gehaltes an Diaminosäuren, Prolin und Oxyprolin, der beim Elastin wesentlich niedriger gefunden wurde (siehe Tabelle 11); ferner in dem größeren Gehalt an Leucin und Phenylalanin, in dem Fehlen von Asparaginsäure, in der größeren Beständigkeit des Elastins gegen kochendes Wasser, kalte Säuren und Alkalien und Pepsin, im Verhalten gegen Trypsin und in der histologischen Färbbarkeit durch Resorzin-Fuchsin.

Tabelle 11.

	Elastin (Abderhalden und Schittenhelm <sup>3)</sup> )	Kollagen (nach Dakin; s. S. 97)
Glykokoll	25,73	25,5
Alanin	6,58	8,7
Valin	1,0	—
Leucin	21,38	7,1
Asparaginsäure	—	3,4
Glutaminsäure	0,76	5,8
Prolin	1,74	9,5
Oxyprolin	—	14,1
Phenylalanin	3,89	1,4
Tyrosin	0,34	0,01
Histidin	0,53	0,9
Lysin	2,48	5,9
Arginin	1,86	8,2
Serin	—	0,4
Ammoniak	0,05	0,4
	66,34	91,3

Die Elastinzahlen sind insofern nicht völlig vergleichbar mit den Kollagenzahlen, als ihre Summe nur 66 % des hydrolysierten Proteins beträgt, so daß man eine Reihe von Werten als zu niedrig befunden ansehen muß.

Elementaranalysen-Ergebnisse von Elastin sind in Tabelle 12 enthalten.

<sup>1)</sup> Siehe S. 93.

<sup>2)</sup> Der Schwefelgehalt des Elastins wird sehr verschieden angegeben; W. Müller konnte ihn durch energische Reinigung auf 0,08 % herabdrücken. Siehe St. Rothman und Fr. Schaaf, Chemie der Haut. S. 222.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **41**, 293 (1904).

Tabelle 12.  
Elementaranalyse von Elastin<sup>1)</sup>.

	% C	% H	% N	Autor	Bemerkung
Ligamentum nuchae	54,32	6,99	16,75	Horbaczewski <sup>2)</sup>	
„ „	54,24	7,27	16,70	Chittenden u. Hart <sup>3)</sup>	Mit Alkalibehandlung
„ „	54,08	7,20	16,85	Chittenden u. Hart	Ohne Alkalibehandlung
„ „	54,14	7,33	16,87	Richards u. Gies <sup>4)</sup>	Mit Kalkwasserbehandl.

### Eigenschaften des Elastins.

Elastin bildet im zerkleinerten und gereinigten Zustande ein gelbliches, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das von kochendem Wasser nicht angegriffen wird. Verdünnte (1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige) Kalilauge greift in der Kälte nicht an, löst aber bei längerem Kochen; konzentrierte Laugen greifen schon in der Kälte an. Gegen kalte 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige Salzsäure ist Elastin beständig; 0,2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige Salzsäure löst bei anhaltendem Kochen auf. Kalte konzentrierte Schwefelsäure greift nur sehr langsam an. Heiße konzentrierte Salpetersäure wirkt rasch lösend. Verschiedene Elastine sind gegen kalte konzentrierte Salzsäure verschieden widerstandsfähig. Bei partieller Hydrolyse (durch Kochen mit Wasser unter Druck oder durch anhaltendes Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten) werden wasserlösliche Albumosen (Elastosen) erhalten. E. Fischer und E. Abderhalden<sup>5)</sup> erhielten beim Abbau des Elastins ein Dipeptid aus Glykokoll und Leucin.

Elastin ist viel weniger quellbar als Kollagen. Wird Haut mit Essigsäure geschwellt, so treten im histologischen Bild die ungequollenen elastischen Fasern dunkel vor dem wenig sichtbaren gequollenen Kollagen hervor. Ebenso kann man durch Behandlung der Haut mit Pepsin die pepsinbeständigeren elastischen Fasern deutlicher sichtbar machen.

Von besonderen gerbereichemischem Interesse ist das Verhalten des Elastins gegen Trypsin. Wenn man das Corium der Haut einer tryptischen Behandlung unterwirft und von Zeit zu Zeit durch histologische Färbungen die Hautschnitte auf Elastin prüft, so findet man, daß die Elastinfärbung (mit Resorcin-Fuchsinlösung oder mit Orceinlösung) allmählich schwächer wird und nach etwa 24stündiger Einwirkung einer 0,01<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Pankreatinlösung bei 40° C vollständig verschwindet<sup>6)</sup>. Aus diesen Versuchen wurde geschlossen, daß das Elastin durch gründliche tryptische Verdauung vollständig aus dem Corium herausgelöst wird und daß diesem Vorgang ein wesentlicher Anteil an der Beizwirkung zuzuschreiben sei<sup>7)</sup>. Auch aus den bei

<sup>1)</sup> Entnommen dem Kapitel Elastin in St. Rothman u. Fr. Schaaf, Chemie der Haut, S. 222.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **6**, 330 (1882).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Biol. **25**, 368 (1889).

<sup>4)</sup> Amer. Journ. Physiol. **7**, 13 (1902) u. **8**, 13 (1903).

<sup>5)</sup> Ber. **39**, 2315 (1906).

<sup>6)</sup> J. A. Wilson, Ind. Eng. Chem. **12**, 1087 (1920); J. A. Wilson und G. Daub, Ind. Eng. Chem. **13**, 1137 (1921).

<sup>7)</sup> Vgl. 12. Kapitel S. 304.

der Beize in Lösung gehenden Stickstoffmengen, die von G. I. Rosenthal<sup>1)</sup> zu etwa 10% (vom Trockengewicht der Blöße), von J. T. Wood<sup>2)</sup> zu etwa 1% ermittelt wurden, ist auf die elastinlösende Wirkung des Trypsins geschlossen worden. Diese Schlußfolgerung ist aber nicht zwingend, und A. Küntzel<sup>3)</sup> hat für die vorliegenden Beobachtungen eine andere, mehr befriedigende Erklärung gefunden. Danach bestehen die elastischen Fasern aus einer kollagenen Grundsubstanz, in die ein Körper eingelagert ist, welcher der elastischen Faser ihre besonderen Eigenschaften und auch ihre besondere Färbbarkeit verleiht. Bei der Trypsinverdauung wird dieser eingelagerte Körper herausgelöst (seine Entfernung beginnt von der Mitte der Fibrille und begegnet in der Randzone dem größten Widerstand), und es bleibt die kollagene Grundsubstanz der Faser und damit die Faser selbst erhalten. Dadurch erklärt sich die Tatsache, daß das Nackenband des Rindes durch gründliches Beizen nicht in Lösung gebracht wird, und dadurch wird auch die Übereinstimmung der Röntgenspektren von Kollagen und Elastin verständlich. Übrigens hatte schon P. G. Unna<sup>4)</sup> die Meinung ausgesprochen, daß das Muttergewebe der elastischen Fasern aus Kollagen entstanden sei.

### Sonstige Hautproteine.

Außer Kollagen, Elastin und einer geringen Menge von koagulierbaren Proteinen (Albumine, Globuline), die durch Wasser bzw. durch eine 5—10%ige Kochsalzlösung entfernt sind<sup>5)</sup>, gibt es noch einige Proteine im Corium, deren Herkunft und Zusammensetzung noch stark umstritten sind, und denen wegen ihrer zähen, schleimigen, fadenziehenden Beschaffenheit und wegen mancher Ähnlichkeiten mit den Mucinen und Mucoïden der Sammelname „Mucinähnliche Stoffe“ gegeben sei. Aus dieser nur bezüglich einiger Eigenschaften bestehenden Ähnlichkeit mit den Mucinen darf aber nicht auf die Zugehörigkeit zu dieser Proteingruppe geschlossen werden.

### Mucinähnliche Hautproteine.

Vorangeschickt seien die wichtigsten Eigenschaften der Mucine und Mucoïde. Beide gehören zu der Klasse der Glykoproteide (s. S. 90), die durch das Vorhandensein des Glykosaminrestes und durch Fehlen von Phosphor gekennzeichnet ist.

Die Mucine enthalten 13—15% Stickstoff und 1,5—1,8% leicht abspaltbaren Schwefel. Sie werden von Wasser nicht gelöst aber gequellt; in verdünnten Neutralsalzlösungen sind sie nicht oder nur unvollständig löslich, in gesättigten Lösungen von Kochsalz und Natriumsulfat sind sie unlöslich. Von Alkohol, Pepsinsalzsäure und Trypsin werden sie gelöst, von Tannin werden sie nicht gefällt. Durch Erhitzen gerinnen sie nicht. Durch Säuren werden sie gefällt, im Überschuß der Säure sind sie löslich; dies gilt aber nicht für Essigsäure,

<sup>1)</sup> J.A.L.C.A. **11**, 463 (1916). Es wird heute allgemein angenommen, daß es sich hierbei hauptsächlich um elastinfremde Proteine handelt.

<sup>2)</sup> Entkälken und Beizen. (Braunschweig 1914.) S. 38.

<sup>3)</sup> Coll. 1926, 176.

<sup>4)</sup> Biochemie der Haut. (Jena 1913.) S. 60.

<sup>5)</sup> Mc Laughlin u. Theis [J.A.L.C.A. **19**, 428, (1924)], fanden im Corium der Kuhhaut 0,37%, der Ochsenhaut 0,73%, der Kalbshaut 1,87% (% vom Rohhautgewicht) koagulierbare Proteine (Albumine und Globuline).



die auch im Überschuß nicht lösend wirkt. In Alkalien, und zwar schon in sehr verdünnten Lösungen, auch in Kalkwasser, sind die meisten Mucine leicht löslich. Aus ihren alkalischen Lösungen werden sie durch Neutralisation wieder gefällt. Aus dem Gesamtverhalten der Mucine wird auf ihren sauren Charakter geschlossen.

Die Mucoide unterscheiden sich von den Mucinen dadurch, daß sie im Überschuß von Essigsäure löslich sind und durch Kupfersulfat nicht gefällt werden.

#### Die sogenannte Faserzweischensubstanz oder Kittsubstanz (Coriin).

Aus dem einschlägigen Schrifttum geht hervor, daß man weder über die histologische Herkunft dieser Hautproteine, noch über ihre Zusammensetzung zu einer übereinstimmenden Meinung gelangt ist.

Manche Autoren haben die mit halbgesättigtem Kalkwasser aus frischer Haut ausziehbaren und mit Säure fällbaren Stoffe als Kittsubstanz oder Coriin bezeichnet und angenommen, daß es sich hierbei um einen mucinartigen Stoff handelt, der die Fibrillen innerhalb der Fasern und Faserbündel miteinander verklebt. Bei der Gewinnung wurden vielerlei alkalilösliche Stoffe aus der Oberhaut und dem Corium zusammengemischt, und es wurde dieses Gemisch von Protoplasmaproteinen der Schleimschicht, Mastzellen, Fibroblasten usw. als einheitliche Substanz betrachtet. Andere Autoren gingen vom Corium (Blöße) aus und stellten sich die Frage, ob durch fortgesetzte Behandlung mit Kalkwasser ein stetiges Inlösengehen stickstoffhaltiger Stoffe erfolgt oder ob nach einer gewissen Zeit die Haut an kalkwasserlöslichen Proteinen erschöpft ist. Es handelte sich hierbei auch um die Frage, ob die kollagene Faser selbst durch Kalkwasser angegriffen wird oder nicht.

Rollett<sup>1)</sup> beobachtete, daß durch Kalkwasserbehandlung die Fasern, die vorher von einer schleimigen Hülle umgeben waren, hiervon befreit und voneinander getrennt werden. Er schreibt der durch Kalkwasser entfernten Kittsubstanz mucoiden Charakter zu. A. Reimer<sup>2)</sup> ließ Kalkwasser auf geäscherte Blöße einwirken und fand, daß hierbei stetig Proteine in Lösung gehen. Er schloß hieraus, daß die sogenannte Kittsubstanz aus Kollagenabbauprodukten besteht, die sich durch Einwirkung von Kalkwasser auf die kollagene Faser bilden. E. H. van Lier<sup>3)</sup> ging von roher Haut aus; er fand große Mengen von kalkwasserlöslichen Proteinen, deren Stickstoffgehalt 13,4—15,6% betrug, was auf mucinähnliche Stoffe schließen ließ. Van Lier glaubte, durch Anwendung eines Druckes von 250 Atm. alle nichtbindegewebigen Bestandteile aus der Haut herausgepreßt zu haben, ehe er Kalkwasser einwirken ließ. Man wird wohl annehmen dürfen, daß ihm dies nicht gelang, und daß sein vermeintliches „Coriomucoid“ ein Gemisch verschiedener Proteine aus Oberhaut und Corium war. Im Gegensatz zu Reimer fand van Lier, daß die Kalkwasserbehandlung nach einer Woche (bei Rindshaut) bzw. vier Wochen (bei Kalbshaut) erschöpfend auf die löslichen Proteine gewirkt hat und daß dann keine Mucoide mehr in

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften, **30**, 37 (1858).

<sup>2)</sup> Dingler's Polytechn. Journ. **205**, 143 (1872).

<sup>3)</sup> Coll. 1909, 321.

Lösung gehen. G. Abt und E. Stiasny<sup>1)</sup> haben Hautstücke in frischem, geäschertem, entkalktem und gebeiztem Zustande der Einwirkung von Kalkwasser ausgesetzt und nach verschiedenen Zeiten die in Lösung gegangenen Stickstoffmengen bestimmt. Aus den Versuchsergebnissen (s. Tabelle 13) schlossen sie in Übereinstimmung mit Reimer, daß nach 31-tägiger Einwirkung die lösende Wirkung des Kalkwassers unvermindert anhält, was auf einen Angriff auf die kollagene Bindegewebsfaser hinweist.

Tabelle 13.

	Durch Kalkwasser gelöste Hautproteine in Prozenten vom Hautgewicht		
	Nach 8-tägiger Behandlung	Nach weiterer 24-tägiger Behandlung	Nach weiterer 24-tägiger Behandlung
Frische Haut	0,96	0,62	0,42
Geäscherte Blöße	0,32	0,48	0,41
Entkalkte Blöße	0,32	0,45	0,45
Gebeizte Blöße	0,35	0,41	0,36

Körner<sup>2)</sup> vertrat die Meinung, daß eine eigentliche Faserzweischensubstanz völlig fehlt und daß die aus dem Corium durch Kalkwasser herausgelösten Proteine nur durch Abbau des Faserkollagens entstanden sind.

W. Möller<sup>3)</sup> faßte die Faserzweischensubstanz als Hautlympe und Mastzellenkörnern auf, welche beide die Zwischenräume der Hautfasern ausfüllen. Beim Weichen und Äschern wird diese Kittsubstanz entfernt; beim Äschern bildet sich eine neue Kittsubstanz von gleicher Zusammensetzung wie die Faser.

A. Küntzel<sup>4)</sup> wies darauf hin, daß die kalkwasserlöslichen Bestandteile des Coriums aus Zelleiweiß bestehen und daß es sich hierbei um das Protoplasma der Bindegewebszellen und ihrer Ausläufer handelt. Auch anderes Zelleiweiß, wie z. B. das der Mastzellen und etwaige Reste von Epidermiszellen werden im Kalkwasserauszug enthalten sein. Diese Protoplasmaproteine gehören aber nicht zu der Klasse der Mucoide und man ist nicht berechtigt, von einer besonderen Faserzweischensubstanz zu sprechen. Die Fibroblasten dringen mit ihren feinen Fortsätzen auch in die Faser, d. h. zwischen die Fibrillen ein. Werden die Fibroblasten (z. B. durch Kalkwasser) entfernt, so verlieren die Fasern ihre schleimige Klebrigkeit und lassen sich besser voneinander trennen. Ferner werden die Fibrillen gelockert. Aus dem pars papillaris läßt sich etwa zehnmal so viel Eiweiß durch Kalkwasser entfernen, wie aus dem pars reticularis. Dies erklärt sich aus dem größeren Zellengehalt des pars papillaris. Diese Deutung der vorliegenden Beobachtungen vermag wohl am besten zu befriedigen.

Hervorgehoben sei noch das von H. Schade<sup>5)</sup> festgestellte antagonistische Verhalten von bindegewebiger Grundsubstanz (Faserzweischensubstanz) und

<sup>1)</sup> Coll. 1910, 188.

<sup>2)</sup> Jahresbericht der deutschen Gerberschule zu Freiberg 1898/9.

<sup>3)</sup> Coll. 1917, 1.

<sup>4)</sup> Coll. 1924, 212.

<sup>5)</sup> Virchows Archiv **253**, 789 (1924); nach St. Rothman und Fr. Schaaf, Chemie der Haut, S. 282.

kollagener Fasermasse. Dieses Verhalten äußert sich besonders im Quellungsvermögen (mit Wasser, Salzen, Säuren und Alkalien), wie aus Tabelle 14 hervorgeht.

Tabelle 14.  
Quellungsantagonismus von bindegewebiger Grundsubstanz und Kollagen.

	Grundsubstanz	Kollagen
In reinem Wasser	Starke Quellung	Sehr geringe Quellung
Bei steigender Salzkonzentration	Quellungsabnahme	Quellungszunahme
In Säurelösungen	Schwache Quellung	Starke Quellung
In Alkalilösungen	Starke Quellung	Schwächere Quellung

Dieser Antagonismus ist für die lebende Haut wichtig, da stets das eine der beiden Kolloide Wasser abzugeben bzw. aufzunehmen bereit ist, wenn das andere Kolloid Wasser zur Quellung braucht bzw. bei der Entquellung abgibt<sup>1)</sup>.

Die Substanz der Mastzellen unterscheidet sich von Mucinen und Mucoiden durch folgende Eigenschaften<sup>2)</sup>: Sie ist in Wasser nicht quellbar aber etwas löslich, in verdünnten Neutralsalzlösungen vollständig löslich; sie wird von Tannin und den meisten Alkaloidreagenzien gefällt. Mit den Mucoiden gemeinsam hat sie die leichte Löslichkeit in Alkalien und die Fällbarkeit durch verdünnte Mineralsäuren.

Die Proteine des Blutes und der Lymphe gehören zu den Albuminen und Globulinen; sie sind in Wasser und verdünnten Salzlösungen sowie in Alkalien leicht löslich. Sie gehen leicht in Fäulnis über und sind deshalb bei der Konservierung der Rohhaut zu berücksichtigen. Mc Laughlin und Theis haben bei ihren Arbeiten diese Proteine als koagulierbare Proteine besonders bestimmt.

### Die Pigmente der Haut<sup>3)</sup>.

Das Pigment der basalen Stachelschicht ist das wichtigste der Hautpigmente; denn es ist die Ursache der Hautfarbe. Es ist ein aus unverhornten Zellen abgeschiedenes, frei im Gewebe liegendes Protein, das gewöhnlich zu den „Melaninen“ gezählt wird. Zwischen Melaninbildung und Verhornung scheint ein gewisser Zusammenhang zu bestehen, der durch den Tyrosin- und Schwefelgehalt beider Körperklassen in Erscheinung tritt. Das Pigment der Stachelschicht ist von unbekannter Zusammensetzung und hat folgende Eigenschaften: Es wird von 10%iger Salz- oder Schwefelsäure nicht gelöst, von Essigsäure etwas gebleicht, von konzentriertem Ammoniak etwas rötlich gefärbt, von 2%iger Sodalösung nicht angegriffen, von 1/2%iger Kalilauge gelöst.

Daß das Pigment in den Zellen der Stachelschicht entsteht und nicht etwa von außen in diese einwandert, wurde mehrfach bewiesen. So konnte Meirowsky<sup>4)</sup> bei Ausschaltung jeder Zirkulation durch Behandeln der Oberhaut mit der Finsenslampe das Pigment erzeugen. Frische feuchte Hautstückchen werden nach mehr-

<sup>1)</sup> St. Rothman und Fr. Schaaf, Chemie der Haut. S. 282.

<sup>2)</sup> Raudnitz, Archiv f. mikroskop. Anatomie **21**, 228 (1883). Unna, Biochemie der Haut. S. 18.

<sup>3)</sup> P. G. Unna, Biochemie der Haut. S. 26—46.

<sup>4)</sup> Mon.-Hefte prakt. Dermatologie **42**, 541, (1906).

tägigem Lagern im Thermostaten (bei 56° C) schwarz, was ebenfalls auf Neubildung des Pigmentes schließen läßt<sup>1)</sup>. Zur Pigmentbildung ist die Gegenwart von eiweißspaltenden und von oxydierenden Fermenten nötig. Das Vorhandensein von Tyrosin unter den Spaltungsprodukten ist für die Pigmentbildung durch Oxydasen erforderlich. Durch Behandeln von Auszügen aus den Häuten von Mäusen, Ratten, Kaninchen usw. mit Tyrosin bei 37° C entstehen bei Gegenwart von etwas Eisensulfat (als Aktivator) Pigmente von gleicher Farbe wie die der ursprünglichen Hautstücke<sup>2)</sup>. Es gibt aber auch ein Ferment, das nicht aus Tyrosin, wohl aber aus dem damit nahe verwandten 3,4-Dioxyphenylalanin ein dunkles Pigment („Dopamelanin“) bildet, wie dies von B. Bloch<sup>3)</sup> an der „Dopaoydase“ gefunden wurde.

Das Pigment des Haarbalgepithels und das durch Verhornung der pigmenthaltigen Keimzelle des Haares daraus entstehende körnige Haarpigment ist dem Pigment der basalen Stachelschicht im Verhalten ähnlich, für den Gerber aber von untergeordneter Bedeutung.

Die Bindegewebspigmente kommen für die Färbung der Haut nur wenig in Betracht, haben aber für den Gerber ein gewisses Interesse. Sie stammen von dem Hämoglobin der roten Blutkörperchen, das in langsamer Umwandlung zur Bildung von Hämosiderin führt. Während dieser Umwandlung, die offenbar durch Hydrolyse eingeleitet wird, tritt das Hämoglobineisen allmählich aus seiner Verbindung mit Eiweiß heraus und kann durch die Ferrocyankalibläuung nachgewiesen werden. Bei längerem Verweilen des Hämosiderins in der Haut verschwindet die Eisenreaktion wieder, und es entsteht schließlich ein tiefbrauner, melaninähnlicher, eisenfreier Körper, den Unna Melanosiderin nennt, und der das Pigment bildet. Ein solcher oder ähnlicher Vorgang wird nicht nur im lebenden Tiere, sondern auch in der bluterfüllten, abgezogenen Haut stattfinden, wenn diese längere Zeit vor dem Weichen, — etwa in unsachgemäß gesalzenem Zustande — lagert. Von 10%iger Salz- oder Schwefelsäure werden Hämosiderin und Melanosiderin vollkommen gelöst. Konzentriertes Ammoniak, 2%ige Sodalösung und 1/2%ige Kalilauge sind ohne Wirkung.

### Die Fette.

Der Fettgehalt der Haut ist je nach der Tierart, Rasse und Ernährung des Tieres verschieden. In der Haut des Rindes, des Kalbes und der Ziege ist der Fettgehalt zumeist nur gering; beim Schafe aber kann er einen hohen Prozentgehalt (über 30%) des Felles ausmachen. Das Fett ist in der Haut sowohl histologisch wie chemisch in verschiedenen Formen vorhanden. Es findet sich in der Hornschicht, der Stachelschicht und in den zur Oberhaut gehörigen Talgdrüsen; ferner in den Fettzellen des Coriums und des Unterhautzellgewebes, sowie diffus im Corium verteilt.

Das Fett der basalen Hornschicht besteht — nach Unna<sup>4)</sup> — hauptsächlich aus Ölsäure, das der übrigen Hornschicht aus Ölsäure-Cholesterinester. In der Stachelschicht finden sich einzelne Fett-Tröpfchen, die aus dem Protoplasma abgespalten wurden und wahrscheinlich zu den Phosphatiden gehören; denn

<sup>1)</sup> E. Meiröwsky, Zentralblatt allg. Path. u. path. Anat. **20**, 301, (1909).

<sup>2)</sup> Florence M. Durham, Proc. Roy. Soc. **5**, 74 (1904).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **98**, 226 (1917).

<sup>4)</sup> P. G. Unna und J. Schuhmacher, Lebensvorgänge in der Haut des Menschen und der Tiere. Leipzig 1925. S. 63.

sie geben beim Abdunsten des Ätherauszugs einen phosphorsäurehaltigen Rückstand.

Das wichtigste Epidermisfett ist das der Talgdrüsen. Es besteht hauptsächlich aus Wachsen (Fettsäureestern einwertiger Alkohole), und zwar aus Fettsäureestern des Cetylalkohols  $C_{16}H_{33}OH$ , Oktodecylalkohols  $C_{18}H_{37}O$ , Eikosylalkohols  $C_{20}H_{41}OH$  und Cerylalkohols  $C_{26}H_{53}OH$ , sowie—ingeringem Maße—aus Cholesterin und Cholesterinestern<sup>1)</sup>. Cholesterinreicher sind die Fette an den äußersten Schichten der Oberhaut und der Haare; man kann sagen, daß alle höheren Tiere mehr oder weniger von Cholesterinestern eingehüllt sind, und daß diese Fette, ähnlich den Wachsorten bei den Pflanzen, als Schutzfette dienen. Goldstein<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß dieser Schutz nicht nur gegen chemische Agenzien, sondern auch gegen Enzyme wirksam ist; denn Nährgelatine, welche mit Lanolin bedeckt ist, hält sich unverändert, während eine Triglyzeridschicht diesen Schutz nicht gewährt. Der Schutz dieser natürlichen Fette wirkt auch gegen zu starke Benetzung mit Wasser, gegen übermäßiges Austrocknen und gegen Temperaturschwankungen.

Die Hautfette sämtlicher Säugetiere haben hohe Säurezahl und sind reich an Unverseifbarem<sup>3)</sup>.

Die Fettzellen im Corium und Unterhautzellgewebe enthalten vorwiegend, wenn nicht ausschließlich, Triglyceride. Deren Anteil an Ölsäure schwankt, je nach den klimatischen Verhältnissen, der Körperstelle des Tieres und seiner Lebensart. In kälteren Gegenden und an Körperstellen, die von dem warmen Körperinnern weiter entfernt sind, ist das Fett ölsäurereicher; bei frei lebenden Tieren ist es ölsäurärmer und stearinsäurereicher als bei den Haustieren. Das Fett der fleischfressenden Tiere ist reich an Palmitin und salbenartig. Das Fett der Wiederkäuer und Nagetiere ist reicher an Stearin und mehr talgartig. In hohem Maße ist die Konsistenz des Fettes von der Ernährung abhängig. Ausgedehnte Fütterungsversuche haben gezeigt, daß durch die Art des im Futter dargebotenen Fettes die Menge und Art des Fettes in der Haut, in der Milch und im Körper des Tieres beeinflußt werden. Durch künstliche Fütterung, besonders durch die Fütterung der Schafe mit Ölkuchen und Rückständen der Spirituserzeugung wird die Bildung unliebsamer Fettmengen in der Haut verursacht und gleichzeitig eine Lockerung des Hautgewebes hervorgerufen<sup>4)</sup>.

Das kollagene Bindegewebe und das elastische Gewebe sind bei den meisten Tierhäuten cholesterinfrei. Die Triglyceridfette sind im Kalkäscher der Verseifung zugänglich; die Cholesterinester sind gegen Alkali viel beständiger. Eine hydrolysierende Wirkung der Fette wird auch in den Beizen hervorgerufen, denn diese enthalten fettspaltende Enzyme; außerdem bewirken die Beizen eine Hydrolyse der Membranen der Fettzellen, so daß das Fett leichter entfernbar gemacht wird.

Oggleich sämtliche genannten Fette in geeigneten organischen Lösungsmitteln (Petroläther, Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform) löslich sind, gelingt es doch nicht, aus der Haut alles Fett durch Extraktion zu entfernen.

<sup>1)</sup> St. Rothman und Fr. Schaaf, *Chemie der Haut*. S. 232.

<sup>2)</sup> Siehe W. Glikow, *Bioch. Ztschr.* **7**, 371 (1908).

<sup>3)</sup> St. Rothman und Fr. Schaaf, *Chemie der Haut*. S. 234.

<sup>4)</sup> A. Seymour-Jones, *Coll.* 1909, 29.

Ein bestimmter Anteil kann erst nach Zerstörung der Haut durch Kochen mit alkoholischem Alkali erfaßt werden, indem man die angesäuerte Masse mit dem Lösungsmittel ausschüttelt. Diese Erscheinung, welche die physiologischen Chemiker auch bei anderen tierischen Geweben kennen lernten, wird vielfach durch eine Art chemischer Verbindung zwischen Fett und Protein erklärt<sup>1)</sup>. Daß es nicht die Membranen der Fettzellen sind, welche die Extraktion des Fettes verhindern, zeigten Bogdanow und Domeyer<sup>2)</sup>, welche getrocknete und fein gemahlene Gewebe mit organischen Lösungsmitteln behandelten, ohne das gesamte Fett in Lösung zu bringen. Statt Alkali können auch Enzyme (z. B. Pepsin) zum Freimachen des Fettes verwendet werden. Von Liebreich<sup>3)</sup> wird angenommen, daß Keratinsubstanzen Cholesterin und Kieselsäure in esterartiger Verbindung enthalten. Die Menge der nicht direkt ausziehbaren Fette wurde von Fahrion<sup>4)</sup> bestimmt, der diese Fette „maskierte Fette“ nennt. Fahrion fand im Corium (Hautpulver) etwa 0,4 % solcher maskierter Fette.

In jüngster Zeit haben Mc Laughlin und Theis<sup>5)</sup> die Fette der Rindshaut eingehender studiert; sie extrahierten den durch Spalten vom pars papillaris und vom Unterhautzellgewebe befreiten pars reticularis erschöpfend mit Azeton, absolutem Alkohol und Äther und fanden bei fortgesetzter Extraktion mit essigsäurehaltigen Lösungsmitteln weitere Fettmengen. Bei einem Gehalte von 10 % Essigsäure entzogen Azeton und Alkohol der Haut dreimal soviel Fett wie ohne Säurezusatz. Dies spricht ebenfalls für eine Art Bindung zwischen Fett und Hautproteinen. Die von Mc Laughlin und Theis gefundenen Fettmengen betragen (in Prozenten vom wasserhaltigen Corium) bei Kuhhaut 0,13 %, bei Ochsenhaut 0,76 % und bei Kalbshaut 0,45 %. Ochsenhautcorium ist also wesentlich fettreicher als Kuh- und Kalbshautcorium. Die Außenschichten des Coriums erwiesen sich als fettreicher als die Mittelschicht, wie aus Tabelle 15 hervorgeht.

Tabelle 15.  
Corium einer jungen Ochsenhaut.

	Anteil der Schicht am Gesamtcorium in %	% Fett
Obere Schicht	27,4	1,94
Mittlere Schicht	47,6	0,275
Untere Schicht	25,0	1,025

Durch die post mortem Vorgänge wachsen die mit Azeton ausziehbaren Fettmengen bei Rindshäuten während der ersten 24 Stunden um ca 13 %, dann bleiben sie konstant; sie ändern aber ihren Charakter, indem ihr Gehalt an Oxyfettsäuren zunimmt. Es handelt sich bei der Zunahme von extrahier-

<sup>1)</sup> J. Nerking, Arch. f. Physiol., 1901, 330.

<sup>2)</sup> Bogdanow und Domeyer, siehe J. Nerking l. c.

<sup>3)</sup> Virchows Archiv **121**, 183; nach S. Fränkel, Deskriptive Biochemie. (Wiesbaden 1907.) S. 526.

<sup>4)</sup> Coll. 1910, 16.

<sup>5)</sup> J.A.L.C.A. **19**, 428 (1924); **20**, 234 (1925); **21**, 551 (1926); **23**, 4 (1928); siehe auch Coll. 1924, 476; 1925, 433; 1927, 166; 1928, 318.

barem Fett um bakterielle Ursachen. Wird die Haut in konzentrierte Kochsalzlösung gebracht, so werden diese Vorgänge gehemmt. Beim Weichen in Wasser gehen Fettanteile in Lösung; diese nehmen mit zunehmender Temperatur zu, werden aber bei Temperatursteigerung über  $44^{\circ}\text{C}$  stark vermindert (Bakterienhemmung). Die ins Weichwasser gelangenden Fettanteile sind Triglyceride niederer Fettsäuren (mit hoher Verseifungszahl); die Verseifungszahl des zurückbleibenden Fettes erscheint erniedrigt.

Das aus der Haut extrahierte Fett ist nicht ein einfaches Neutralfett, sondern ein Lipoid, das sich aus 2% Phosphatiden, 24% festem und 74% flüssigem Neutralfett aufbaut; sein Gehalt an ungesättigten Fettsäuren ist relativ gering.

Die Analyse des extrahierten Fettes lieferte folgende Werte:

Verseifungszahl	155,5—162,3
Jodzahl	41,3
Unverseifbares	21,9%
Fettsäuren	68,9%
Verseifungszahl der Fettsäuren	139,5%
Mittleres Molekulargewicht d. Fettsäuren	290,0
Lecithin (berechnet aus $\text{P}_2\text{O}_5$ )	4,55%
Cholesterin	4,8—13,2%

### Wasser.

Der Feuchtigkeitsgehalt der frisch abgezogenen Haut ist sehr beträchtlich (zumeist 50—70%); er schwankt je nach der Art und dem Alter des Tieres und dem Fettgehalt der Haut. Die Felle junger Tiere sind im allgemeinen wasserreicher als die der erwachsenen; mit zunehmendem Fettgehalt sinkt die Feuchtigkeitsmenge.

Von den Hautschichten ist das Corium weitaus am wasserreichsten, denn das kollagene Bindegewebe befindet sich in der frischen Haut im Zustande einer leichten Quellung. Am wasserärmsten ist die Hornschicht. Beim Unterhautzellgewebe hängt die Feuchtigkeit in hohem Maße vom Fettgehalt ab. Der Wassergehalt nimmt mit zunehmendem Fettgehalt ab und sinkt bis unter 10%, bei Schweinhäuten bis auf 2—3%.

Mc. Laughlin und Theis<sup>1)</sup> fanden in frischer Kuhhaut (vier Stunden nach der Schlachtung) ca. 63%  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei die Unterschiede im Wassergehalt von Ochsenhaut, Kuhhaut und Kalbshaut nur gering waren. Spaltet man das Corium in drei Schichten, so zwar, daß die obere Schicht 20%, die mittlere 50% und die unterste Schicht 30% des Coriums betragen, so zeigen sich folgende Wassergehalte:

Obere Schicht	74,4%
Mittlere Schicht	61,0%
Untere Schicht	29,8%

Während der Vorgänge in der Wasserwerkstätte und während der Gerbung ändert sich der Wassergehalt der Haut (bzw. Blöße) innerhalb weiter Grenzen; es ist nicht ohne Interesse, alle diese Vorgänge vom Standpunkt der Wasseraufnahme oder Wasserabgabe zu betrachten.

<sup>1)</sup> J.A.L.C.A. 19, 428 (1924).

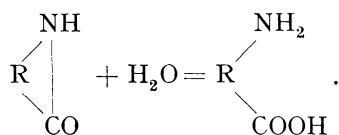
## 6. Kapitel.

## Gelatine.

Im Anschlusse an die chemischen Bestandteile der Haut soll nun deren wichtigstes Umwandlungsprodukt nämlich die Gelatine (Glutin, Leim) besprochen werden. Die Eigenschaften der Gelatine sind nicht nur wegen der großen technischen Bedeutung dieses Stoffes, sondern — gerbereichemisch betrachtet — ganz besonders deshalb so interessant und wichtig, weil die Gelatine nicht nur als Gallerte, sondern auch als kolloide Lösung einer eingehenden Untersuchung zugänglich ist, und weil man aus dem Verhalten der Gelatine weitgehend auf das Verhalten des nur im festen, strukturierten Zustande existierenden Kollagens schließen kann. Es ist deshalb eine eingehende Kenntnis der Gelatine für das Verständnis der tierischen Haut unentbehrlich.

## Der Verleimungsvorgang.

Wie aus den Ausführungen über Kollagen zu entnehmen war, kann man die Verleimung des Kollagens, d. h. die Bildung von Glutin aus Kollagen, als eine begrenzte Peptisierung auffassen, also als einen Vorgang, bei dem es sich nur um Lösung von Nebervalenzbindungen und nicht um Aufspaltung von Hauptvalenzbindungen (Hydrolyse) handelt<sup>1)</sup>. Dies ist aber nicht die einzige und auch nicht die vorherrschende Anschauung über den Vorgang der Verleimung. F. Hofmeister<sup>2)</sup> war der Ansicht, daß Glutin aus Kollagen durch Wasseraufnahme entstehe; er beobachtete eine Gewichtszunahme von  $\frac{3}{4}\%$  und stellte zur Veranschaulichung des Verleimungsvorganges folgende Gleichung auf:  $C_{102}H_{149}N_{31}O_{38} + H_2O = C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}$ . Demnach sollte das Kollagen ein inneres Anhydrid der Gelatine sein und letztere sollte durch hydrolytische Aufspaltung einer inneren Bindung (z. B. einer Peptidbindung) entstehen, etwa nach der Gleichung:



H. R. Procter<sup>3)</sup> vertritt eine ähnliche Auffassung wie Hofmeister, denn er leitet aus dem von J. A. Wilson für Gelatine angenommenen Äquivalentgewicht (768) für Kollagen das Molekulargewicht  $(750)_n$  ab, wobei er ebenfalls annimmt, daß Gelatine und Kollagen sich nur durch  $1 \text{ H}_2\text{O}$  unterscheiden  $(750 = 768 - 18)^4)$ .

<sup>1)</sup> Siehe besonders O. Gerngroß und A. Hloch, Dissertation A. Hloch, Charlottenburg.

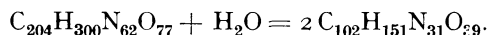
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **2**, 299 (1878/79).

<sup>3)</sup> Principles of Leather Manufacture. 2. Aufl. S. 123.

<sup>4)</sup> Diese Zahlen sollen nur die Procter'sche Auffassung des Verhältnisses zwischen Kollagen und Gelatine anschaulich machen. An einer späteren Stelle (s. S. 142 u. 145) wird über die Zahlen selbst noch zu sprechen sein.



Eine andere, und heute wohl die verbreitetste Ansicht sieht in der Gelatinebildung eine hydrolytische Spaltung des Kollagens in zwei gleiche Spaltstücke. Unter Zugrundelegung der Hofmeister'schen Formel für Glutin (die aus Analysenzahlen errechnet und heute als wertlos zu bezeichnen ist) würde der Vorgang durch folgende Gleichung auszudrücken sein:



Daß die Gelatine ein — durch Hydrolyse oder Peptisierung entstandenes — Abbauprodukt des Kollagens darstellt, wird nicht nur durch ihre Bildungsbedingungen, sondern auch durch ihre Eigenschaften (im Vergleich zu denen des Kollagens) wahrscheinlich gemacht. Überraschenderweise gelangte W. Ssadi-koff gerade zu der entgegengesetzten Schlußfolgerung. Ssadi-koff geht davon aus, daß Glutin sich aus manchen Kollagenen nur schwer (Kochen im Autoklaven) bildet, daß das gebildete Glutin mit Ninhydrin nicht reagiert (also noch ein zyklischer Körper ist) und daß es — zum Unterschiede vom Kollagen — keine Kristallinterferenzen im Röntgenspektrum zeigt<sup>1)</sup>. Ssadi-koff schließt hieraus — ohne Berechtigung —, daß das Glutin ein Kondensationsprodukt des Kollagens ist, daß also das Kollagen einfacher gebaut ist als das Glutin.

Für die in dem vorliegenden Buche bevorzugte Auffassung, wonach die Umwandlung von Kollagen in Glutin als Peptisierung (Desaggregation), also als Abbau ohne Spaltung von Hauptvalenzen aufzufassen sei<sup>2)</sup>, bringt O. Gerngroß<sup>3)</sup> folgende Stützen:

1. Die Beobachtung der Salzsäureaufnahme aus Salzsäure-Kochsalzlösungen<sup>4)</sup> zeigt weitgehende Übereinstimmung für Hautpulver und Fasergelatine. (Unter Fasergelatine versteht man eine durch Einspritzen von Gelatinelösung in Alkohol erhaltene, faserkollagenähnliche Gelatine.)

2. Formolgerbtes Hautpulver und formolgerbte Fasergelatine nehmen aus Schwefelsäure-Natriumsulfatlösungen gleiche Säuremengen auf.

Wenn bei der Glutinbildung aus Kollagen durch Hydrolyse neue Amino- und Carboxylgruppen entstanden wären, so sollte die Säureaufnahme (siehe 1.) erhöht und die durch Formolbehandlung bewirkte Aziditätserhöhung gesteigert erscheinen (verringerte Säureaufnahme in 2.). Die Versuchsergebnisse sprechen gegen hydrolytische Bildung von Amino- und Carboxylgruppen.

3. Durch längeres Erhitzen einer Gelatinelösung werden viele physikalische Eigenschaften, nicht aber das Salzsäurebindungsvermögen der Gelatine geändert<sup>5)</sup>.

4. Manche Einwirkungen, die einen mäßigen Abbau des Glutins bewirken, verursachen starke Änderungen der Gallertfestigkeit, des Schmelzpunktes, der Viskosität und Klebkraft der Gelatine, aber nur geringe Vermehrung ihres

<sup>1)</sup> Diese röntgenspektroskopische Beobachtung bezieht sich auf ungedehnte Gelatine; Versuche mit gedehnter Gelatine wurden erst später vorgenommen.

<sup>2)</sup> E. Stiasny, Coll. 1920, 255; Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, II, 456 (1920); Science **57**, 483 (1923).

<sup>3)</sup> O. Gerngroß und A. Hloch, Dissertation A. Hloch, Charlottenburg.

<sup>4)</sup> Kochsalzzusatz erfolgte zur Verhinderung der Säurequellung.

<sup>5)</sup> R. Wintgen und H. Vogel, Koll.-Zeitschr. **30**, 45, (1922).

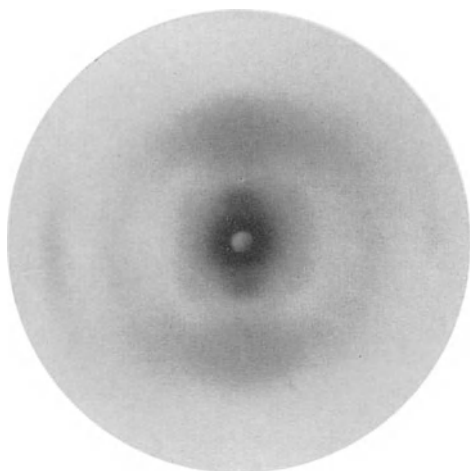


Abb. 34 a.  
Röntgenspektrum ca. 300 Proz.  
gedehnter Gelatine.

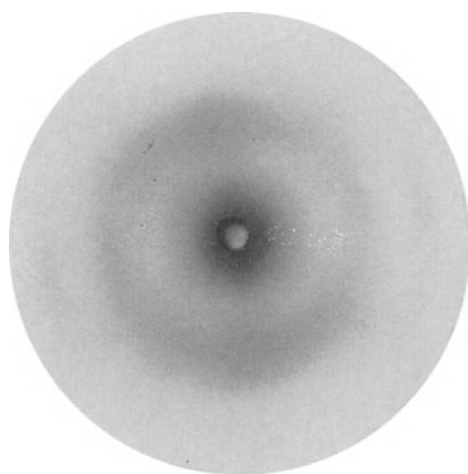


Abb. 34 b.  
Röntgenspektrum von Faserkollagen  
(Achillessehne, Rind).

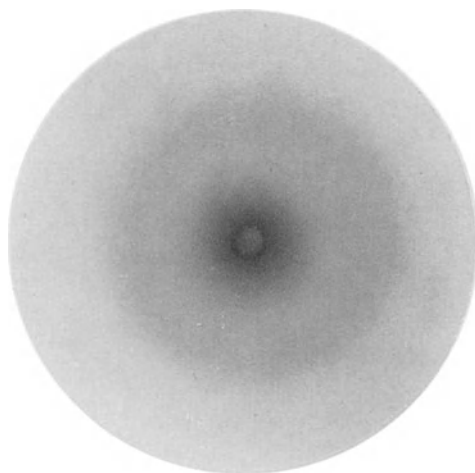


Abb. 34 c.  
Röntgenspektrum ungedehnter Gelatine.

formoltitrierbaren Stickstoffes<sup>1)</sup>; man wird in diesen Fällen auf überwiegende Peptisierung neben geringer Hydrolyse schließen dürfen.

Auch die folgenden Beobachtungen sprechen für eine weitgehende konstitutionelle Übereinstimmung von Kollagen und Gelatine:

Das Röntgenspektrum gedehnter Gelatine stimmt mit dem von Kollagen überein (siehe unten).

Gelatine und Kollagen haben den gleichen isoelektrischen Punkt<sup>2)</sup>.

Gestreckte Gelatinestreifen zeigen beim Einbringen in heißes Wasser ähnliche Schrumpfungerscheinungen, wie Faserkollagen (Mäuseschwanzsehnen).

Die in gespanntem Zustande formolgegerbte Gelatine zeigt insofern übereinstimmendes Verhalten mit formolgegerbtem Faserkollagen, als beide in heißem Wasser eine Verkürzung, bei darauffolgendem Einlegen in kaltes Wasser eine Ausdehnung erfahren<sup>3)</sup>. Die prozentualen Längenänderungen sind bei Gelatine und Kollagen allerdings verschieden.

Die Ähnlichkeit zwischen Kollagen und Gelatine wird besonders deutlich in den Röntgenspektren von gedehnter Gelatine und Kollagen. Kollagen gibt ein Faserdiagramm mit typischen Kristallinterferenzen<sup>4)</sup>; gewöhnliche Gelatine läßt zwei Bestandteile erkennen, von denen der eine geordnet (Kristallite), der andere ungeordnet (amorph) erscheint<sup>5)</sup>. Gelatine, die um ca. 100% gedehnt wurde, gibt dasselbe charakteristische Röntgenspektrum wie Kollagen<sup>6)</sup> (siehe Abb. 34); bei Dehnungen über 500% ist das Gelatinespektrum sogar noch schärfer als das des Sehnenkollagens<sup>7)</sup>. Das Auftreten des Röntgenspektrums in gedehnter Gelatine wird durch eine Orientierung der Gelatinemizellen verursacht. M. Bergmann und B. Jacobi<sup>8)</sup> haben gezeigt, daß diese Orientierung auch eine Erhöhung der Festigkeit (in der Zugrichtung) der Gelatine zur Folge hat.

Wenn gedehnte Gelatinestreifen getrocknet und dann durch Schlag zerkümmert werden, so entstehen faserförmige (asbestartige) „Strähnen“<sup>9)</sup>.

Aus den röntgenspektroskopischen Befunden wurde geschlossen<sup>10)</sup>, daß in der Faserrichtung von Kollagen und gedehnter Gelatine Hauptvalenzen und quer dazu zwischenmolekulare Kräfte vorliegen. Dies steht in Einklang mit der wiederholt dargelegten Annahme von Polypeptidketten, die durch Nebenvalenzen

<sup>1)</sup> O. Gerngroß und H. A. Brecht, Coll. 1923, 262; s. a. J. N. Northrop, Journ. gen. Physiol. **12**, 529 (1929).

<sup>2)</sup> O. Gerngroß und St. Bach, Coll. 1923, 377; 1924, 3. L. Meunier und P. Chambard, J.I.S.L.T.C. **9**, 200 (1928).

<sup>3)</sup> O. Gerngroß und A. Hloch, l. c.

<sup>4)</sup> R. O. Herzog und W. Janke, Ber, **53**, 2162 (1920).

<sup>5)</sup> O. Gerngroß, K. Herrmann und W. Abitz, Bioch. Zeitschr. **228**, 415 (1930).

<sup>6)</sup> J. R. Katz und O. Gerngroß, Naturwissenschaften **13**, 900 (1925); O. Gerngroß und J. R. Katz, Koll.-Zeitschr. **39**, 182 (1926).

<sup>7)</sup> O. Gerngroß in R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie (Dresden 1927), 906.

<sup>8)</sup> Coll. 1929, 136.

<sup>9)</sup> O. Gerngroß und J. R. Katz, loc. cit.

<sup>10)</sup> K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930), S. 225.

miteinander verbunden sind; es läßt aber auch die Annahme von „Hauptvalenzverhältnissen“ zu<sup>1)</sup>.

Durch diese gittermäßigen Bindungen kommt die Kristallinität der Mizelle zustande. Da die einzelnen Peptidketten ungleich sind, so ergibt sich eine Gitterstörung der kristallinen Interferenz, die sich als Verbreiterung einzelner Ringe äußert. Der amorph erscheinende Anteil wird entweder als eine Art „Kittsubstanz“<sup>2)</sup> angesehen, in die der kristalline Bestandteil eingebettet ist, oder dadurch erklärt, daß die Polypeptidketten an den Enden nur mangelhaft bzw. gar nicht mehr verbunden sind, sondern fransenartig angeordnet erscheinen. Dies wird durch die starken Kraftfelder der gleichsinnig geladenen polaren  $\text{NH}_2$ - (bzw.  $\text{COOH}$ -)Gruppen verständlich, die sich gegenseitig abstoßen<sup>3)</sup>.

Die Änderung, welche das Röntgenbild durch Quellung der Gelatine erfährt, deutet darauf hin, daß das aufgenommene Wasser sich zwischen die Polypeptidketten drängt und den Zusammenhang derselben lockert.

Durch die Dehnung der Gelatine erfolgt eine Orientierung ursprünglich ungeordneter Bestandteile und damit ein Deutlicherwerden des Röntgendiagrammes, das nun mit dem des Kollagens übereinstimmt. Im Kollagen ist die Orientierung durch das natürliche Wachstum der Bindegewebsfaser bedingt.

So, wie man Kollagen verschiedener Herkunft, Zusammensetzung und Eigenschaften unterscheidet, so gibt es auch verschiedene Glutine, die sich durch die Verschiedenheit des als Ausgangsstoff dienenden Kollagens und durch den verschiedenen Peptisierungsgrad bei der Verleimung unterscheiden. Dazu kommt bei den Gelatine- und Leimsorten noch das ständige Vorhandensein von Verunreinigungen, sei es durch nichtkollagene Begleitstoffe des zur Verleimung verwendeten Kollagens, sei es durch Fremdstoffe, die von der Glutinbereitung herkommen (Reste von Äscherstoffen, Entkalkungsprodukten u. dgl.), sei es durch Gelatosen, die einer zu weit gegangenen Peptisierung ihre Entstehung verdanken. Man wird auch damit rechnen müssen, daß das bei der Gelatinierung von Kollagen entstehende Produkt kein einheitlicher Stoff ist, sondern ein Gemisch von Stoffen ähnlicher Art vorstellt, die sich durch geringe Unterschiede im Peptisierungsgrade von einander unterscheiden.

Das Bild, das man sich von einem kleinsten Glutinteilchen machen soll, ist nicht das eines Moleküls mit festgelegter Anordnung der Atome, sondern das eines Aggregates von Peptonen bzw. Peptonkomplexen, wobei die einzelnen Peptone nicht identisch zu sein brauchen, also nicht jedes Pepton notwendigerweise alle, im Glutin befindlichen Aminosäuren enthalten muß, so daß also verschiedene Glutine kleine Unterschiede in der Zusammensetzung einzelner Peptone aufweisen können. Der Gesamtcharakter der Peptone und ihres Zusammenhaltes muß aber der gleiche, nämlich der für Glutine wesentliche sein. Diese Vorstellung und die Annahme von Wassermolekülen, die an jedes Pepton gebunden sind, erweisen sich als nützlich bei der vergleichenden Beurteilung verschiedener Glutinsorten, bei der Unterscheidung von Peptisierung und Hydrolyse und bei der kritischen Betrachtung der zur Bestimmung der „Molekülgröße“ verwendeten Methoden.

<sup>1)</sup> K. H. Meyer und H. Mark, loc. cit.

<sup>2)</sup> R. O. Herzog, Zeitschr. f. angew. Chem. **39**, 300, 1926.

<sup>3)</sup> W. Abitz, O. Gerngroß, K. Herrmann, Naturwissenschaften **14**, 754, 1930.

### Eigenschaften der Glutine.

Die Glutine bilden durchscheinende, am Licht gelblich werdende, harte, spröde Massen; ihr spezifisches Gewicht wird mit 1,33<sup>1)</sup>, 1,35<sup>2)</sup> und 1,41<sup>3)</sup> angegeben. Sie quellen in kaltem Wasser und bilden mit warmem Wasser hochkolloide Lösungen. Warme, nicht allzu verdünnte Glutinlösungen erstarren beim Abkühlen zu einer Gallerte. Reine Glutinlösungen zeigen diese Eigenschaft noch in 1/4%igen Lösungen. Gegenwart von Gelatosen und quellenden Neutralsalzen hemmen die Gallertbildung und lassen die Konzentrationsgrenze der erstarrenden Lösungen hinaufrücken. Auch die Temperatur der Gallertbildung (Erstarrungstemperatur) hängt von der Reinheit sowie von der Konzentration der Glutinlösung ab.

In bezug auf viele Reaktionen zeigen die Glutine ein von anderen Proteinen abweichendes Verhalten. So geben weder Säuren, noch die meisten Schwermetallsalze Fällungen; die Schwefelbleireaktion und die Reaktionen von Adamkiewicz-Hopkin und von Liebermann fallen negativ, die Xanthoprotein- und die Millon'sche Reaktion nur sehr schwach aus; Hitzegerinnung findet nicht statt. Die Biuretreaktion ist aber deutlich und wird durch Anwesenheit von Gelatosen noch verstärkt. Fällend wirken Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid (bei Gegenwart von Salzsäure) und — vor allem — pflanzliche Gerbstoffe. Fällend wirken ferner Platinchlorid, Goldchlorid und Zinnchlorür (letztere Fällung löst sich beim Erwärmen und kehrt beim Erkalten wieder), weiterhin Mercurinitrat, basisches Bleiazetat und Quecksilberchlorid (letzteres nur in salzsaurer, nicht aber in essigsaurer Lösung). Chromsalze wirken nur bei hohem Basizitätsgrad und entsprechend ausgeprägtem Kolloidcharakter fällend. Ammonsulfat und Natriumsulfat fallen vor der Gansättigung; dasselbe gilt für Kochsalz, aber nur in saurer Lösung. Dies ist zu beachten, wenn man in saurer Lösung mit kochsalzhaltiger Gelatine-Lösung auf pflanzlichen Gerbstoff prüft. Um Irrtümer zu vermeiden, empfiehlt es sich in solchen Fällen, Wasser zuzusetzen, um zu sehen, ob der Niederschlag bestehen bleibt; löst er sich bei Wasserzusatz, so handelte es sich um eine Gelatine-Säure-Kochsalz-Fällung.

Die Alkalisalze verschiedener Säuren üben eine bedeutsame Wirkung auf die Löslichkeit der Gelatine, ihre Schmelz- und Erstarrungstemperatur, Erstarrungsgeschwindigkeit, Gallertfestigkeit und Viskosität der Lösungen aus. Sie folgen dabei den Gesetzmäßigkeiten der Hofmeister'schen Reihe, so zwar, daß Rhodanate und Jodide am stärksten lösungsfördernd (in 15%iger KJ-Lösung löst sich Glutin in der Kälte), schmelzpunkterniedrigend, erstarrungsverzögernd usw. einwirken, während Sulfate die geringste bzw. die entgegengesetzte Wirkung ausüben. Bei Rhodanaten konnte gezeigt werden, daß ihre Wirkung eine dispersitätserhöhende ist, denn rhodanathaltige Gelatinelösungen zeigen bei der Dialyse und der Ultrafiltration ein stärkeres Membrandurchdringungs-

<sup>1)</sup> J. Eggert und J. Reitstötter, Zeitschr. f. physik. Chemie. **123**, 364 (1926); gefunden wurden nach der Schwebemethode in Bromoform-Toluolgemischen bei 20° C spezif. Gewichte von 1,328—1,343.

<sup>2)</sup> Jos. Frank, Kolloidchem. Beihefte 4, 195 (1913).

<sup>3)</sup> Lüdeking, Wiedemanns Ann. **35**, 552 (1888).

vermögen als rhodanatfreie Lösungen; Zusatz von Sulfat bewirkt Dispersitätserniedrigung<sup>1)</sup>.

Daß auch sehr geringe Salzmengen starken Einfluß auf manche physikalische Eigenschaften der Gelatine ausüben, ist durch Arbeiten über Gelatine für photographische Zwecke bekannt geworden und hat die Bedeutung des Aschengehaltes der Gelatine erwiesen. So zeigten Sheppard und Sweet<sup>2)</sup>, daß Zusatz von Spuren von Aluminiumsalzen (0,01%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bezogen auf trockene Gelatine) zu aschenfreier Gelatine den  $p_{\text{H}}$ -Wert des Gallertfestigkeitsmaximums ( $p_{\text{H}}=8$ ) verschiebt und ein zweites Maximum bei  $p_{\text{H}}=5$  schafft. C. R. Smith<sup>3)</sup> fand, daß 1%ige Lösungen aschenfreier Gelatine beim Stehen bald trübe werden (ein Aschengehalt verhindert das Trübwerden) und daß 0,5%ige Lösungen aschenfreier Gelatine beim Stehen quantitativ ausflocken; die Abscheidung besteht aus gequollenen Gallertteilchen. C. R. Smith fand ferner, daß Sole aschenfreier Gelatine durch Alkohol gefällt werden und daß diese Fällung durch Spuren von Säure oder Alkali verhindert wird. Solche stark alkoholhaltige Lösungen sind elektrolytempfindlich, verhalten sich also wie lyophobe Kolloide, während gewöhnliche Gelatinelösung ausgesprochen lyophil ist.

Diese Beispiele sollen den großen Einfluß eines Elektrolytgehaltes der Gelatine auf ihre Eigenschaften zeigen. Die Methoden zur Herstellung elektrolyt-freier Gelatine verdienen daher Interesse:

J. Löb<sup>4)</sup> behandelte Gelatinepulver bei 10<sup>0</sup> C wiederholt je eine halbe Stunde mit n/128 Essigsäure, wusch dann mehrfach mit kaltem (5<sup>0</sup> C) Wasser, saugte über Leinwand ab und schmolz dann die Gelatine, deren Aschengehalt 0,1% betrug.

Atkin und Thompson<sup>5)</sup> behandeln käufliche Gelatine mit verdünnter Salzsäure ( $p_{\text{H}}=2,7-3,0$ ) und bringen den  $p_{\text{H}}$ -Wert der Gelatine durch aufeinander folgende Ammoniakbäder auf 4,7; sie waschen dann mit destilliertem Wasser und trocknen auf verzinnnten Drahtgittern. Die auf diese Weise erhaltene Gelatine hat einen Aschengehalt von 0,02%.

Folgende bequeme Arbeitsweise<sup>6)</sup> hat sich bewährt: Handelsgelatine (in dünnen Blättern mit ca. 2% Asche) wird in Stücke (5 × 12 cm) zerschnitten und bei Zimmertemperatur mit einem Gemisch gleicher Teile n/10 Essigsäure und n/10 Natriumazetat so oft gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine  $p_{\text{H}}$ -Änderung erfährt; dann wird 8—10 mal je halbstündig mit kaltem, destilliertem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit frei von Azetationen ist. Alle Lösungen sollen mit Chloroform gesättigt sein und das Trocknen der Gelatine in chloroformhaltiger Atmosphäre erfolgen. Bei drei Darstellungen wurden Aschengehalte von 0,027%, 0,015% und 0,020% erhalten; die  $p_{\text{H}}$ -Werte schwankten, je nach Güte des Ausgangsproduktes, zwischen 4,7 und 5,1.

Eine andere empfehlenswerte Methode ist die von L. Meunier und P. Chambard für die Reinigung von Kollagen beschriebene (siehe S. 101).

<sup>1)</sup> E. Stiasny, S. R. Das Gupta und P. Tresser, Coll. 1925, 23.

<sup>2)</sup> Science **46**, 28 (1922); nach Jerome Alexander, Glue and Gelatin, 55.

<sup>3)</sup> J.A.L.C.A. **17**, 508 (1922).

<sup>4)</sup> J. Löb, Die Eiweißkörper. Berlin 1924, S. 39.

<sup>5)</sup> J.A.L.C.A. **19**, 529 (1924).

<sup>6)</sup> E. Stiasny, S. R. Das Gupta und P. Tresser, Coll. 1925, 30.

Sheppard, Elliot und Benedict<sup>1)</sup> bringen den Aschengehalt einer 5%igen Gelatinelösung durch 3—4 wöchige Elektrodialyse auf 0,1% und durch weitere Behandlung mit Azeton auf 0,01%.

Auch das Verfahren der elektroosmotischen Reinigung ist mit Erfolg verwendet worden<sup>2)</sup>.

C. R. Smith (l. c.) geht von Gelatine höchster Gallertfestigkeit aus und behandelt die gemahlene Gelatine kalt (0—10° C) auf einem Filter mit einer Lösung von 100 g NaCl + 5 ccm konzentrierter HCl pro Liter bis zur Kalkfreiheit der Waschflüssigkeit; dann wird mit 1%iger Kochsalzlösung, später mit immer verdünnteren Kochsalzlösungen, dann mit destilliertem Wasser und schließlich mit Leitfähigkeitswasser kalt gewaschen, mit 90%igem Alkohol kalt entwässert und getrocknet. Smith<sup>3)</sup> beurteilt die Reinheit einer Gelatinesorte nach dem Grade der Mutarotation. Unter Mutarotation wird das Verhältnis:  $\frac{\text{optische Drehung bei } 15^{\circ} \text{ C}}{\text{optische Drehung bei } 35^{\circ} \text{ C}}$  verstanden. Eine 3%ige Lösung hochwertiger Gelatine zeigte bei 15° C eine optische Aktivität, entsprechend  $\alpha_D = -272^{\circ}$ , bei 35° C eine Aktivität entsprechend  $\alpha_D = -120,6^{\circ}$  bis  $-123,5^{\circ}$ ; dies ergibt — nach Umrechnung auf wasser- und aschenfreie Gelatine — eine Mutarotation von  $\frac{313}{141} = 2,21$ , ein Wert, der den besten Gelatinesorten, sei es Haut- oder Knochen-

gelatine oder Hausenblase zukommt. Die Mutarotation wird durch eine Dispersitätserhöhung beim Erwärmen von 15° auf 35° C erklärt. Oberhalb 35° C besteht nur die höher disperse Form (Solform), unterhalb 15° C nur die niedriger disperse Form (Gelform); zwischen 15° und 35° C bestehen beide Formen im Verhältnis der gegenseitigen Umwandelbarkeit. Dieser Vorgang kann auch durch Viskositätsänderungen verfolgt werden. Es hat sich nun gezeigt<sup>4)</sup>, daß Rhodanatzusatz die Mutarotation zum Verschwinden bringt; das heißt, daß durch Rhodanatzusatz die gleiche Dispersitätserhöhung verursacht wird wie durch Erwärmen. Andere Alkalisalze wirken — entsprechend ihrer Stellung in der Hofmeisterischen Reihe — in schwächerem Maße verringernd auf die Mutarotation ein. Auch in dieser Hinsicht ist also ein Elektrolytgehalt der Gelatine von Bedeutung.

Zur Herstellung von aschenfreier Gelatine strebt man die Erreichung des isoelektrischen Punktes<sup>5)</sup> ( $p_H = \text{ca. } 5$ ) an, darnach nach den Untersuchungen von J. Loeb damit rechnet, daß Gelatine im isoelektrischen Zustande ein Minimum des Bindungsvermögens für Elektrolyte besitzt. Aschenfreiheit und isoelektrischer Zustand brauchen aber durchaus nicht zusammenzufallen. Aschenfreie Gelatine braucht nicht isoelektrisch zu sein, denn sie kann flüchtige Elektrolyte (Säuren, Ammonsalze) enthalten; andererseits kann isoelektrische Gelatine beträchtliche Aschenmengen enthalten, denn erstens braucht der  $p_H$ -Wert dadurch nicht notwendigerweise geändert zu werden, und zweitens lassen sich isoelek-

<sup>1)</sup> Science **46**, 550 (1922), nach Jerome Alexander l. c. S. 41; s. a. Sheppard und Sweet, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1857 (1922).

<sup>2)</sup> S. Prausnitz, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 35, (1922).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 135 (1919).

<sup>4)</sup> E. Stiasny, S. R. Das Gupta und P. Tresser, Coll. 1925, 23.

<sup>5)</sup> Siehe Anhang S. 566.

trische Zustände eines Proteins bei verschiedenen  $p_H$ -Werten herstellen, je nach der Art und Menge der sonstigen vom Protein gebundenen Ionen<sup>1)</sup>.

Man sollte meinen, daß man zur Herstellung von isoelektrischer Gelatine von isoelektrischem Kollagen ausgehen und dieses mit reinem Wasser in Gelatine verwandeln könnte. Dies bietet aber Schwierigkeiten, da sich Kollagen, das nicht einer geeigneten Vorbehandlung (z. B. durch längeres Äschern) ausgesetzt war, nur schwer zu Gelatine versieden läßt<sup>2)</sup>. Im allgemeinen ist es deshalb vorzuziehen, von Gelatine auszugehen und diese auf den  $p_H$ -Wert des isoelektrischen Punktes zu bringen.

Der isoelektrische Punkt (I.P.) der Gelatine wird im englisch-amerikanischen Schrifttum gewöhnlich mit  $p_{Hi} = 4,7$  angegeben<sup>3)</sup>. Aus den Arbeiten von O. Gerngroß<sup>4)</sup> geht aber hervor, daß der isoelektrische Punkt der Gelatine mit zunehmender Reinheit des Präparates (Befreiung von Gelatosen) sich ins höhere  $p_H$ -Gebiet verschiebt; reinste Gelatine ergab  $p_{Hi}$ -Werte von 5—5,5. Diese Werte wurden durch Kataphorese (Bestimmung des  $p_H$ -Bereiches, in welchem keine ausgesprochene Wanderung von Gelatine im elektrischen Feld stattfindet), sowie durch Bestimmung des Trübungs- und Gelatinierungsoptimums übereinstimmend festgestellt. Bei dieser Bestimmung werden die mit verschiedenen Essigsäure-Natriumazetatpuffern gleichen Natriumazetatgehalts versetzten Gelatinelösungen nach gleichmäßiger thermischer Vorbehandlung im Eisschrank erstarren gelassen und die zum Eintreten der Trübung bzw. Gelatinierung erforderliche Zeit ermittelt. E. O. Krämer<sup>5)</sup> fand nach der Methode des optimalen Tyndalleffektes den I. P. verschiedener Gelatinesorten bei  $p_H = 4,95$ —5,1 (merkwürdigerweise allerdings bei einer Gelatine aus Schweinshaut bei  $p_H = 8$ ). Auch D. J. Hitchcock<sup>6)</sup> fand den I. P. einer gereinigten Gelatine bei  $p_H = 5$ —5,1.

Daß dem Kollagen ein I.P. von 5,5 zukommt, wurde von L. Meunier, P. Chambard und A. Jamet<sup>7)</sup> aus Versuchen geschlossen, bei denen gereinigte Blößenstücke mit verschiedenen Essigsäurelösungen in Berührung gebracht und der  $p_H$ -Wert derjenigen Lösung bestimmt wurde, der durch die Blöße keine Veränderung erfuhr. Jene Hautpulversorten, die einen  $p_{Hi}$ -Wert von 4,7—4,8 ergaben (siehe z. B. die Schwellversuche von E. Porter<sup>8)</sup>), stellten offenbar kein reines, unverändertes Kollagen dar. Hierzu sei bemerkt, daß A. Küntzel<sup>9)</sup> bei Versuchen mit Gelatine und Anwendung von Azetatpuffern zu verschiedenen  $p_{Hi}$ -Werten gelangte, je nachdem er das Quellungsminimum oder den

<sup>1)</sup> s. S. 133—134.

<sup>2)</sup> O. Gerngroß und St. Bach, [Biochem. Zeitschr. **143**, 542 (1923) und Coll. 1924, 1] stellten aus einer tryptisch (Ara-Äscher) vorbehandelten Zickelhaut durch 24stündige Schwellung mit Salzsäure und „Ausschmelzen“ der mit Wasser gewaschenen Substanz eine hochwertige Gelatine her.

<sup>3)</sup> Siehe besonders J. Löb (l. c.); die erste Festsetzung dieses Wertes stammt von L. Michaelis und W. Grineff, Biochem. Zeitschr. **41**, 374 (1912).

<sup>4)</sup> O. Gerngroß und St. Bach, l. c.; ferner O. Gerngroß, Koll.-Zeitschr. **40**, 279 (1929).

<sup>5)</sup> Colloid Symposium IV, (New York 1926), S. 102.

<sup>6)</sup> Journal gen. Physiol. **12**, 495 (1929).

<sup>7)</sup> J.I.S.L.T.C. **9**, 200 (1925); Coll. 1926, 37.

<sup>8)</sup> J.I.S.L.T.C. **5**, 259 (1921) und **6**, 83 (1922).

<sup>9)</sup> Biochem. Zeitschr. **209**, 423 (1929).



unverändert bleibenden  $p_H$ -Wert der Pufferlösung zur Bestimmung des I. P. heranzog.

Die praktische Bedeutung des I.P. besteht darin, daß beim  $p_H$ -Werte des isoelektrischen Punktes Gelatine und Kollagen ein Quellungsminimum und ein Minimum der Ladung aufweisen. Wo Entquellung und Elektroneutralität angestrebt wird, ist demnach auf den  $p_H$ -Wert des isoelektrischen Punktes zu bringen. In diesem Zusammenhange sei auf Versuche von J. Loeb<sup>1)</sup> hingewiesen, der Gelatinepulver durch Vorbehandlung mit Salpetersäurelösungen verschiedener Stärke ( $n/8000$  —  $n/8$ ) und Waschen mit Eiswasser auf verschiedene  $p_H$ -Werte brachte und fand, daß bei der nun folgenden Einwirkung von Elektrolyten bei  $p_H$ -Werten oberhalb des I.P. nur Kationen, bei  $p_H$ -Werten unterhalb des I.P. nur Anionen aufgenommen wurden. Er zeigte dies für die Kationenaufnahme durch Behandeln mit Silbernitrat und Belichten der ausgewaschenen Gelatine (Schwarzfärbung jener Proben, die Silberionen gebunden hatten) und für die Anionenaufnahme durch Behandeln mit Ferrocyankali (Blaufärbung mit dem geringen Eisengehalt der Gelatine bei jenen Proben, die Ferrocyanionen gebunden hatten). Auf gleicher Grundlage beruht die Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Hautpulver durch Färbversuche mit basischen und sauren Farbstoffen. A. W. Thomas und M. W. Kelly<sup>2)</sup> erhielten mit Fuchsin (basischer Farbstoff) tiefrote Färbungen nur bei  $p_H$ -Werten über 5 und mit Martiusgelb (saurer Farbstoff) stark gelbe Färbungen nur bei  $p_H$ -Werten unter 5.

Bei allen diesen Arbeiten über den isoelektrischen Punkt wurden nur die  $p_H$ -Werte der verwendeten Lösungen, nicht aber der Einfluß sonstiger Faktoren beachtet. Der Umstand aber, daß nicht nur Wasserstoffionen, sondern auch Neutralsalzionen, die von der Gelatine gebunden werden, Einfluß auf die Ladungsverhältnisse ausüben, führt zu der Folgerung, daß der  $p_H$ -Wert des isoelektrischen Punktes von der Gegenwart anderer Elektrolyte abhängig ist, daß also z. B. auch die Wahl des verwendeten Puffers (Azetatpuffer, Phosphatpuffer usw.) für den  $p_H$ -Wert maßgebend ist. Diese logische Folgerung ist auch in Übereinstimmung mit zahlreichen Beobachtungen über die Beeinflussung des isoelektrischen Punktes durch Neutralsalze<sup>3)</sup>, sowie durch „Verunreinigungen“ der Gelatine (Aschengehalt und Gelatosegehalt<sup>4)</sup>).

In einer kritischen Besprechung der vielfachen irrtümlichen Auffassungen über das Wesen und die Ermittlungsmethoden des isoelektrischen Punktes zeigt A. Küntzel<sup>5)</sup>, daß Gelatine bei beliebigen  $p_H$ -Werten isoelektrisch gemacht werden kann. Küntzel unterscheidet zwischen kationophilen und anionophilen Elektrolyten; kationophil (gegenüber einem bestimmten Protein, z. B. Gelatine) sind jene Elektrolyte, deren Kationen bevorzugt gebunden werden und daher positive Ladung erteilen; anionophil sind jene Elektrolyte, deren Anionen bevorzugt gebunden werden und daher negative Ladung erteilen. Ein Gemisch von kationophilen und anionophilen Elektrolyten wirkt anta-

1) J. Loeb, Die Eiweißkörper, (Berlin 1924), S. 33.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 195 (1922).

3) Siehe Anm. bei A. Küntzel, Biochem. Zeitschr. **209**, 420, (1929).

4) O. Gerngroß, Coll. 1924, I.

5) l. c. 419—432.

gonistisch, d. h. gegenseitig hemmend. Antagonismus kann zur Ungeladenheit der Gelatine, d. h. zum isoelektrischen Punkt führen. Maßgebend sind also Art und Menge der anwesenden Ionen, zu denen das Wasserstoffion nicht zu gehören braucht. Man kann den ungeladenen Zustand der Gelatine im sauren Gebiet durch  $\text{HCl} + \text{viel NaCl}$  herbeiführen [ $\text{HCl}$  ist kationophil,  $\text{NaCl}$  anionophil], man kann den ungeladenen Zustand im alkalischen Gebiet durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$  herbeiführen [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist anionophil,  $\text{CaCl}_2$  kationophil], man kann den ungeladenen Zustand im neutralen Gebiet ( $\text{p}_\text{H} = \text{ca. } 7$ ) durch  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , und im Gebiet um  $\text{p}_\text{H} = 5$  durch Azetat- und Phosphatpuffer herbeiführen.

Wenn man also behauptet, der isoelektrische Punkt von Gelatine liege bei einem bestimmten  $\text{p}_\text{H}$ -Werte, z. B. 4,7 oder 5,0, so soll man dazusetzen: bei Gegenwart eines Azetatpuffers oder Phosphatpuffers von bestimmter Molarität. Denn auch die Konzentration des Puffergemisches ist von Einfluß auf den  $\text{p}_\text{H}$ -Wert der Gelatine, wie A. Küntzel<sup>1)</sup> durch die in Tabelle 16 angeführten Zahlen bewies.

Tabelle 16.

Quellung von Pulvergelatine in Essigsäure-Natriumazetatpuffern verschiedener Konzentration (0,2 g Gelatine in 50 ccm Pufferlösung).

Verhältnis Säure : Salz		m/10		m/20		m/100	
		Anfangs-pH d. Puffers	Quell- höhe	Anfangs-pH	Quell- höhe	Anfangs-pH	Quell- höhe
40	60	4,79	34	4,79	30,5	4,85	30
30	70	4,96	34	4,98	30	5,01	29
20	80	5,21	33,5	5,23	29,5	5,26	28,5
10	90	5,50	32	5,55	28,5	5,58	29,0
5	95	5,84	30,5	5,91	29,0	5,93	30
2,5	97,5	6,17	29,5	6,22	31	6,13	31
1,25	98,75	6,84	28,5	6,50	31	6,23	31
0	100	8,34	30	7,18	31	6,40	31,5

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert des Quellungsminimums, d. h. der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert des isoelektrischen Punktes, von 6,4 (bei m/10 Azetatkonzentration) bis 5,26 (bei m/100 Azetatkonzentration) abnimmt.

Als eigentlichen, einem Ampholyten zuzuerkennenden isoelektrischen Punkt könnte man diejenige  $[\text{H}^+]$  bzw. denjenigen  $\text{p}_\text{H}$ -Wert bezeichnen, den eine unendlich konzentrierte wässrige Lösung der chemisch reinen Substanz bei völliger Abwesenheit von sonstigen Elektrolyten aufweist. Bei leicht löslichen Peptiden wird man durch Extrapolation der  $\text{p}_\text{H}$ -Werte von Lösungen wachsender Konzentration diesen  $\text{p}_\text{H}$ -Wert ermitteln können. Bei Gelatine, die in elektrolytfreiem Zustande unlöslich ist, ist diese Bestimmung nicht durchführbar.

Eine andere Frage, die eine kritische Klarstellung verlangt, ist die des sog. zweiten isoelektrischen Punktes.

<sup>1)</sup> l. c. 422.

J. A. Wilson und A. F. Gallun<sup>1)</sup> fanden bei Quellungsversuchen mit Gelatine unter Anwendung von Phosphatpuffern verschiedener  $p_H$ -Werte außer einem Quellungsminimum bei  $p_H = 4,7$  noch ein Minimum bei  $p_H = 7,7$ . Wilson und Kern<sup>2)</sup> erklärten das zweite Minimum durch die von H. D. Dakin und D. Jordan-Lloyd bei der Einwirkung von Alkali auf Gelatine angenommene tautomere Umlagerung der Keto- in die Enolform. Das zweite Quellungsminimum wurde später nochmals mit besonders reiner (aschenarmer) Gelatine und bei Verwendung verdünnterer Pufferlösungen bestätigt.

Nach der Ansicht von J. A. Wilson, der sich auch A. W. Thomas anschloß, hat man es also mit zwei Gelatineformen zu tun. Bei  $p_H < 4,7$  besteht nur die Ketoform, die bei  $p_H = \text{ca. } 4,7$  ihren isoelektrischen Punkt (Quellungsminimum) besitzt; bei  $p_H > 8$  besteht nur die Enolform, die bei  $p_H = \text{ca. } 7,7$  ihren isoelektrischen Punkt (Quellungsminimum) besitzt. Zwischen  $p_H = 4,7$  und  $p_H = 8$  findet ein allmählicher Übergang der Ketoform in die Enolform statt. Damit wird die Gerbstoffaufnahme in diesem Gebiete erklärt. Denn nach der Procter-Wilson'schen Ladungsausgleichtheorie sollte — wenn nur ein I.P. bei  $p_H = 4,7$  bestände — im alkalischen Gebiete, in dem die Gelatine negativ geladen sein müßte, keine Aufnahme des ebenfalls negativ geladenen pflanzlichen Gerbstoffs stattfinden. Die Enolform der Gelatine ist aber bis  $p_H = 7,7$  noch genügend positiv geladen, um Gerbstoffbindung erklärlich zu machen. Daß aber auch bei  $p_H > 8$  noch Gerbstoffaufnahme stattfindet, widerspricht dieser Theorie. Zur Erklärung dieser Gerbstoffaufnahme wurde angenommen, daß in der alkalischen Gerbstofflösung Chinone (durch Oxydation) gebildet würden und daß diese im alkalischen Gebiet gerben<sup>3)</sup>.

Gegen das Bestehen eines zweiten isoelektrischen Punktes haben sich gewichtige Stimmen erhoben. W. R. Atkin und G. W. Douglas<sup>4)</sup> erklären den zweiten I.P. als eine Täuschung, verursacht durch die von J. A. Wilson gewählten Versuchsbedingungen (Phosphatpuffer). Auch H. R. Kruyt<sup>5)</sup> ist der Ansicht, daß das zweite Quellungsminimum durch den Einfluß des Phosphations auf die Ladung der Gelatine zustande kommt. A. Küntzel<sup>6)</sup> wies dann nach, daß beim Zusammenlegen der Quellkurve von Gelatine in Phosphatpuffern mit der Titrationskurve der Phosphorsäure ein Zusammenfallen der Quellungsminima mit den beiden Neutralitätspunkten der Phosphorsäure (Bildung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) in Erscheinung tritt (s. Abb. 35). Der erste Teil der Quellkurve stellt die Quellwirkung der Phosphorsäure dar; mit Annäherung an den ersten Neutralisationspunkt (Umwandlung der Phosphorsäure in  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) nimmt die Quellwirkung rasch ab. Im zweiten Teil der Quellkurve wirkt ein Gemisch von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , d. i. ein Gemisch von Elektrolyten, deren Anionen von der Haut bevorzugt aufgenommen werden (anionophile Elektrolyte; vgl. S. 133). Dies führt zu einem Maximum der Quellung, sofern die Phosphatkonzentration  $> 0,005$  m beträgt; bei geringeren Konzentrationen tritt ein Maximum nicht auf.

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. **15**, 71 (1923).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2633 (1922); **45**, 3139 (1923).

<sup>3)</sup> A. W. Thomas, Coll. 1927, 236. <sup>4)</sup> J.A.L.C.A. **19**, 540 (1924).

<sup>5)</sup> Journ. Phys. Chemistry **29**, 1303 (1925); s. a. Krämer, ebenda **29**, 410 (1925).

<sup>6)</sup> Biochem. Zeitschr. **209**, 403 (1929).

Auch E. O. Krämer<sup>1)</sup> konnte bei der Beobachtung des Tyndallphänomens nur bei  $p_H = 5$  ein scharfes Intensitätsmaximum nachweisen. Ein zweiter I.P. hat sich hierbei nicht gezeigt; das gleiche gilt für die Abhängigkeit des Scherungswiderstandes, der auch nur bei  $p_H = 5$  ein Maximum aufweist.

B. N. Ghosh<sup>2)</sup> bestreitet ebenfalls das Vorhandensein des zweiten I.P. bei Gelatine; er fand bei Elektroosmoseversuchen nur bei  $p_H = 4,8$  einen Richtungswechsel der Wanderung im elektrischen Feld, wobei zu bemerken ist, daß Ghosh mit Phosphatpuffern gearbeitet hat.

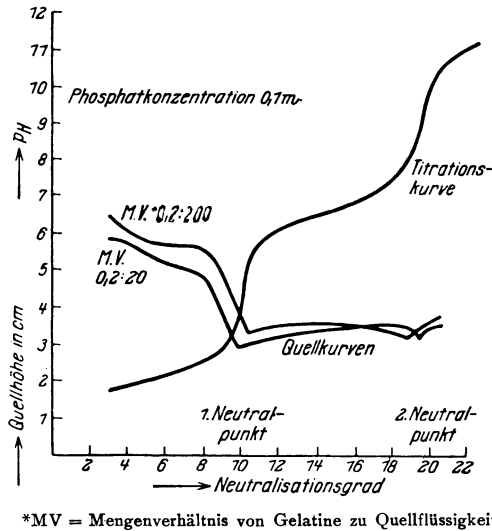


Abb. 35.  
Gelatinequellung  
in Phosphatgemischen.

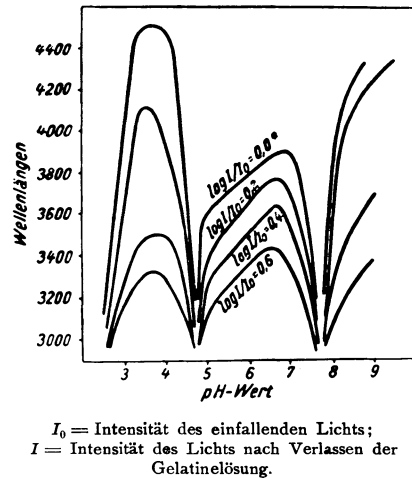


Abb. 36.  
Wellenlängen für bestimmte Bruch-  
teile des Lichts, das von Gelatine-  
lösungen absorbiert wird, als  
Funktion des  $p_H$ -Wertes.

Als Argument für das Bestehen eines zweiten I.P. bei  $p_H = 7,7$  führt J. A. Wilson<sup>3)</sup> eine Arbeit von H. P. Higley und I. H. Mathews<sup>4)</sup> an, welche die Abhängigkeit der Lichtabsorption vom  $p_H$ -Werte der Gelatine-lösungen (Zusätze von HCl bzw. NaOH zu gereinigter Gelatine) prüften und bei  $p_H = 4,7$  und  $7,7$  ausgesprochene Unstetigkeiten der Absorptionskurve (s. Abb. 36) fanden. Daß der bevorzugte  $p_H$ -Wert von  $7,7$  einen I.P. bedeutet, ist damit allerdings nicht bewiesen.

### Das Säure- und Basenbindungsvermögen der Gelatine.

Das Säurebindungsvermögen von Gelatine und Kollagen ist häufig geprüft worden. Man hat sich hierbei zumeist jenes Verfahrens bedient, das zuerst von St. Bugarszky und L. Liebermann<sup>5)</sup> für Proteine im allgemeinen ausgearbeitet

1) Colloid Symposium, (New York 1926), S. 102.

2) Journ. Chem. Soc. **128**, 1250 (1927).

3) The Chemistry of Leather Manufacture, 2. Aufl. 1. Bd. S. 152.

4) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 852 (1924).

5) Pflüger's Arch. **6**, 255.

wurde. Dieses Verfahren beruht auf der potentiometrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration in Säurelösungen, denen wachsende Proteinmengen zugesetzt werden. Wenn man umgekehrt von einer bestimmten Proteinmenge ausgeht und die  $p_H$ -Werte ermittelt, die bei wachsenden Säurezusätzen erhalten werden, so gelangt man zu Titrationskurven<sup>1)</sup>, aus deren Verlauf sich ebenfalls Schlüsse auf das Säurebindungsvermögen ziehen lassen. Zur Bestimmung der bei Erreichung eines bestimmten  $p_H$ -Wertes gebundenen Säuremengen muß man von derjenigen Säuremenge, die bei der Proteintitration zu diesem  $p_H$ -Werte geführt hat, diejenige Säuremenge abziehen, die in der gleichen Menge Wasser den gleichen  $p_H$ -Wert hervorrufen würde. Analoges gilt für die Alkalibindung. Auf diese Weise ist die von R. W. Atkin und G. W. Douglas<sup>2)</sup> zur Gelatine ermittelte Kurve erhalten worden. In dieser Kurve (Abb. 37) sind auf der Abszissenachse die zur Gelatinelösung zugegebenen Säure- bzw. Alkalimengen und auf der Ordinatenachse die hierdurch verursachten  $p_H$ -Werte der Gelatinelösungen aufgetragen.

Zwischen  $p_H = 4,7$  und  $p_H = \text{ca. } 2,5$  besteht eine fast lineare Beziehung zwischen Säurebindung und  $p_H$ -Erniedrigung, die durch die basischen Gruppen der Gelatine verursacht ist. Die Gelatine hat — wie auch D. J. Hitchcock

— bei  $p_H = \text{ca. } 2,5$  ihre Säuresättigung erreicht. Auf der alkalischen Seite der Kurve zeigt sich zwischen  $p_H = 4,7$  und  $p_H = 7,7$  eine anfangs rasch dann langsam zunehmende Alkalibindung, die von den sauren Gruppen der Gelatine verursacht ist; zwischen  $p_H = 7,7$  und  $p_H = 12,6$  zeigt sich ein neues Alkalibindungsgebiet, für das die Enolform der Peptidbindung verantwortlich gemacht wird.

Was die Salzsäurebindung durch Gelatine betrifft, so sei nochmals hervorgehoben, daß mit wachsender Konzentration der Salzsäurelösung die Säureaufnahme bis zu einem bestimmten Maximum wächst, um dann konstant zu bleiben. Die Lage des Maximums hängt von der Gelatinekonzentration (bei Gelatinegallerten von dem Verhältnis Gelatine : Flüssigkeitsvolumen) ab; je geringer die Gelatinekonzentration, desto geringer ist die Säurekonzentration, bei welcher Sättigung erreicht wird. So z. B. wird — wie A. Küntzel<sup>3)</sup> zeigte — maximale Säureaufnahme bei 0,02 n HCl erreicht, wenn das Mengenverhältnis 0,2 g Gelatine : 20 ccm Säure beträgt, aber schon bei 0,006 n HCl, wenn das

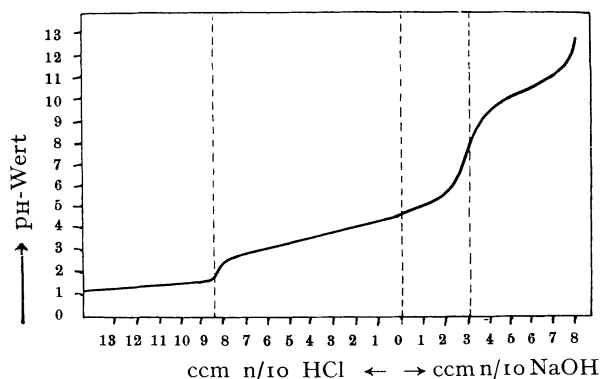


Abb. 37. Titrationskurve der Gelatine.

<sup>1)</sup> Siehe Anhang S. 562.

<sup>2)</sup> J.A.L.C.A. **19**, 528 (1924); s. a. J. Loeb, Die Eiweißkörper, (Berlin 1924) S. 52; ferner D. Jordan Lloyd, Proc. of the Royal Soc. **93**, 69 (1922); und D. J. Hitchcock, Journ. gen. Physiol. **4**, 733 (1922).

<sup>3)</sup> Biochem. Zeitschr. **209**, 329 (1926).

Säureaufnahme stellt sich ziemlich rasch ein und ist von Temperaturschwankungen ( $0^{\circ}$ — $20^{\circ}$  C) unabhängig.

Verschiedene Säuren werden von Gelatine nicht in äquivalenten Mengen aufgenommen. Dies ist wiederholt für Salzsäure und Schwefelsäure, aber auch für Phosphorsäure und Arsensäure nachgewiesen worden und gilt zweifellos auch für jene (schwächeren) Säuren, bei denen die Ermittlung nicht genau durchführbar ist. Bei schwächeren Säuren hängt die maximale Säureaufnahme auch vom Verhältnis Gelatine : Säurevolumen ab (was bei Salzsäure nicht der Fall ist). Dies kann durch Aufnahme undissoziierter Säuremoleküle (neben den Säureionen) erklärt werden. Jedenfalls kann man auf Grund der Küntzel'schen Befunde nicht von einem Säureäquivalent der Gelatine sprechen; richtiger ist es, ein Salzsäureäquivalent, ein Schwefelsäureäquivalent usw. zu unterscheiden.

Die Einwirkung von Alkali auf Gelatine unterscheidet sich von der Säureeinwirkung dadurch, daß das Alkali nicht nur von den endständigen Gruppen (vor allem von Carboxylgruppen), sondern auch von Peptidgruppen gebunden wird; dies geht aus den Titrationskurven der Polypeptide (s. S. 83—86) hervor. Die Peptidgruppe — CO—NH — reagiert hierbei offenbar in einer tautomeren Form (— CH = C — NH — oder — C = N —), und man nimmt an, daß diese



tautomere Umwandlung durch das Alkali bewirkt wird. Man kann sich diesen Vorgang so vorstellen, daß in saurer Lösung das Gleichgewicht zwischen den gleichzeitig nebeneinander bestehenden Formen stark nach der — CO — NH-Seite verschoben ist, daß bei Alkalizusatz die tautomere Form unter Salzbildung reagiert und dem Gleichgewicht entzogen wird, worauf sie sich immer wieder nachbildet. Auch in der größeren Empfindlichkeit der Gelatine gegen Alkali liegt ein Unterschied im Verhalten der Gelatine gegen Säuren und Alkalien. Wahrscheinlich ist die tautomere Form der Peptidgruppe leichter spaltbar als die — CO — NH — Form.

Daß sowohl Säure wie Alkali in kalten verdünnten Lösungen dispersitätserhöhend auf Gelatine einwirken, zeigt sich darin, daß mehrtägige Einwirkung von  $n/10$  HCl oder  $n/10$  NaOH bei  $20^{\circ}$  C Gelatine in Lösung bringt. Diese Lösungen verhalten sich, wie D. Jordan-Lloyd<sup>1)</sup> zeigte, insofern verschieden, als die HCl-Gelatinelösung durch Neutralisieren mit Alkali und Halbsättigen der neutralen Lösung mit Ammonsulfat quantitativ gefällt wird und dann aus heiß bereiteter Lösung beim Abkühlen gelatinisiert, während die NaOH-Gelatinelösung durch Neutralisieren mit Säure und Halbsättigen mit Ammonsulfat zwar auch gefällt wird, aber dann schon in kaltem Wasser löslich und nicht zum Gelatinieren zu bringen ist. Jordan-Lloyd erklärt dies — in Übereinstimmung mit H. D. Dakin — durch die in alkalischer Lösung gebildete tautomere Form, die beim Neutralisieren nicht in die ursprüngliche Form zurückverwandelt wird. E. I. Kern<sup>2)</sup> hat später gezeigt, daß die Rückverwandlung in die gelatinierende Form wohl erfolgt, wenn man etwas mehr Salzsäure zusetzt, als zum Neutralisieren ( $p_{\text{H}} = 7$ ) Mengenverhältnis 0,2 g Gelatine : 50 ccm Säure beträgt. Das Gleichgewicht der

<sup>1)</sup> Biochemical Journal **14**, 147 (1920).

<sup>2)</sup> J. A. Wilson, The Chemistry of Leather Manufacture 2. Aufl. I. Bd. S. 150.

nötig ist. Kern brachte den  $p_H$ -Wert auf 4,7 (den isoelektrischen Punkt der verwendeten Gelatine) und konnte dann die Gelatinierfähigkeit zurückgewinnen.

Umwandlung in eine nicht gelatinierende Form findet auch statt, wenn Gelatine längere Zeit mit Wasser mäßig erwärmt wird. Nach W. Ssadikoff soll schon zweitägiges Stehen bei  $37^{\circ}$  C genügen. O. Nasse nannte das so entstandene Produkt  $\beta$ -Gelatine ( $\beta$ -Glutin); er wies nach, daß mit der Bildung von  $\beta$ -Gelatine eine Verminderung der optischen Aktivität (von  $-167,5^{\circ}$  auf  $-136^{\circ}$ ) und eine Verminderung der Viskosität verbunden ist. Diese Veränderungen sind irreversibel und müssen durch Abbaureaktionen erklärt werden. Daß es sich hierbei nicht um hydrolysierenden, sondern um peptisierenden Abbau handelt, geht daraus hervor, daß der formoltitrierbare Stickstoff nicht vermehrt und das Säure- und Basenbindungsvermögen nicht erhöht werden. Dies wird auch durch Versuche von M. Frankel<sup>1)</sup> bestätigt, der durch Erwärmen von Gelatine im Brutschrank (bei  $36,5^{\circ}$  C) Abnahme der Gelatinierfähigkeit, der Viskosität und des optischen Drehungsvermögens, sowie Zunahme des Membrandiffusionsvermögens nachweist, ohne eine Zunahme an freiem Aminostickstoff feststellen zu können. Auch Frankel deutet diese irreversible Veränderung der Gelatine als Desaggregation, und er weist auch darauf hin, daß desaggregierte Gelatine durch Pepsin rascher abgebaut wird als unvorbehandelte Gelatine, daß aber die Endprodukte des peptischen Abbaus in beiden Fällen die gleichen sind.

Ob es Fermentwirkungen gibt, die einen rein peptisierenden (desaggregierenden) Abbau verursachen, ist durch die Befunde von E. Waldschmidt-Leitz<sup>2)</sup>, der bei der Einwirkung von Pepsin auf Globulin und Kasein das Freiwerden von Amino- und Carboxylgruppen beobachtete, zweifelhaft geworden. Es ist wahrscheinlich, daß bei der Bildung von Pepsin-Glutinpeptonen (Einwirkung von Pepsin auf Glutin) ebenfalls hydrolytische Spaltungen eine Rolle spielen und daß der gleichzeitige peptisierende Abbau der mitwirkenden Salzsäure zuzuschreiben ist.

Trypsin übt eine viel stärkere hydrolysierende Wirkung aus, als Pepsin, vermag aber das Glutin auch nicht bis zu den letzten Spaltstücken (Aminosäuren) abzubauen, wenn auch die Menge neugebildeten formoltitrierbaren Stickstoffs beim tryptischen Abbau wesentlich größer ist als beim peptischen. Merkwürdigerweise haben ältere Beobachter behauptet, daß Glutin durch Trypsin nicht angegriffen wird<sup>3)</sup>. Wie unrichtig diese Ansicht ist, geht daraus hervor, daß es Methoden zur quantitativen Wertbestimmung eines Trypsinpräparates gibt, die auf dem Glutinabbau beruhen<sup>4)</sup>. Ein von Siegfried und Krüger<sup>5)</sup> bei der Trypsinverdauung von Glutin isoliertes Trypsin-Glutinpepton gab bei weiterer gelinder Einwirkung von 12,5%iger Salzsäure einen relativ beständigen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **167**, 17 (1927) und **170**, 247 (1927).

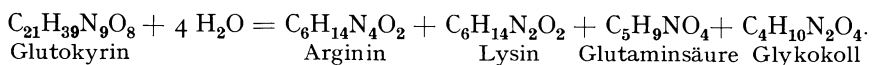
<sup>2)</sup> E. Waldschmidt-Leitz und G. Künstner, Zeitschr. f. physiol. Chem. **171**, 70 (1927).

<sup>3)</sup> Diesbezügliches Schrifttum bei C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, 4. Aufl. Leipzig 1913. S. 445.

<sup>4)</sup> Wohlgemuth, Grundriß der Fermentmethoden, Berlin 1913, S. 184 und P. Rona, Fermentmethoden, Berlin 1926, S. 237ff. [Methoden von Fermi, Palitzsch und Walbum, Northrop, Willstätter und Waldschmidt-Leitz, Willstätter und Persiel, Bergmann und Dietsche (Coll. 1929, 583).]

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **35**, 164 (1902) und **38**, 320 (1903).

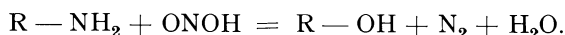
Komplex, der Glutokyrin genannt wurde und sich bei der Hydrolyse (Kochen mit Schwefelsäure) als Verbindung von Arginin, Lysin, Glutaminsäure und Glykokoll erwies:



Es kann hieraus auf das Vorhandensein besonders beständiger Aminosäurekomplexe geschlossen werden, die für manche Proteine charakteristisch sind.

### Desaminoglutin.

Eine Frage, die für das Verständnis der Säurebindung und für die Beurteilung mancher Gerbtheorien wichtig ist, betrifft die Menge der im Glutin und Kollagen vorhandenen freien Aminogruppen. Diese Frage kann dadurch einer Lösung zugeführt werden, daß man das Verhalten von Desaminoglutin und Desaminokollagen gegen verschiedene Agenzien mit dem Verhalten der nicht desaminierten Stoffe vergleicht. Die Desaminierung erfolgt durch Behandlung mit salpetriger Säure und verwandelt die freien Aminogruppen in alkoholische Hydroxyle:



Die Wirkung der salpetrigen Säure erstreckt sich aber nicht nur auf die primäre Aminogruppe, sondern auch auf die Peptidgruppe (s. S. 89) und ist in ihrer vollen Ausdehnung noch nicht erkannt<sup>1)</sup>.

Blasel und Matula<sup>2)</sup> geben folgende Desaminierungsvorschrift an: 200 g reinste Handelsgelatine werden in 1 l warmem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 200 g Natriumnitrit in 1 l Wasser versetzt; nach dem Abkühlen werden 140 g Eisessig vorsichtig zugegeben, dann wird 12 Stunden stehen gelassen und 2 Stunden am Wasserbad erhitzt. Die desaminierte Gelatine wird dann durch Sättigung mit Ammonsulfat ausgesalzen und zwei Wochen gegen fließendes Wasser dialysiert.

Zur Desaminierung von Kollagen schlagen A. W. Thomas und S. B. Foster<sup>3)</sup> vor, 100 g Hautpulver in 1 l Wasser zu weichen und dann 500 ccm Natriumnitritlösung (20%ig) und 70 g Eisessig unter Umrühren zuzusetzen. Nach 24 Stunden wird das gelb gewordene Hautpulver mit Kochsalz bestreut, um Quellung zu verhindern, und mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen; dann wird mit Alkohol (95%ig) entwässert und an der Luft getrocknet. Das desaminierte Hautpulver enthielt 17,32% N, also um 0,49% weniger als das ursprüngliche Hautpulver (17,81% N). Der isoelektrische Punkt wurde durch Färbversuche mit einem sauren Farbstoff (Säureschwarz) und einem basischen Farbstoff (Methylenblau) bestimmt und bei  $p_{\text{H}} = 3,7-4,2$  festgestellt.

<sup>1)</sup> R. Nakashima [Journ. f. Biochem. **5**, 293 (1925)] kommt auf Grund von Verdauungsversuchen ebenfalls zu dem Ergebnis, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Proteine neben der Desaminierung eine noch ungeklärte Säurewirkung stattfindet.

<sup>2)</sup> Biochem. Zeitschr. **58**, 417 (1914).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 489 (1926); Coll. 1927, 248.



Eine eingehende Untersuchung des Desaminoglutins stammt von Z. Skraup<sup>1)</sup>, der unter den Produkten der hydrolytischen Spaltung das Fehlen von Lysin feststellte. Skraup schloß hieraus (sowie aus analogen Befunden bei der Hydrolyse von Desaminokasein und Desaminoovalbumin), daß das Lysin im Proteinkomplex durch die eine Aminogruppe peptidartig verankert ist, während die andere (und zwar wahrscheinlich die  $\epsilon$ -Aminogruppe) freibleibt.

Man hat auch die Färbungen, welche man auf Haut und Leder durch Einwirkung von salpetriger Säure und nachfolgende Behandlung mit alkalischen Lösungen von Phenol, Pyrogallol und Naphtholen erhält und die auch Gegenstand eines Patent<sup>2)</sup> waren, als Beweis für die Anwesenheit freier Aminogruppen im Kollagenmolekül — ähnlich wie dies auch bei Wolle<sup>3)</sup> geschah — angesehen; doch zeigte Zacharias<sup>4)</sup>, daß die Färbungen auch bei direkter Einwirkung von salpetriger Säure auf die Phenole entstehen, und Suida<sup>5)</sup> zeigte, daß auch Tryptophan mit salpetriger Säure und Phenolen Farbstoffe gibt. Vor allem aber sind in den Abbauprodukten des Glutins oder Kollagens aromatische Aminogruppen überhaupt nicht vorhanden, und die aliphatische Aminogruppe der bekannten Aminosäuren ist zur Diazotierung und Kupplung nicht geeignet.

Desaminoglutin bildet eine klare, nicht gelatinierende Lösung von deutlich saurem Charakter; Lackmus wird gerötet; der  $p_H$ -Wert einer  $\frac{3}{4}$  %igen Lösung beträgt 4,75. Den isoelektrischen Punkt fand D. J. Hitchcock<sup>6)</sup> (auf Grund des osmotischen Druckminimums) bei  $p_H = 4$ , also in Übereinstimmung mit dem isoelektrischen Punkt von Desaminokollagen (s. o.).

Man darf die Bedeutung der freien Aminogruppen im Glutin nicht überschätzen; denn das Säurebindungsvermögen des Desaminoglutins beträgt nach Blasel und Matula<sup>7)</sup> noch ca. 78 % des Säurebindungsvermögens von unbehandeltem Glutin<sup>8)</sup>. Den durch salpetrige Säure nicht entfernbaren basischen Gruppen des Glutins kommt also ein sehr wesentlicher Anteil am Reaktionsvermögen des Glutins zu. Dasselbe gilt für das Kollagen und ist bei der Beurteilung jener Theorien, die sich auf freie Aminogruppen stützen, zu beachten.

Bemerkenswert ist, daß die Säurequellung durch Desaminierung stark herabgesetzt wird<sup>9)</sup>; die alkalische Quellung wird durch Desaminierung nicht beeinflußt.

### Über das Molekular- bzw. Äquivalentgewicht der Gelatine.

Nicht nur für die Kenntnis des Glutins, sondern auch im Zusammenhange mit verschiedenen Gerbstheorien ist die Frage des Molekulargewichts bzw. Äquivalentgewichts der Gelatine von Interesse. Die nach verschiedenen Methoden

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. **27**, 653 (1906) und **28**, 447 (1907).

<sup>2)</sup> Fr. Obermayer, D.R.P. 73093 (1892).

<sup>3)</sup> Richard, Journ. Chem. Soc. (1888) 841.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2** (1903).

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. (1906) 202.

<sup>6)</sup> Journ. gen. Physiol. **6**, 95 (1923); nach A. W. Thomas, Coll. 1927, 250.

<sup>7)</sup> Biochem. Zeitschr. **58**, 417, (1914).

<sup>8)</sup> D. J. Hitchcock [Journ. gen. Physiol. **4**, 733 (1921)] fand eine Herabsetzung von ca. 50 %. Die gleiche Zahl fand Hitchcock für die Verminderung des Stickstoffgehaltes durch Desaminierung (nach van Slyke).

<sup>9)</sup> M. Kaye und D. Jordan-Lloyd, Biochemical Journal **18**, 1043 (1924).

gefundenen Werte sind in Tabelle 17 zusammengestellt und sollen nun kritisch besprochen werden.

Tabelle 17.

Autor	Methode	Mol. Gew. (bzw. Äqu. Gew.)	Bemerkungen
F. Hofmeister <sup>1)</sup>	Elementaranalyse	2433	Aus der Formel $C_{102} H_{151} N_{31} O_{39}$
Schützenberger und Bourgeois <sup>2)</sup>	„	1836	Aus der Formel $C_{76} H_{124} N_{29} O_{24}$
D. Jordan-Lloyd <sup>3)</sup>	Abbauanalyse	10300	Aus dem Histidingehalt
H. D. Dakin <sup>4)</sup>	„	11800	Aus dem Phenylalanin- gehalt
C. Paal <sup>5)</sup>	Siedepunkts- erhöhung	900	—
K. Manabe und I. Matula <sup>6)</sup>	Salzsäurebindung	665	Potentiometrische Ti- tration
H. R. Procter <sup>7)</sup>	„	839	Gelatine wird mit Salzsäurelösung behandelt und dann durch Koch- salz zur Abgabe der Quellflüssigkeit gebracht.
H. R. Procter und J. A. Wilson <sup>8)</sup>	„	768	Die gebundene HCl ergibt sich aus der Differenz
R. Wintgen und Krüger <sup>9)</sup>	„	839	Die durch HCl verursachte Be- schleunigung der Methylazetat-Ver- seifung wird durch Gelatinezusatz entsprechend der Gelatine-HCl- Bindung verringert
R. Wintgen und H. Vogel <sup>10)</sup>	„	885	Potentiometrische Ti- tration
D. Jordan-Lloyd u. Mayes <sup>11)</sup>	„	1063	„
W. Pauli u. H. Wit <sup>12)</sup>	„	960	„
J. Loeb <sup>13)</sup>	„	1180	„
O. J. Hitchcock <sup>14)</sup>	„	1120	„
O. J. Hitchcock <sup>15)</sup>	„	1070	„
O. J. Hitchcock <sup>16)</sup>	„	1160	Leitfähigkeitsbestim- mung
Oakes u. Davis <sup>17)</sup>	„	1319—2083	Titration
W. R. Atkin und Douglas <sup>18)</sup>	„	1135	„
A. L. Ferguson und E. K. Bacon <sup>19)</sup>	„	1090	Messung des Diffusionspotentials zwischen HCl-Gelatine-Systemen
A. Küntzel <sup>20)</sup>	„	1214	Potentiometrische Ti- tration
A. Küntzel <sup>20)</sup>	„	1416	Titration

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **2**, 299 (1879). <sup>2)</sup> Jahresberichte der Tier-  
chemie **30** (1876). <sup>3)</sup> Biochemical Journ. **14**, 166 (1920). <sup>4)</sup> Journ. Biol.  
Chem. **44**, 499 (1920). <sup>5)</sup> Ber. **25**, 1202 (1892). <sup>6)</sup> Biochem. Zeitschr. **52**,  
369 (1913). <sup>7)</sup> Journ. Chem. Soc. **105**, 313 (1914). <sup>8)</sup> Journ. Chem. Soc.  
**109**, 307 (1916). <sup>9)</sup> Koll.-Zeitschr. **28**, 81 (1921). <sup>10)</sup> Koll.-Zeitschr. **30**,  
45 (1922). <sup>11)</sup> Proc. Roy. Soc. (B), **98**, 69 (1922). <sup>12)</sup> Biochem.-Zeitschr.  
**174**, 308 (1926). <sup>13)</sup> Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Er-  
scheinungen, (Berlin 1924). <sup>14)</sup> Journ. gen. Physiol. **6**, 95 (1923). <sup>15)</sup> Journ.  
gen. Physiol. **12**, 495 (1929). <sup>16)</sup> Journ. gen. Physiol. **6**, 95 (1923). <sup>17)</sup> Journ.  
Ind. Eng. Chem. **14**, 706 (1922). <sup>18)</sup> J.A.L.C.A. **19**, 528 (1924). <sup>19)</sup> Journ.  
Amer. Chem. Soc. **49**, 1921 (1927). <sup>20)</sup> Biochem. Zeitschr. **209**, 326 (1929).

Autor	Methode	Mol. Gew. (bzw. Äqu. Gew.)	Bemerkungen
R. Wintgen und H. Löwenthal <sup>1)</sup>	Kapillarmethode v. Barger-Rast <sup>2)</sup>	19000	—
W. Biltz <sup>3)</sup>	Osmotischer Druck	5500—31000	—
J. Eggert und J. Reitstötter <sup>4)</sup>	„ „	20000—40000	—
C. R. Smith <sup>5)</sup>	„ „	96000	—
R. Wintgen und H. Löwenthal <sup>6)</sup>	Fällung mit koll. Chromhydroxyd	30000	Die von 1 Äquivalent-Aggregatgewicht Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gefällte Gelatine-menge
R. O. Herzog und H. W. Gonell <sup>7)</sup>	Röntgenspektrum	700	—
P. Krischnamurti <sup>8)</sup>	„ „	3000	—

Die ältesten Angaben (von Schützenberger und Hofmeister) leiten sich aus den Ergebnissen der Elementaranalyse ab; diese geben aber nur ein Bild über das Verhältnis der im Glutin enthaltenen Grundstoffe und keinen Aufschluß über die Molekülgröße.

Aus dem Phenylalanin Gehalt der Glutinabbauprodukte (1,4%) berechnete H. D. Dakin unter der Annahme, daß 1 Mol Glutin 1 Mol Phenylalanin enthält, das Molkulargewicht des Glutins zu 11800; (1,4:100 = 165 [Mol.-Gew. von Phenylalanin]; x; x = 11800).

Das von D. Jordan-Lloyd berechnete Molekulargewicht von 10300 ergibt sich aus den Ergebnissen der van Slyke'schen Abbauanalyse, wenn man den Histidinstickstoff der Berechnung zugrunde legt und annimmt, daß zwei Histidinreste im Glutin enthalten sind (bei der Annahme von einem Histidinrest ergeben sich ungeeignete Verhältniszahlen für andere Stickstoffgruppen). Es sind also die van Slyke'schen Analysenwerte (s. Tabelle 18) auf sechs Histidin-Stickstoffatome umzurechnen, was durch Multiplikation mit  $\frac{6}{4,48} = 1,33$  geschieht. Die Gesamtzahl der Stickstoffatome (100 · 1,33 = 133) entspricht dem Stickstoffgehalt der Gelatine (18,0%); hieraus ergibt sich, da 18:100 = 133 · 14:x, für x = Mol.-Gew. = 10300.

Tabelle 18.

	Nach van Slyke	× 1,33	Abgerundet
Ammoniakstickstoff	2,25 %	2,9	1 · 3 d. h. 3 Ammoniakreste à 1 N.
Argininstickstoff	14,7 %	19,7	4 · 5 „ „ 5 Argininreste à 4 N.
Histidinstickstoff	4,48 %	6	3 · 2 „ „ 2 Histidinreste à 3 N.
Lysinstickstoff	6,32 %	8,4	2 · 4 „ „ 4 Lysinreste à 2 N.
Monoaminostickstoff	56,3 %	75,2	1 · 76 „ „ 76 Monoaminoreste à 1 N.
Nichtaminostickstoff	14,9 %	20,0	1 · 20 „ „ 20 Nichtaminoreste à 1 N.
Summe	99,2 % ~ 100	133	

<sup>1)</sup> Koll.-Zeitschr. **34**, 292 (1924)    <sup>2)</sup> Ber. **54**, 1979 (1921).    <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 719 (1916).    <sup>4)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **123**, 363 (1926).  
<sup>5)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1350 (1921).    <sup>6)</sup> Koll. Zeitschr. **34**, 292 (1924).  
<sup>7)</sup> Coll. 1926, 89.    <sup>8)</sup> Indian Journ. Physics **3**, 307 (1929); nach Chem. Zentrbl. 1929. I. 2951.

Hierzu ist zu bemerken, daß man andere Werte erhält, wenn man nicht vom Histidinstickstoff, sondern vom Argininstickstoff oder Lysinstickstoff ausgeht.

E. J. Cohn, J. L. Hendry und A. M. Prentiss geben diejenigen Gelatinegewichte an, die man unter Zugrundelegung verschiedener Abbauprodukte errechnet. Tab. 19 enthält außer diesen Zahlen (4. Reihe) noch die als „Minimal-Molekulargewichte“ bezeichneten Werte (6. Reihe), wenn man die in der 5. Reihe angegebene Zahl von Abbaumolekülen im Gelatinemolekül annimmt. Außerdem sind noch die bei der Säure- und Basenbindung ermittelten Äquivalentgewichte und bei Annahme, daß Gelatine eine 6saurige Base und eine 9 basische Säure sei, errechneten Molekulargewichte angegeben.

Tabelle 19.

Abbauprodukt	Ermittelt von	%	g Gelatine pro 1 Mol Abbauprod.	Zahl der Abbau- Moleküle	Minimal- Mol-Gew. d. Gelatine
Phenylalanin	H. D. Dakin <sup>1)</sup>	1,4	11800	1	11800
Histidin	D. D. van Slyke <sup>2)</sup>	2,94	5276	2	10552
Asparaginsäure	H. D. Dakin <sup>1)</sup>	3,4	3915	3	11745
Ammoniak	H. D. Dakin <sup>1)</sup>	0,4	4258	3	12774
Lysin	D. D. van Slyke <sup>2)</sup>	5,92	2468	4	9872
Glutaminsäure	H. D. Dakin <sup>1)</sup>	5,8	2536	4	10144
Arginin	D. D. van Slyke <sup>2)</sup>	8,22	2118	5	10590
Leucin	H. D. Dakin <sup>1)</sup>	7,1	1846	6	11076
Maximales Basen- bindungsvermögen	D. M. Greenberg u. C. L. Schmidt <sup>3)</sup> D. J. Hitchcock <sup>4)</sup>	—	1666 1786	6 6	10000 10716
Maximales Säure- bindungsvermögen	D. J. Hitchcock <sup>5)</sup>	—	1124	9	10116

Bei Zugrundelegung der geringen Cystingehalte (0,15% bzw. 0,31%) werden viel höhere Werte, nämlich 77484 bzw. 160133 berechnet.

Diese Berechnungsarten sind aber nicht nur wegen der angeführten Willkürlichkeit bei der Wahl des Ausgangswertes, sondern auch grundsätzlich abzulehnen, sofern man die Gelatine als Aggregat zahlreicher, miteinander nicht identischer Peptone bzw. Peptonkomplexe ansieht und sofern man annimmt, daß verschiedene Glutine sich durch Schwankungen im Gehalt an einzelnen Peptonen und in der Zusammensetzung einzelner Peptone unterscheiden können.

Bei anderen Proteinen scheint diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung zuverlässig zu sein; so gelangt man beim Hämoglobin zu gleichen Werten, ob man vom Gehalt an Eisen, Schwefel oder Arginin oder vom Kohlenoxyd-bindungsvermögen ausgeht, und diese Werte stimmen mit den aus Messungen des osmotischen Druckes gewonnenen überein<sup>6)</sup>. Auch beim Kasein führen Schwefelgehalt und Phosphorgehalt zu gleichen Zahlen.

<sup>1)</sup> Journ. Biol. Chem. **44**, 499 (1920).

<sup>2)</sup> Abderhalden, Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden (Berlin und Wien 1923), 7, 53.

<sup>3)</sup> Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. **21**, 281 (1923/24).

<sup>4)</sup> Journ. gen. Physiol. **6**, 457 (1923/24).

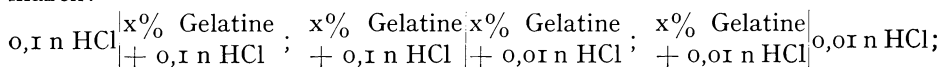
<sup>5)</sup> Journ. gen. Physiol. **6**, 95 (1923/24).

<sup>6)</sup> E. J. Cohn, l. c.

Sehr bemerkenswert sind die niedrigen und in der Größenordnung miteinander übereinstimmenden Zahlen, die C. Paal auf Grund der Siedepunktserhöhung und zahlreiche andere Forscher (s. Tabelle 17) auf Grund des Salzsäurebindungsvermögens der Gelatine berechneten. Die mit einem Mol Salzsäure reagierende Gelatinemenge kann nur als Äquivalentgewicht bezeichnet werden; im Sinne der hier vertretenen Ansicht wird man von dem mittleren Äquivalentgewicht der im Glutin enthaltenen Peptone sprechen müssen. Wenn diese Komplexe ein Verbindungsgewicht zeigen, das mit dem ebullioskopisch gefundenen Werte übereinstimmt, so wird man in diesem das mittlere Molekulargewicht der Glutinpeptone erkennen müssen. Durch Erhitzen (Siedepunktsbestimmung) findet eine Dispergierung des Glutins statt, und die von den Produkten der Dispergierung verursachte Siedepunktserhöhung beweist das Vorliegen kleiner, osmotisch wirksamer Einheiten. Bei den osmotischen Methoden, die bei niederen Temperaturen durchgeführt werden, hat man es mit großen Aggregaten dieser Peptone zu tun, und man erhält deshalb „Molekulargewichte“, die das 20—100fache des ebullioskopischen Wertes betragen. Diese Befunde lassen sich so ungezwungen durch die Auffassung des Glutins als Aggregat von Peptonen erklären, daß sie geradezu als Stütze für diese Auffassung angesehen werden können.

Die Abweichungen, welche die auf Grund der Salzsäurebindung berechneten Gelatineäquivalentgewichte aufweisen, erklären sich teils durch Unterschiede in der Versuchsmethodik (auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden soll), teils durch Verschiedenheiten in der Berechnungsart<sup>1)</sup>, teils aber auch durch Verschiedenheiten in den zu den Versuchen verwendeten Gelatinesorten; diesbezüglich wird man den Aschengehalt, den Gehalt an Gelatosen und Unterschiede in der Vorgeschichte der Gelatine (hydrolytische Einwirkungen) zu bedenken haben. Bei den aus dem osmotischen Druck berechneten Zahlen machen sich Schwankungen noch viel stärker bemerkbar, da bei der Herstellung der Gelatine aus Kollagen der erforderliche Dispergierungsvorgang je nach den Arbeitsbedingungen und dem Quellungsgrad des Kollagens sehr verschieden weit fortgeschritten sein konnte, so daß sich Komplexe von sehr unterschiedlicher Größe bilden konnten.

Einen sehr zuverlässigen Eindruck machen die Ergebnisse von Ferguson und Bacon, die das Diffusionspotential der folgenden Salzsäuregelatinesysteme maßen:



wobei  $x = 0$  bis 17,4 (mit sieben Mittelwerten). Aus der kurvenmäßig dargestellten Abhängigkeit der gemessenen Diffusionspotentiale von der Menge der zugesetzten Gelatine ergibt sich deutlich — im Vergleich zu den analogen Versuchsreihen, bei denen statt Gelatine Natronlauge verwendet wurde —, daß Neutralisation von 1 Äquivalent HCl durch 1090 g Gelatine erfolgt.

A. Küntzel<sup>2)</sup> bestimmte die von 0,2 g Gelatine maximal aufgenommene Säuremenge, indem er die  $p_{\text{H}}$ -Werte der Säurelösungen vor und nach der Einwirkung auf Gelatine bestimmte und aus empirisch ermittelten Kurven die ent-

<sup>1)</sup> S. W. Pauli und E. Valko, Elektrochemie der Kolloide, (Wien 1929) S. 381.

<sup>2)</sup> Biochem. Zeitschr. 209, 371 (1929).

sprechende Anfangs- und Endkonzentration der Säure ablas. Die Differenz dieser beiden Werte ergab die gebundenen Grammäquivalente Säure. Auch für starke Säuren (Salzsäure) wurde diese Berechnungsweise gewählt, weil hierbei die Einführung des Aktivitätskoeffizienten umgangen wird. Der Einfluß gelöster Gelatosen auf den Aktivitätskoeffizienten erklärt wahrscheinlich die Abweichung des titrimetrisch gefundenen von dem elektrometrisch gefundenen Werte.

Die von Wintgen und Löwenthal verwendete Methode von Barger beruht darauf, daß Tropfen von Flüssigkeiten verschiedenen osmotischen Druckes, die sich in einer Kapillare befinden, sich in ihren molaren Konzentrationen dadurch ausgleichen, daß von dem verdünnteren Tröpfchen Lösungsmittel auf das konzentriertere Tröpfchen überdestilliert. Die letzteren wachsen also auf Kosten der ersteren. Diese Größenänderungen lassen sich unter dem Mikroskop verfolgen. Man wechselt nun die Vergleichslösungen so lange, bis keine Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Tropfen beobachtet wird und hat dann in der Molarität der Vergleichslösung auch die Molarität der zu prüfenden Lösung.

Biltz verwendete ein Osmometer mit Kollodiummembran; er fand sehr verschiedene Molekularaggregatwerte, je nach der Gelatinesorte und der gewählten Reinigungsart; anhaltendes Behandeln mit warmem Wasser oder Behandeln mit Alkali übt eine desaggregierende Wirkung aus.

Eggert und Reitstötter verwendeten zur Bestimmung des osmotischen Druckes ein Steigrohr von 7 mm innerer Weite, das am unteren Ende erweitert und mit einem Kollodiumsack überzogen war; dieser mit der Gelatinelösung beschickte Kollodiumsack steckte in einem Gefäß mit 3,35 l Wasser. Das Volumen war so groß gewählt, um Einflüsse von Elektrolytverunreinigungen und von Membrangleichgewichten auszuschließen. Der abgelesene osmotische Druck betrug bei Lösungen verschiedener Konzentration (0,125% bis 0,5%) 1—5 cm Wasser und ergab Molekulargewichte, die bei Handelsgelatinen 20—30000, bei elektrodialytisch gereinigten Gelatinen ca. 40000 betragen. Der Einfluß der Verdünnung war in manchen Fällen ein desaggregierender (Mol.-Gew.-verringender), in anderen Fällen ein aggregierender (Mol.-Gew. erhöhender).

Durch Wasseraufnahme erhöht sich — da das Wasser in Gelatinegallerten nicht frei, sondern an Gelatine gebunden anzunehmen ist — das Molekulargewicht, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, in der auch die Mole  $H_2O$  angegeben sind, die an 1 Mol Gelatine gebunden sind<sup>1)</sup> (siehe Tabelle 20).

Tabelle 20.

	% Gelatine	% $H_2O$	Mol.-Gew.	Mole $H_2O$ pro 1 Mol Gelatine
	100	0	$3,4 \cdot 10^4$	0
(Lufttrockene Gelatine):	85	15	$4,0 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^2$
(Typisches Gelatine-Gel):	20	80	$1,7 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^3$
	10	90	$3,4 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$
	5	95	$6,8 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^4$
	3	97	$1,1 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^4$
	1	99	$3,4 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$

<sup>1)</sup> Eggert und Reitstötter, Zeitschr. f. physik. Chem. **123**, 363 (1926).

Die ersten Anteile des aufgenommenen Wassers durchdringen das Innere der Mizelle; diese Wasseraufnahme ist von großer Wärmetönung begleitet und ähnelt der Hydratation anorganischer Salze. Weitere Wasseraufnahme ist von geringerer Wärmetönung begleitet und ähnelt der Hydratation der Ionen. Noch weitergehende Wasseraufnahme findet sich in den Kapillaren und Vakuolen des Gelatinegels.

Die Methode von R. Wintgen<sup>1)</sup> (Fällung von Gelatine mit Chromhydroxyd-sol) verlangt eine erklärende Einführung in den kolloidchemischen Gedankengang: Man unterscheidet nach R. Zsigmondy<sup>2)</sup> zwei Arten von Kolloidteilchen, Primärteilchen und Sekundärteilchen. Die Primärteilchen sind massive Moleküle oder Molekülaggregate, die Sekundärteilchen sind lockere Aggregate von Primärteilchen mit Zwischenräumen, die durch Wasser oder Elektrolytlösung erfüllt sind. Auf diese Weise hat man sich z. B. auch die Einzelteilchen einer kolloiden Chromhydroxydlösung vorzustellen. Hierzu kommt noch, daß diese Einzelteilchen elektrische Ladung besitzen müssen, da sie nur durch diese abgehalten werden, mit anderen Teilchen gleicher Art zusammenzutreten und sedimentierende Makroteilchen zu bilden. Die elektrische Ladung, die dieses Zusammentreffen verhindert, kommt durch Ionenadsorption zustande. An einzelnen Stellen der Oberfläche eines Sekundärteilchens werden Moleküle basischer Chromsalze (z. B. CrOCl) adsorbiert, so zwar, daß das am sekundären Chromhydroxydteilchen festhaftende positiv geladene CrO-Ion diesem seine Ladung erteilt, während das Cl ionisiert bleibt. Man gelangt so zur folgenden allgemeinen Formel für ein sekundäres kolloides Chromhydroxydteilchen, d. h. für eine Mizelle:  $([y \text{ Cr}_2\text{O}_3; z \text{ MeX}; x \text{ H}_2\text{O}] \text{ CrO}^+)_n \cdot n \text{ Cl}'$ . MeX ist ein Elektrolyt (z. B. HCl oder NH<sub>4</sub>Cl), der intramizellar eingeschlossen ist. Die  $x \text{ H}_2\text{O}$  sind teils als Hydratwasser des Chromoxyds, teils intramizellar vorhanden. Elektrolytlösung (d. h. MeX und H<sub>2</sub>O) ist auch zwischen den Mizellen (d. h. intermizellar) vorhanden; diese Anteile lassen sich durch Ultrafiltration abtrennen; das Ultrafiltrat enthält dann die intermizellare Flüssigkeit.

Das Chlor ist also in einer solchen kolloiden Lösung in dreifacher Form vorhanden: 1. intramizellar (MeX = HCl oder NH<sub>4</sub>Cl); 2. als kompensierendes Ion (Cl'); 3. in der intermizellaren Flüssigkeit (Ultrafiltrat). Auf Grund physikochemischer Messungen (Bestimmung der Leitfähigkeit des Sols und des Ultrafiltrats, Bestimmung der Überführungszahlen und ultramikroskopische Auszählung der Teilchen) gelang es Wintgen, die Indizes (y und z) der obigen Formeln zu berechnen.

Vom Ultrafiltrat befreite kolloide Chromoxydlösungen lassen sich in Konzentrationen von 3,5—4,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> herstellen; sie werden durch Gelatine gefällt, und es läßt sich durch Reihenversuche feststellen, welche Gelatinemenge ein Optimum der Fällung gibt. (Mit zunehmendem Gelatinezusatz tritt erst Trübung, dann Fällung ein, das Volumen der Fällung nimmt zu und nach Überschreitung eines Maximums wieder ab; schließlich findet nur noch Trübung statt.) Die maximal gefällte Gelatinemenge hängt ab von der Konzentration der Lösungen

<sup>1)</sup> Siehe auch Coll. 1924, 457.

<sup>2)</sup> R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl. Leipzig 1918. S. 17; siehe auch W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 262 (1912).

und von der Art der Gelatine und des Chromhydroxydsols. Bei gegebener Gelatine und gleichem Chromhydroxydsol ist das Verhältnis von  $\frac{\text{g Gelatine}}{\text{g Chrom}}$  im Niederschlage (im Punkte maximaler Fällung) unabhängig von der Konzentration der Lösungen.

Bezieht man die gefällte Gelatinemenge nicht auf 1 g Cr, sondern auf ein „Äquivalent-Aggregatgewicht“ des Chromoxydsols, so erweist sie sich auch unabhängig von der Art des Chromoxydsols. Der Begriff des Äquivalentaggregatgewichtes leitet sich folgendermaßen ab:

Unter Äquivalentaggregation<sup>1)</sup> versteht Wintgen die Zahl der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Moleküle, auf welche eine elektrische Ladung entfällt; nach der obigen allgemeinen Formel ist die Äquivalentaggregation = y. Das Produkt aus Äquivalentaggregation und Molekulargewicht, also  $y \cdot 152$  heißt Äquivalentaggregatgewicht; dieses zeigt an, wieviele Gramm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eine Ladung tragen. Man kann nun die Konzentration eines Chromoxydsols in solchen Äquivalenten ausdrücken und erhält dann in dem Ausdruck  $\frac{\text{g Cr}_2\text{O}_3/\text{l}}{y \cdot 152} = n_1$ , die Normalität des Chromoxydsols (in Äquivalentaggregaten ausgedrückt).

Wenn man nun in analoger Weise auch die Gelatinemizelle einer Gelatinelösung durch die Formel ausdrückt:  $([\text{A Gel} + \text{B MeX} + \text{C H}_2\text{O}]\text{Gel}')_n + n \text{H}^+$ , so erhält man: Äquivalentaggregation = A und Äquivalentaggregatgewicht = A · Molgew. = M. Die Normalität der Gelatine (in Äquivalentaggregaten ausgedrückt) ist dann:  $\frac{\text{g Gelatine/l}}{\text{M}} = n_2$ . Da nun bei der gegenseitigen Fällung von Chromoxydsol und Gelatine Ladungsausgleich stattfindet, so muß, wenn bei optimaler Fällung  $a_1 = \text{ccm Chromoxydsol}$  und  $a_2 = \text{ccm Gelatinelösung}$  verbraucht wurden, die Beziehung herrschen:  $n_1 a_1 = n_2 a_2$ ,

$$\text{also } \frac{\text{g Cr}_2\text{O}_3/\text{l}}{y \cdot 152} \cdot a_1 = \frac{\text{g Gel/l}}{\text{M}} \cdot a_2$$

$$\text{und } \text{M} = \frac{\text{g Gel/l}}{\text{g Cr}_2\text{O}_3/\text{l}} \cdot y \cdot 152 \cdot \frac{a_2}{a_1}$$

Setzt man nun die experimentell ermittelten Werte ein, so erhält man für das Äquivalent-Aggregatgewicht der Gelatine je nach der verwendeten Gelatinesorte Werte zwischen 28000 und 31000 (Mittelwert für  $\text{M} = 30000$ )<sup>2)</sup>. M ist also nicht das Molekulargewicht der Gelatine (sofern man bei Gelatine überhaupt von einem Molekulargewicht sprechen kann), sondern die mit einer Ladung versehene Gelatinemasse. Durch Einwirkung von Säuren treten mehrere Ladungen auf, welche die Gelatinemizelle in kleinere Teile zerreißen (peptisieren); dadurch

<sup>1)</sup> Was Wintgen Äquivalentaggregation nennt, nannten W. Pauli Kolloid-äquivalent und R. Zsigmondy Elektroäquivalent (siehe Pauli und Valko, Elektrochemie der Kolloide S. 80).

<sup>2)</sup> Leider haben sich diese Schlußfolgerungen nicht als zuverlässig erwiesen; denn bei Verwendung von Aluminiumhydroxydsolen gelangte Wintgen bei gleicher Versuchsanordnung zu anderen Werten. Über Erklärungsmöglichkeiten siehe R. Wintgen und H. Engelmann (Koll.-Zeitschr. 47, 104 (1929)).



entstehen die wesentlich niedrigeren Verbindungsgewichte (von ca. 1100). Schon beim Erwärmen auf 70° C tritt merkliche Aufladung und Peptisierung ein, was aus dem Ergebnis der Barger-Rast-Bestimmung (19000) erkennbar ist.

Überblickt man die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Molekulargewichte unter Beachtung der bei der Bestimmungsmethode eingehaltenen Arbeitsbedingungen, so erkennt man, wie notwendig es ist, den Molekülbegriff bei Stoffen von der Art der Gelatine klar zu erkennen und zu definieren. Sieht man in der Gelatine ein durch Nebervalenzen zusammengehaltenes Aggregat von Peptonen und nimmt man an, daß manche Peptone durch starke Nebervalenzbindung zu Peptonkomplexen verbunden sind, die mit anderen — oder gleichartigen — Peptonkomplexen durch Nebervalenzen geringerer Stärke verknüpft sind, so erscheint es verständlich, daß unter Bedingungen (Wärme, Elektrolyteinwirkung, starke Verdünnung), bei denen zartere Nebervalenzbindungen gelöst werden, Aggregate von geringerer Größe als selbständige Einheiten auftreten, und daß andererseits in einer erstarrten Gelatinegallerte Nebervalenzbindungen die ganze Masse durchziehen können, so daß man ein Riesemolekül von der Größe der vorliegenden Gallerte vor sich hat. Geht die Dispergierung bis zu den Einzelpeptonen, wie dies beim Sieden einer Gelatinelösung der Fall zu sein scheint, so erhält man bei (ebullioskopischen) Molekulargewichtsbestimmungen die mittlere Größe der durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Aminosäurekomplexe (Peptone). Bestimmt man das mit einem Mol Säure reagierende Gelatinegewicht, so erhält man eine Äquivalentgewichtszahl, die mit dem mittleren Peptongewicht dann zusammenfällt, wenn dieses als einsäurige Base reagiert. Reagiert das Pepton als n-säurige Base, so muß das gefundene Äquivalentgewicht dem n-ten Teile des Peptongewichts entsprechen. Man hat es jedenfalls bei der Gelatine mit sehr verschiedenen „Molekulargewichten“, d. h. Molekül-Aggregatgewichten zu tun, je nachdem, welche Vorgeschichte die Gelatine besitzt und in welchem Reinheits- und Verdünnungsgrade (als Sol oder Gel) sie vorliegt.

Man kann dies alles in der kolloidchemischen Ausdrucksweise als reversible Vorgänge der Zusammenlagerung von Primärteilchen zu Sekundärteilchen bezeichnen, wobei man als Primärteilchen die Peptone oder bestimmte Peptonkomplexe verstehen kann.

### Verhalten des Glutins gegen gerbende Stoffe.

Daß Gelatine durch pflanzliche Gerbstoffe gefällt wird, ist zuerst von Séguin<sup>1)</sup> (1795) beobachtet und zum Ausgangspunkt der ersten Gerbtheorie gemacht worden. Diese Reaktion ist nicht nur zum Nachweis von pflanzlichen Gerbstoffen und zur Unterscheidung von Gerbstoffen und Nichtgerbstoffen wichtig, sondern auch von gerbtheoretischem Interesse, da ihre Aufklärung das Verständnis der pflanzlichen Hautgerbung zu fördern geeignet ist. Denn man wird aus dem Verhalten der Gelatine weitgehend auf das Verhalten von Kollagen gegenüber pflanzlichen Gerbstoffen schließen dürfen.

<sup>1)</sup> Moniteur universal Nr. 110; siehe auch Dingler's polyt. Journ. 18, 346 (1825).

Die Glutin-Gerbstoff-Fällung erfolgt nicht in stöchiometrischen Verhältnissen. Die Zusammensetzung der Fällung hängt in hohem Maße ab von den Versuchsbedingungen, und zwar besonders von der Konzentration der Lösungen, vom Mischungsverhältnis der Komponenten, von der Art des Zusammenbringens der beiden Lösungen (ob die Gelatinelösung in die Gerbstofflösung gegossen wird oder umgekehrt), von der Raschheit des Zufließenlassens, von der Temperatur und von der Gegenwart geringer mineralischer Verunreinigungen der Gelatine. Aus diesem Grunde sind die in Tab. 21 zusammengestellten Angaben des Schrifttums so wenig übereinstimmend.

Tabelle 21.

Beobachter	Der Niederschlag enthält		Bemerkungen
	auf 100 Tl. Leim Tl. Gerbstoff	% Gelatine + % Gerbstoff	
Mulder <sup>1)</sup>	85	54 + 46	Einfließen von Tanninlösung in überschüssige Leimlösung
Mulder	135	42,6 + 57,4	Einfließen von Leimlösung in überschüssige Gerbstofflösung
Gröger <sup>2)</sup>	134	42,7 + 57,3	Ohne nähere Angaben
Böttinger <sup>3)</sup>	51,5	66 + 34	„
Davy <sup>4)</sup>	66	60 + 40	„

J. T. Wood<sup>5)</sup> untersuchte diese Verhältnisse etwas genauer und fand, daß die mit 1 g Gelatine in Verbindung tretende Gerbstoffmenge um so größer ist, je mehr Gerbstoff bei der Niederschlagsbildung vorhanden war. Ein Maximum

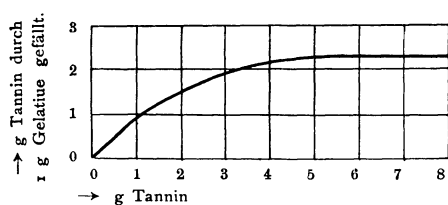


Abb. 38. Die Gerbstoffkonzentration war stets 1%.

wird erreicht, wenn 1 g Gelatine mit 6 g Gerbstoff zusammengebracht wird. Dann enthielt der Niederschlag auf 100 Teile Gelatine 240 Teile Gerbstoff, d. i. 29,4% Gelatine und 60,6% Gerbstoff. Wird aber 1 g Gelatine mit der in diesem Niederschlag enthaltenen Gerbstoffmenge (2,4 g) zusammengebracht, so wird nur 1,6 g Gerbstoff aufgenommen (siehe Abb. 38).

Thomas und Frieden<sup>6)</sup> haben den Einfluß des  $p_H$ -Wertes auf die Gelatine-Tanninfällung studiert, indem sie zuerst das günstigste Verhältnis der Komponenten (für vollständige Fällung) feststellten und dann bei diesem Verhältnis den  $p_H$ -Wert änderten. Als günstigstes Verhältnis ergab sich, wie aus Tab. 22

<sup>1)</sup> Versuch einer allg. physiol. Chem. I, 330 (1844).

<sup>2)</sup> Dinglers polyt. Journ. **126**, 124 (1852).

<sup>3)</sup> Ann. **244**, 227 (1888).

<sup>4)</sup> Philosophical Transactions 1803, 233; H. Davy hatte schon beobachtet, daß das Gewicht der Gelatine-Gerbstofffällung von der Konzentration der verwendeten Lösungen abhängt und um so geringer ist, je verdünnter die Lösungen waren.

<sup>5)</sup> Coll. 1908, 261.

<sup>6)</sup> Ind. Eng. Chem. **15**, 839 (1923).

hervorgeht (Maximum des Niederschlags und Farblosigkeit der überstehenden Lösung), 2 Teile Tannin : 1 Teil Gelatine<sup>1)</sup>.

Tabelle 22.

Tannin : Gelatine		Volumen der Fällung	Aussehen der überstehenden Flüssigkeit
20	1	0,4	gelb
10	1	0,9	„
8	1	0,9	„
6	1	1,4	gelblich
4	1	1,5	„
2	1	2,5	farblos
1	1	1,8	trüb

Das  $p_H$ -Optimum der Gelatine-Tanninfällung wurde bei ca. 4,4 gefunden; unterhalb 4 und oberhalb 5 fanden Thomas und Frieden keine Fällung, sondern nur Opaleszenz. Durch Kochsalzzusatz wurde das optimale  $p_H$ -Bereich erweitert, die Empfindlichkeit der Reaktion (bezüglich Nachweis von Gerbstoffen) aber nicht erhöht (was in Widerspruch steht mit anderen Erfahrungen). Dieser Einfluß des  $p_H$ -Wertes erklärt vielleicht auch den merkwürdigen Befund von H. Weiske<sup>2)</sup>, der nur mit aschenreicher Gelatine Gerbstofffällungen erzielte. Eine vorbehandelte Gelatine, deren Aschengehalt auf 0,62% gebracht war, gab mit Tannin nur eine Opaleszenz; ein Tropfen Salzsäure oder Gipswasser verursachte aber sofortige Fällung. Die Ansicht von Weiske, daß aschenarme Gelatine mit Tannin keinen Niederschlag gibt, ist nicht haltbar, denn zahlreiche Beobachtungen mit isoelektrischer Gelatine von 0,01—0,02% Asche ließen reichliche Fällbarkeit mit Tannin erkennen. Der Weiske'sche Befund ist also wahrscheinlich durch einen ungeeigneten  $p_H$ -Wert der von ihm vorbehandelten Gelatine zu erklären.

Hervorzuheben ist eine Beobachtung von Trunkel<sup>3)</sup>, wonach die Gelatine-Tanninfällung beim Waschen mit Alkohol 97% ihres Tanningehaltes abgibt und wonach die zurückbleibende gerbstoffarme Fällung in Wasser nur spurenweise löslich ist.

Es sollen nun die verschiedenen Auffassungen über das Wesen der Gelatine-Gerbstoff-Fällung besprochen werden. Sie wird von den Gerbereichemikern in verschiedener Weise erklärt:

#### 1. Als Salzbildung.

Die Bildung eines wenig löslichen, wenig hydrolysierbaren Salzes erscheint vielfach als befriedigende Auffassung. Die basischen Gruppen des Glutins verbinden sich mit den sauren Gruppen des Tannins und bilden die dem Leder analoge Fällung. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Fällung von der

<sup>1)</sup> Dieses Ergebnis stimmt nicht mit dem von Wood überein. Schon Humphrey Davy (Philosophical Transactions, 1803, 236) hatte übrigens gefunden, daß die Zusammensetzung der Gelatine-Tanninfällung vom Verhältnisse der Komponenten abhängt und daß Gelatineüberschuß wieder lösend wirkt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **7**, 460 (1883).

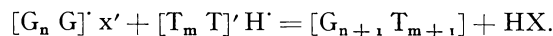
<sup>3)</sup> Biochem. Zeitschr. **26**, 458 (1910).

Verdünnung und vom Überschuß einer Fällungskomponente wird durch das Vorliegen mehrerer basischer Gruppen verschiedenen Basengrades erklärt, demzufolge die Salze verschieden stark hydrolysiert sind, bzw. verschieden weitgehend gebildet werden. Diese einfache Salzbildungstheorie sagt aber nichts aus über die Bedeutung des Zerteilungsgrades der Gerbstoffkomponente. Ein solcher Einfluß ist aber zweifellos vorhanden, wie man aus folgenden Beispielen erkennt: Kristalloide Gallussäure gibt keine Gelatinefällung; semikolloide Tanninlösung, die die gleichen aktiven Phenolgruppen enthält wie die Gallussäure, gibt Fällung. Kristalloide  $\alpha$ -Kieselsäure gibt keine Gelatinefällung; die durch Erwärmen entstehende kolloide  $\beta$ -Kieselsäure, die jedenfalls keine anderen, wohl aber weniger aktive, salzbildende Gruppen enthält als  $\alpha$ -Kieselsäure, gibt Fällung. Kristalloide Chromsalzlösungen geben keine Gelatinefällung; die durch wiederholtes Kochen und Wegdialysieren der Säure gebildeten hochbasischen, kolloiden Chromsalze geben Fällung.

Man muß also wohl dem kolloiden Zerteilungszustande des Gerbstoffs eine maßgebende Rolle bei dem Zustandekommen der Gelatinefällung (sowie auch der Hautgerbung) zusprechen.

2. Als Fällung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide.

In saurer Lösung ist die Gelatine positiv, das Tannin negativ geladen. Beide Stoffe sind als Elektrolyte mit einem Kolloidion aufzufassen. Für ein Gelatineilchen kann die Formel  $[G_n G]^{x'}$  gewählt werden, worin  $G_n$  die Aggregation von ungeladenen Molekülen bedeutet, die durch Adsorption eines ionisierten Gelatinesalzmoleküls eine positive Ladung erhielt; analog bedeutet für ein Gerbstoffteilchen die Formel  $[T_m T]^{H'}$ , daß ein Aggregat von  $m$  Gerbstoffmolekülen durch Adsorption eines ionisierten Gerbstoffmoleküls eine negative Ladung erhalten hat. Der Ladungsausgleich erfolgt nach der Gleichung:



Mehrere solche ungeladene Komplexe vereinigen sich nun, da abstoßende gleichsinnige Ladung fehlt, zu größeren, sedimentierenden Aggregaten. Je nach der Größe von  $n$  und  $m$  (Größe der kolloiden Gelatine- und Gerbstoffteilchen) schwankt das Mengenverhältnis der Komponenten im Niederschlag.

Wie in anderen Beispielen gegenseitiger Kolloidfällung, ist es auch hier notwendig, daß die beiden Komponenten in elektro-stöchiometrischen Mengen aufeinander wirken. Ist die eine Komponente im Überschuß, so ist die Fällung unvollständig, bei großem Überschuß (z. B. von Gelatine) bleibt die Fällung ganz aus. Hier handelt es sich um Schutzkolloidwirkung des Gelatineüberschusses auf den ungeladenen Komplex.

Auch andere kolloide Stoffe wie z. B. Thoriumhydroxyd, Ferrihydroxyd sind als Schutzkolloide wirksam und verhindern die Gerbstoff-Gelatine-Fällung. Andererseits wurde gefunden, daß die kolloide Metaphosphorsäure die Empfindlichkeit der Gelatine-Gerbstoff-Fällung erhöht<sup>1)</sup>.

Eine rein kolloidchemische Deutung der Gelatine-Tanninfällung befriedigt aber auch nicht, weil nicht alle negativ geladenen Kolloid-Ionen mit Gelatinesalzen Fällungen geben (z. B. Seifen) und weil andererseits doch auch nicht-

<sup>1)</sup> E. Stiasny, Der Gerber 1907, 109 und 123.

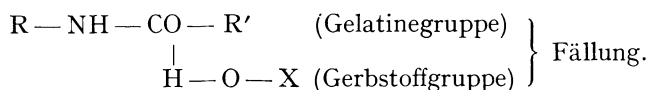
kolloide organische Stoffe hierzu geeignet sind (z. B. Maclurin, Salicylsäuremethylester u. a.).

Man muß demnach neben dem Kolloidcharakter auch das chemische Reaktionsvermögen, also die chemische Konstitution der Fällungskomponenten beachten, und dies führt zu der folgenden Auffassung der Gelatine-Gerbstoff-Fällung.

3. Als Nebenvalenzverbindung zwischen Gelatine und Gerbstoff.

Nebenvalenzbetätigung tritt zumeist dann deutlich auf, wenn die Hauptvalenzen abgesättigt sind und wenn eine Neigung zur Bildung hauptvalentiger Verbindungen nicht besteht. Dies ist z. B. zwischen so schwachen Basen wie Gelatine und so schwachen Säuren wie Tannin der Fall. Es handelt sich hierbei wohl um einen Affinitäts- und Ladungsausgleich, nicht aber um eine Salzbildung im üblichen Sinne.

So wie man die Neutralsalzverbindungen von Aminosäuren und Peptiden und die Molekülverbindungen von Diketopiperazinen mit zahlreichen organischen Stoffen durch Nebenvalenzbetätigung der beiden Komponenten erklärt<sup>1)</sup>, so läßt sich auch die Gelatine-Tanninfällung als Nebenvalenzverbindung auffassen, wobei es — in Analogie zu ähnlichen Verbindungstypen — nicht der Proteinstickstoff, sondern der Karbonylsauerstoff der Peptidgruppen sein kann, der die Nebenvalenz betätigt. Beim pflanzlichen Gerbstoff muß es der Wasserstoff der Phenolgruppen sein, denn Verbindungen, in denen dieser Wasserstoff substituiert ist, geben keine Gelatinefällung.



K. Freudenberg<sup>2)</sup> hat zuerst an der Hand einer überzeugenden Sammlung von Beispielen aus dem Gebiete der organischen Chemie darauf hingewiesen, daß man von einfachen Stickstoffverbindungen (Ammoniak, Hydrazin usw.) bis zu komplizierten Alkaloiden Molekülverbindungen mit Phenolen verschiedener Art kennt, bei denen das Verhältniß der Komponenten durch kleine ganze Zahlen ausdrückbar ist (siehe Tabelle 23), und daß ebenso von „Sauerstoffbasen“ solche einfache Molekülverbindungen mit Phenolen bekannt sind (siehe Tabelle 24).

Indem Freudenberg die Gelatine-Tanninreaktion von der Gelatinekomponente bis zu den einfachsten Amidn und von der Tanninkomponente bis zu den einfachsten Phenolen verfolgte, kam er zu dem Schluß, daß die Gelatine-Gerbstofffällung (sowie die pflanzliche Gerbung) auf der Bildung solcher Molekülverbindungen beruht<sup>3)</sup>.

Diese „Gerbtheorie“ verlangt nur noch eine Ergänzung betreffend den für die Gerbwirkung wesentlichen Zerteilungsgrad des gerbenden Stoffes.

<sup>1)</sup> Siehe S. 77.

<sup>2)</sup> Coll. 1921, 353.

<sup>3)</sup> Auch P. Askenasy (Coll. 1920, 473, Anm.) vertrat die Ansicht, „daß Leder das Ergebnis einer koordinativen Anlagerung von Hautsubstanz und Gerbstoff im Sinne der Theorie Werners ist“.

Tabelle 23.

	Phenol	$\beta$ -Naphthol	o-Kresol	Resorcin	Brenz- katechin	Hydro- chinon	Pyrogallol	Phloroglucin	Catechin
Ammoniak	—	—	—	1 : 1	—	—	1 : 1	—	—
Hydrazin	—	—	—	—	—	1 : 1	—	—	—
Diäthylendiamin	1 : 1	—	—	—	—	1 : 1	—	—	—
Hexamethylentetramin	1 : 3	—	—	1 : 1	1 : 2	1 : 1	1 : 2	1 : 1	—
Harnstoff	1 : 2	—	—	—	—	—	—	—	—
Anilin	1 : 1	1 : 1	—	—	—	2 : 1	2 : 1	—	—
p-Toluidin	1 : 1	1 : 1	—	—	—	2 : 1	—	—	—
$\alpha$ -Naphthylamin	1 : 1	—	—	—	—	—	—	—	—
Antipyrin	—	—	1 : 1	1 : 1	2 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 1	—
Chinolin	—	—	—	2 : 1	—	2 : 1	3 : 1	—	—
Pyridin	—	—	—	—	—	1 : 1	—	—	—
Chinin	1 : 1	—	—	—	—	—	—	—	—
Coffein	—	—	—	—	—	—	1 : 1	1 : 1	1 : 1

Tabelle 24.

	Resorcin	Hydrochinon	Pyrogallol
Cineol	2 : 1	—	1 : 1
Oxalsäureester	—	1 : 1	—
Zimmtaldehyd	—	2 : 1	—
Dimethylpyron	—	1 : 1	—
Amylenhydrat	—	1 : 1	—
Trimethylcarbinol	—	1 : 1	—
Kampher	1 : 1 u. 2 : 1	—	—

Zu dem jahrzehntelangen Streite zwischen Anhängern der „chemischen“ und der „physikalischen“ Gerbauffassung (wie man diese früher nannte), sei an dieser Stelle folgendes gesagt:

Es ist selbstverständlich, daß die Haut chemisch zu reagieren vermag; dies kann auf sehr verschiedene Weise geschehen. Wenn man als chemische Reaktion in weitem Sinne nicht nur Kondensationen, Oxydationen, Salzbildungen usw., sondern auch Nebenvalenzbetätigung (Bildung von Molekülverbindungen, Adsorptionen usw.) ansieht, so wird auch die Gerbung als chemischer Vorgang anzusprechen sein. Das Zustandekommen einer Gerbung ist aber nicht nur an die Betätigung von Haupt- oder Nebenvalenzen, sondern auch an gewisse Bedingungen geknüpft, die den Zerteilungsgrad (oder die Teilchengröße) des gerbenden Stoffes betreffen. Nicht jede Salzbildung ist Gerbung, nicht jede Molekülverbindung der Haut ist Leder. Bei der pflanzlichen Gerbung, der Mineralgerbung und der Fettgerbung ist der kolloide Zerteilungsgrad des gerbenden Stoffes deutliche Vorbedingung für die Gerbwirkung. Den Einfluß des Zerteilungsgrades sieht man nicht nur beim Vergleich von konstitutionell verwandten gerbenden und nichtgerbenden Stoffen (z. B. Gallussäure und Tannin), sondern auch bei ein und demselben Gerbstofftypus, wenn man Fraktionen verschiedener Teilchengröße miteinander vergleicht. So z. B. geben Aussalzfractionen von Mimosarindenauszug um so geringere Mengen unauswaschbaren

Gerbstoffs an Hautpulver ab, je kleinteiliger diese Fraktionen sind. Bei basischen Chromsalzen wird mit zunehmender Molekülgröße der — ins kolloide Gebiet reichenden — Chromverbindungen die Gerbwirkung bis zu einem bestimmten Teilchengrößenoptimum gesteigert und beim Überschreiten dieser optimalen Teilchengröße wieder vermindert. Verminderung der Gerbwirkung zeigt sich auch bei den pflanzlichen Gerbstoffen, wenn die Teilchengröße ein gewisses Maß übersteigt, wie dies bei den Phlobaphenen der Fall ist.

Bei dieser Betrachtungsweise erscheint es nur natürlich, daß für das Verständnis des Gerbvorganges sowohl konstitutionelle Bedingungen wie Bedingungen des Zerteilungsgrades maßgebend sind. Eine einseitige Beurteilung eines Gerbstoffes — nur nach Konstitution oder nur nach kolloidem Zerteilungsgrad — ist unzureichend.

#### 4. Umwandlung der elektrisch geladenen, lyophilen Gelatine in ein ungeladenes, lyophobes Kolloid.

H. R. Kruyt<sup>1)</sup> und H. G. Bungenberg de Jong<sup>2)</sup> fassen die Ausflockung eines lyophilen Kolloids durch Elektrolyte als einen Vorgang auf, der sich in zwei Stufen zerlegen läßt: Entfernung der Ladung und Entfernung der Wasserhüllen. Eines allein genügt nicht, denn bei alleiniger Entfernung der Ladung bleibt das Gelatineteilchen mit einer Wasserhülle zurück, die das Teilchen gegen Ausflockung schützt; bei alleiniger Entfernung der Wasserhülle hinterbleibt das Teilchen in geladenem Zustande, und durch diese Ladung wird — infolge gegenseitiger Abstoßung anderer Teilchen — das Zusammentreten zu sedimentierenden Teilchen gehindert.

Bei der Einwirkung von Tannin auf Gelatine orientiert sich die lyophile Zuckergruppe des Tanninmoleküls zu den aktiven Gruppen der Gelatine, und es werden die lyophoben Phenolgruppen des Tannins nach außen gerichtet. Dadurch erhält der Gelatine-Tanninkomplex lyophoben Charakter. Die entgegengesetzten elektrischen Ladungen der betreffenden Gruppen im Gelatine- und Tanninmolekül hatten sich ausgeglichen, so daß der Gelatine-Tanninkomplex ungeladen erscheint. Einer Ausflockung des lyophoben, ungeladenen Komplexes steht nun nichts im Wege.

Im Sinne dieser Auffassung wird jeder Gerbvorgang als Entladen und Lyophobmachen der Haut zu bezeichnen sein. Das Zustandekommen der orientierten Adsorption von Gerbstoff an Gelatine oder Haut hat Nebenvalenzbetätigung der beiden Komponenten zur Voraussetzung.

In ähnlicher Weise erklären L. Meunier und K. Le Viet<sup>3)</sup> das Quellungsvermögen der Haut durch die lyophile  $\text{NH}_2$ -Gruppe, die bei der Einwirkung gerbender Stoffe ihr Wasserbindungsvermögen verliert, lyophob und wasserresistent wird.

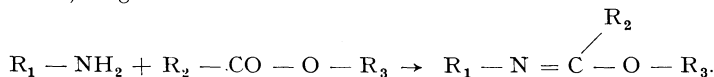
Die folgenden, zum Teil schon veralteten Auffassungen der Gelatine-Gerbstoff-Fällung seien hier nur kurz erwähnt.

<sup>1)</sup> Koll.-Ztschr. **31**, 338, (1922).

<sup>2)</sup> Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **42**, 437 (1923); siehe auch l.c. **46**, 727 (1927); Coll. 1925, 341 und 1929, 545.

<sup>3)</sup> J.I.S.L.T.C. **14**, 153 und 524 (1930).

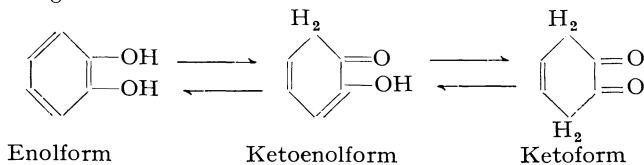
5. M. Nierenstein<sup>1)</sup> formuliert den Vorgang der Einwirkung von Tannin auf Haut (bzw. Gelatine) unter Zugrundelegung der Schiff'schen Digallussäureformel (für das Tannin) folgendermaßen:



Eine solche Reaktion von primären Aminen mit der Carbonylgruppe von Säureestern ist ohne Analogiefälle und deshalb abzulehnen. Die Reaktion von primären Aminen mit den Carbonylgruppen von Aldehyden stellt einen ganz anderen Vorgang dar (siehe S. 78).

6. W. Fahrion<sup>2)</sup> nahm an, daß die pflanzlichen Gerbstoffe primär zu Chinonen oxydiert sein müssen, um gerbend wirken zu können. Die Gelatine-Tanninfällung wäre also als eine Gelatine-Chinonreaktion aufzufassen. Die Voraussetzung Fahrions ist wohl nicht zutreffend, da sich Gerbstoffe in sauren Lösungen und unter den in Betracht kommenden Bedingungen nicht zu Chinonen oxydieren.

7. Powarnin<sup>3)</sup> sieht in dem „aktiven Carbonyl“ die wesentliche Bedingung für die pflanzliche Gerbwirkung (und also auch für die Gelatine-Tanninfällung). Ein aktives Carbonyl ist durch eine zwischen Enol- und Ketoform oszillierende, bewegliche Sauerstoffbindung ausgezeichnet. Das aktive Carbonyl ist also ein dynamischer Begriff:



Die von Powarnin hergestellten Molekülverbindungen von Diketopiperazin („Protohautsubstanz“) mit Phenolen werden als Modelle der Lederbildung angesehen und ihre Bildung mit dem aktiven Carbonyl der Phenole in Beziehung gebracht. Powarnin betrachtet nur denjenigen Gerbstoff als im Leder (an Kollagen) gebunden, der mit Alkohol nicht auswaschbar ist. In Übertragung auf die Gelatine-Tanninfällung sollte, da diese Fällung etwa 97% des Tannins an Alkohol abgibt, ein Verhältnis von Gelatine zu gebundenem Gerbstoff resultieren, das durch stöchiometrische Zahlen nicht glaubwürdig formulierbar ist.

### Einwirkung von Formaldehyd auf Gelatine.

Gelatinelösung wird durch Formaldehyd nicht gefällt, wohl aber erweist sich die nach dem Erkalten gebildete Gelatinegallerte als heißwasserunlöslich. Ebenso wird feste Gelatine durch Formaldehyd so verändert („gehärtet“), daß sie durch heißes Wasser nicht mehr in Lösung gebracht werden kann. Eine analoge Wirkung übt Formaldehyd auf Kollagen aus, und hierauf beruht die technisch wichtige Formaldehydgerbung. Die von Gelatine gebundenen Formaldehydmengen schwanken je nach den Versuchsbedingungen. Im Maximum werden von 100 g Gelatine (Trockensubstanz) 4–4,8 g HCHO aufgenommen<sup>4)</sup>.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf Gelatine wird allgemein als rein chemischer Vorgang aufgefaßt, so zwar, daß Formaldehyd auf die basischen Gruppen der Gelatine einwirkt und diese in neutrale Gruppen verwandelt. Die primären Aminogruppen werden hierbei (über das Zwischenglied der Triformaldehydverbindung) in Methylenaminogruppen umgewandelt<sup>5)</sup>:

<sup>1)</sup> Coll. 1905, 159.

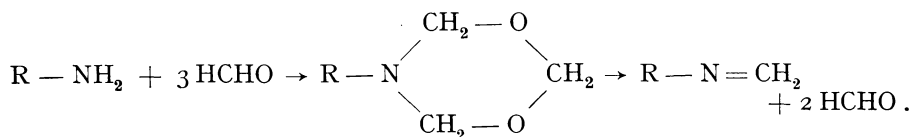
<sup>2)</sup> Coll. 1903, 253.

<sup>3)</sup> Coll. 1914, 633.

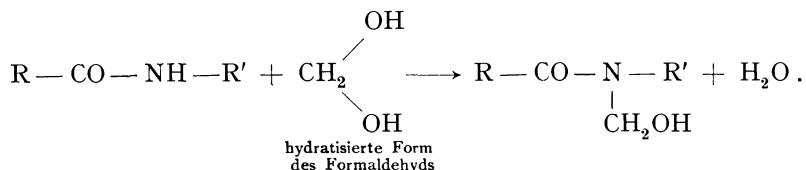
<sup>4)</sup> L. Meunier und A. Seyewetz, Coll. 1908, 198.

<sup>5)</sup> Siehe S. 79.





Die Peptidgruppen reagieren unter Bildung von Methylolgruppen:



Dies gilt auch — wie Bergmann (l. c.) zeigte — für die zyklisch angeordneten Peptidgruppen (in Diketopiperazinen).

Die freien Aminogruppen reagieren rasch, die Peptidgruppen nur allmählich; aus diesem Grunde dauert die Formaldehydaufnahme durch Proteine längere Zeit an; so fand Schwarz<sup>1)</sup>, daß Serumalbumin rasch 24 HCHO pro 100 N aufnimmt, daß aber nach weiterer mehrmonatiger Einwirkung 43 HCHO reagiert haben. Der langsame Verlauf der Formaldehydgerbung wird hierdurch auch erklärlich.

Nicht mit allen basischen Gruppen des Proteins reagiert der Formaldehyd; so z. B. wird, wie O. Gerngroß zeigte, der Imidazolrest (im Histidin) nicht angegriffen. Beweis: Die für Imidazol kennzeichnende Rotfärbung mit Diazobenzolsulfosäure und Soda<sup>2)</sup> wird durch Formaldehyd nicht gehindert.

Die Formaldehyd-Gelatineverbindung ist gegen heißes Wasser und gegen starke Säuren nicht beständig. Durch wiederholtes Waschen mit kochendem Wasser oder durch Erhitzen mit Wasser auf 110° C oder durch kalte Einwirkung von 15%iger Salzsäure wird sie zerlegt.

Wie schon bei der Besprechung der Formoltitration (siehe S. 79) ausgeführt, geht die Reaktion zwischen Formaldehyd und den basischen Proteingruppen nur im alkalischen p<sub>H</sub>-Gebiet zu Ende. A. W. Thomas<sup>3)</sup> fand, daß die von Gelatine aufgenommene Formaldehydmenge mit steigenden p<sub>H</sub>-Werten (zwischen 4 und 9) zunimmt, und daß bei p<sub>H</sub> = 9 von der gegerbten Gelatine die geringsten Mengen an kochendes Wasser abgegeben werden. Bei p<sub>H</sub> > 9 nimmt die Formaldehydaufnahme wieder stark ab.

Hervorzuheben ist die Aziditätserhöhung, welche Gelatine (sowie auch Kollagen) durch Behandlung mit Formaldehyd erfährt. Diese Aziditätserhöhung beruht auf der Umwandlung von basischen in neutrale Gruppen und äußert sich bei löslichen Proteinen und Proteinabbauprodukten in der Formoltitration und bei unlöslichen Proteinen (Kollagen) in einer Verringerung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **31**, 460 (1900).

<sup>2)</sup> O. Gerngroß (Coll. 1920, 10) hatte gezeigt, daß die Haut mit Diazobenzolsulfosäure und Soda blutrote Färbung gibt, die mit verdünnter Säure in Gelb und mit Alkali wieder in Rot umschlägt, was das Vorhandensein von reaktionsfähigen Imidazolringen beweist.

<sup>3)</sup> A. W. Thomas, M. W. Kelly und St. B. Foster, J.A.L.C.A. **21**, 57 (1926).

des Säureaufnahmevermögens<sup>1)</sup>, in einer Erhöhung des Alkaliaufnahmevermögens<sup>2)</sup> und in einer Verschiebung des isoelektrischen Punktes nach der sauren Seite hin<sup>3)</sup>.

Die Verminderung des Säureaufnahmevermögens geht parallel mit der Begünstigung der Formaldehydgerbung und verläuft analog wie die Aziditätserhöhung bei der Formoltitration. Je größer der Formaldehydüberschuß und je weniger sauer die Lösung, desto stärker ist die Wirkung. Deshalb wird die Formoltitration in alkalischer Lösung ausgeführt und deshalb wird auch in (schwach) alkalischer Lösung gegerbt. Schwache organische Säuren wirken deshalb auch weniger hemmend auf die Formaldehydwirkung als stark mineralische Säuren, wie aus folgender, einer Arbeit von O. Gerngroß<sup>4)</sup> entnommenen Tabelle ersichtlich ist (siehe Tabelle 25).

Tabelle 25.

Angewandte Säure (85 ccm 0,0588 n Säure + 3 g Hautpulver)	Verminderung der Säureaufnahme in % der nor- malen Aufnahme
Schwefelsäure	12,12
Salzsäure	16,27
Dichloressigsäure	12,22
Oxalsäure	14,16
Chloressigsäure	21,61
Ameisensäure	25,77
Essigsäure	39,41
Propionsäure	51,67

Durch die Einwirkung von Formaldehyd auf die basischen Gruppen des Kollagens wird nicht nur die Aufnahme von Säuren und Alkalien, sondern auch die Aufnahme von pflanzlichen Gerbstoffen, Farbstoffen und Chromsalzen beeinflusst. Die Verringerung der Aufnahme pflanzlicher Gerbstoffe<sup>5)</sup> ist von technischem Interesse; die Beeinflussung der Chromaufnahme hat theoretische Beachtung gefunden<sup>6)</sup>.

### Einwirkung von Chinon auf Gelatine.

L. Meunier und A. Seyewetz<sup>7)</sup> haben gefunden, daß verschiedene Phenole und Naphthole in alkalischer Lösung Gelatine unlöslich machen, und daß die wirksamen Stoffe bei dieser Umwandlung die durch Oxydation (Luftsauerstoff) entstehenden Chinone sind. Durch die Chinongerbung wird die Gelatine nicht nur gegen kochendes Wasser, sondern auch gegen verdünnte Säuren und Alkalien

<sup>1)</sup> E. Stiasny, Coll. 1908, 132; O. Gerngroß, Coll. 1920, 2 und 565.

<sup>2)</sup> O. Gerngroß, Coll. 1922, 229.

<sup>3)</sup> O. Gerngroß und St. Bach (Coll. 1923, 378) fanden, daß der isoelektrische Punkt von Gelatine durch Formaldehyd um ca. 0,45 herabgedrückt wird.

<sup>4)</sup> Coll. 1920, 7.

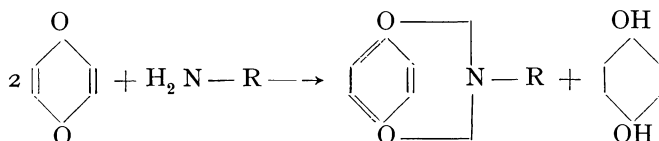
<sup>5)</sup> O. Gerngroß und H. Roser, Coll. 1922, 1 und 28; siehe auch R. Tatarskaja, Coll. 1929, 647.

<sup>6)</sup> Siehe 28. Kapitel.

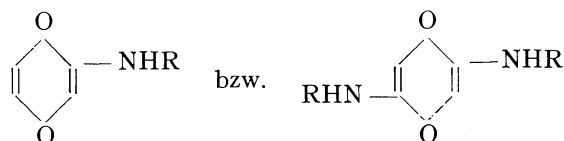
<sup>7)</sup> Coll. 1908, 195.

beständig gemacht. Die hierzu erforderlichen Chinonmengen sind sehr gering; 1% Chinon (vom Gelatine- oder Kollagengewicht) reicht völlig aus. Die Chinongerbung ist begleitet von einer zunehmenden Dunkel (Braun- bis Schwarz)-färbung der Gelatine. Die Geschwindigkeit des Vorgangs hängt von der Chinonkonzentration, dem  $p_H$ -Wert der Lösung und der Art des verwendeten Chinons ab. Mit zunehmender Gerbgeschwindigkeit nimmt das Eindringungsvermögen in die Haut ab<sup>1)</sup>. Die Chinongerbung ist stets von einer Hydrochinonbildung begleitet, die durch Titration mit Jodlösung (unter Zusatz gesättigter Natriumbicarbonatlösung) verfolgt werden kann. Der Chinongehalt läßt sich durch Zusatz von Jodkali und Titration des freiwerdenden Jods bestimmen. Wohl bildet sich auch beim Altern von Chinonlösungen (in Abwesenheit von Gelatine) Hydrochinon; dies geschieht aber in viel geringeren Mengen als bei Gelatinezusatz. L. Meunier und M. Queroix<sup>2)</sup> gelangten zu der Ansicht, daß die Chinongerbung in zwei Phasen verläuft: 1. Oxydation der Aminogruppen des Proteins (unter Bildung von Hydrochinon), 2. Reaktion des überschüssigen Chinons auf das oxydierte Protein. Auch W. Fahrion<sup>3)</sup> hatte sich in diesem Sinne ausgesprochen und diese Auffassung der Chinongerbung auch auf die pflanzliche Gerbung übertragen.

L. Meunier und W. Fahrion geben dem Vorgange der Chinongerbung folgende Formulierung:



Viel annehmbarer erscheint die, auch von S. Hilpert und F. Brauns<sup>4)</sup> gewählte Auffassung, wonach sich bei der Einwirkung von Chinon auf Amine (im vorliegenden Falle auf Gelatine bzw. Kollagen) Aminoquinone der Formeln



bilden<sup>5)</sup>. Solche Verbindungen mit aromatischen Aminen (z. B. Anilin) sind längst bekannt; mit Aminosäuren sind sie wegen der zerstörenden Chinonwirkung nicht erhältlich; mit Aminosäureestern wurden sie von E. Fischer und H. Schrader<sup>6)</sup> dargestellt. Hilpert und Brauns (l. c.) haben auch Verbindungen von Chinonen mit dem schwach basischen Glycinanilid in kristalli-

<sup>1)</sup> L. Meunier und A. Seyewetz, Coll. 1914, 523.

<sup>2)</sup> Le Cuir **13**, 520 (1924), siehe auch Coll. 1925, 219.

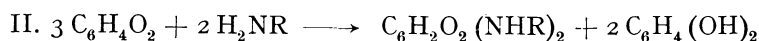
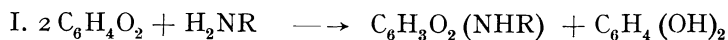
<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2083, 2135, 2187.

<sup>4)</sup> Coll. 1925, 64.

<sup>5)</sup> E. A. Cooper und S. D. Nicholas erklären die bakterizide Chinonwirkung durch eine analoge Reaktion auf Zellbestandteile [Journ. Soc. Chem. Ind. **46**, T, 59, (1927)].

<sup>6)</sup> Ber. **43**, 525 (1910).

siertem, reinem Zustande gewonnen. Die Frage, ob ein oder zwei solcher Aminreste in das Chinon eintreten, konnte durch Bestimmung des Chinonverbrauchs und der Hydrochinonbildung beantwortet werden. Im ersteren Falle bleiben auf zwei verbrauchte Chinonmoleküle ein Hydrochinonmolekül, im letzteren Falle auf drei Chinonmoleküle zwei Hydrochinonmoleküle in der Gerbflüssigkeit zurück.



In schwach saurer und in alkoholischer Lösung verläuft der Vorgang nach Gleichung I. In neutraler oder schwach essigsaurer Lösung wird etwa ein Drittel weniger Hydrochinon gebildet. In alkalischer Lösung scheinen sich polymere Oxychinone zu bilden, die alle Eigenschaften eines hochmolekularen Gerbstoffs (Fällung durch Gelatine, Alkaloide, Säuren und Salze) aufweisen und von der Haut langsam, aber vollständig aufgenommen werden. Die Chinon-

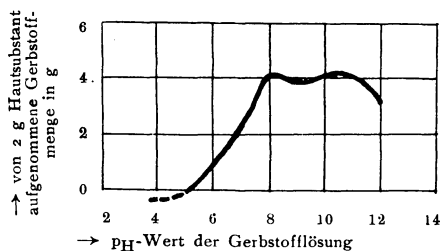


Abb. 39. Aufnahme von Chinon durch Hautpulver bei verschiedenen pH-Werten.

Tannin-Konz. 40 g/l  
Chinon-Konz. 13 · 7 g/l  
Versuchsdauer 24 Std.

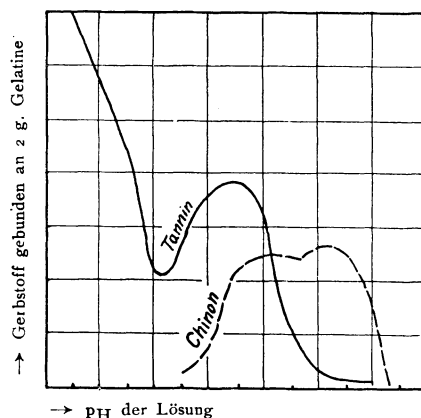


Abb. 40. Einfluß des pH-Wertes auf die Geschwindigkeit der Chinon- und Tannin-Aufnahme durch Hautpulver.

gerbung wird demnach als ein Vorgang aufgefaßt, der sich in zwei Teile zerlegen läßt:

1. Kupplung der Aminogruppen des Proteins mit Chinon (rascher Vorgang).
2. Verbindung zwischen der Haut und den polymeren Oxychinonen<sup>1)</sup> (langsamer Vorgang). Der zweite Teil hat Ähnlichkeit mit der pflanzlichen Gerbung.

A. W. Thomas und M. W. Kelly<sup>2)</sup> haben den Einfluß der Zeit und des pH-Wertes auf die Chinongerbung genauer geprüft und gefunden, daß die Gerbwirkung nach zwei Wochen ihr Maximum erreicht und in einem pH-Bereich von 8—11 ein breites Optimum aufweist (siehe Abb. 39).

Vergleicht man die Gerbstoffaufnahme aus pflanzlichen Gerbrühen mit der aus Chinonlösungen (siehe Abb. 40), so zeigt sich, daß letztere in wesentlich

<sup>1)</sup> Den unter dem Namen Tannomelan zusammengefaßten kolloiden Oxydationsprodukten des Chinons ist von verschiedenen Seiten die Gesamtwirkung bei der Chinongerbung zugeschrieben worden.

<sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. 18, 625 (1925).

alkalischerem Gebiete erfolgt. Wenn Gerbstoff aus pflanzlichen Gerbbrühen auch bei  $p_H$ -Werten über 7,7 (dem vermeintlichen zweiten isoelektrischen Punkte der Gelatine und des Kollagens) aufgenommen wird (reines, nichtgerbstoffreies Tannin gerbt bei  $p_H > 8$  nicht), so wird dies von den genannten Autoren so gedeutet, daß die Nichtgerbstoffe in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff zu chinonartigen Stoffen oxydiert werden und daß diese Chinone dann gerbend wirken (vgl. auch S. 135).

So sehen wir, daß von verschiedenen Gerbereichemikern (Meunier, Fahrion, Hilpert und Thomas) enge Beziehungen zwischen Chinongerbung und pflanzlicher Gerbung angenommen, wenn auch verschieden gedeutet werden.

### Einwirkung von Halogenen auf Gelatine.

Wenn man Gelatineblätter erst in Wasser quellen läßt, dann einer mehrstündigen Behandlung mit Bromwasser aussetzt und von überschüssigem Brom gründlich mit Wasser und mit Natriumbisulfit auswäscht, so erhält man eine, in kochendem Wasser unlösliche bromgegerbte Gelatine. Die mit Bisulfit gewaschene Bromgelatine enthält 0,90% Brom (% vom Gewicht der trockenen Gelatine<sup>1</sup>). Man erreicht das gleiche Ergebnis, ob man mit Bromwasser (empfohlen wird eine Lösung von 100 ccm gesättigtem Bromwasser [3%ig] + 400 ccm Wasser + 100 g Kochsalz) oder ob man mit Natriumhypobromit (aus 100 ccm gesättigtem Bromwasser [3%ig] + 400 ccm Wasser + 1,5 g Ätznatron) arbeitet. Das Kochsalz wird — im ersten Falle — zur Verhinderung der Schwellung durch gebildete Bromwasserstoffsäure zugesetzt.

Die Wirkung von Chlorwasser und von Hypochloritlösung ist ähnlich, verlangt aber größere Vorsicht, weil bei Abwesenheit von schwellungshemmenden Zusätzen (Kochsalz) oder bei Temperaturen über 12° C eine Zerstörung der Gelatine zu erwarten ist. Einwirkung von Chlorgas wirkt nur zerstörend, ohne zu gerben (d. h. unlöslich zu machen). Zur Gerbung werden für 10 g Gelatine 500 ccm gesättigtes Chlorwasser + 50 g Kochsalz bei Temperaturen um 0° C empfohlen. Am besten ist es, Kaliumhypochlorit (Javelle'sche Lauge) zu verwenden, und zwar 100 ccm Javelle'sche Lauge ( $11 = 8,51\text{Cl}_2$ ) + 400 ccm Wasser (ev. + 2 ccm konz. Salzsäure). Die chlorgegerbte Gelatine enthält 0,25 bis 0,5%  $\text{Cl}^2$ ).

Meunier und Seyewetz empfehlen eine leichte Angerbung mit Chlor zur Konservierung von Feinlederblößen und zur Vorbehandlung vor der Ausgerbung mit Gerbmitteln üblicher Art.

Jod wirkt weder in Dampfform noch in Jodkaliumlösung gerbend auf Gelatine oder Kollagen.

<sup>1</sup>) L. Meunier und A. Seyewetz, Coll. 1911, 289.

<sup>2</sup>) L. Meunier und A. Seyewetz, Coll. 1911, 373. Cross, Bevan und Briggs (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 260 [1908]) haben bei der Chlorierung von Gelatine einen Chlorgehalt von 15,4% (bezogen auf trockene Gelatine) erhalten; sie haben Baumwollfäden in Gelatinelösung getaucht und dann einem Chlorstrom ausgesetzt. Die gechlorte Gelatine gab an Thiosulfat das Chlor nicht ab, wurde aber von Schwefelsäure zerlegt unter Rückbildung der ursprünglichen Gelatine.

### Das Donnan'sche Membrangleichgewicht.

Zahlreiche Vorgänge im Gerbereibetrieb haben in den letzten Jahren eine Deutung erfahren, die auf den Gesetzmäßigkeiten des Donnan'schen Membrangleichgewichtes beruht; dies gilt vor allem für die von H. R. Procter<sup>1)</sup> vorgeschlagene Theorie der Säurequellung, ferner für die von J. Loeb<sup>2)</sup> zur Erklärung allgemeiner kolloidchemischer Vorgänge ausgesprochenen Anschauungen, sowie für die von H. R. Procter und J. A. Wilson<sup>3)</sup> aufgestellte Gerbtheorie. Eine Anwendung auf Färbe- und Chromgerbe-Vorgänge gaben E. Elöd und E. Silva<sup>4)</sup>.

Die Donnan'schen Überlegungen<sup>5)</sup> gingen von einem Elektrolyten aus, der ein kolloides (unbewegliches) und ein bewegliches Ion besitzt und dessen Lösung durch eine semipermeable Membran von einer Elektrolytlösung getrennt ist, die das gleiche bewegliche Ion wie der Kolloid-Elektrolyt enthält. Später wurden die sich hieraus ergebenden Gesetzmäßigkeiten auch auf jene Fälle übertragen, bei denen ein ungelöstes Protein (z. B. Kollagen) mit Säuren und Säure-Salzgemischen oder mit Alkalien und Alkali-Salzgemischen in Berührung kam. Es soll nun zunächst die ursprüngliche Donnan'sche Ableitung gegeben werden.

Durch eine Membran sei Innenflüssigkeit von Außenflüssigkeit getrennt. Die Innenflüssigkeit enthält den Kolloidelektrolyten  $R'Na'$ , die Außenflüssigkeit einen Elektrolyten mit gleichem beweglichen Ion ( $Na'$ ), also z. B.  $Na'Cl'$ . Es wird sich ein Ionengleichgewicht einstellen, das einen osmotischen Druckausgleich anstrebt und das dem Gesetze der Elektroneutralität (gleichviele Kationen wie Anionen in der Innen- bzw. Außenflüssigkeit) Rechnung trägt. Wären sämtliche Ionen beweglich und dialysierfähig, so würde dieses Gleichgewicht sich einfach so einstellen, daß in der Innen- und Außenflüssigkeit gleiche Konzentrationen von  $R'$ ,  $Na'$  und  $Cl'$  vorhanden wären. Da aber die kolloiden  $R'$ -Ionen in der Innenflüssigkeit verbleiben müssen, so muß die Ionenverteilung eine andere sein. Man gelangt zu dieser neuen Verteilung auf Grund thermodynamischer Betrachtungen<sup>6)</sup> und auf Grund der einfachen Überlegung<sup>7)</sup>, daß Kationen und Anionen nicht einzeln, sondern nur in Paaren die Membran durchdringen können (weil sonst die Elektroneutralität verletzt würde), und daß die Geschwindigkeit des Durchdringens von der Häufigkeit des gleichzeitigen Auftreffens beider Ionen auf die Membran bedingt ist. Diese Häufigkeit hängt aber von der Konzentration des Kations und der des Anions, also vom Produkte der beiden Konzentrationen ab. Im Gleichgewichtszustande durchdringt ein Ionenpaar die Membran in beiden Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit, es muß also auch das Produkt der Konzentrationen der beiden Ionen in der Innen- und Außenflüssigkeit gleich sein. Für die Verteilung von  $NaCl$  in den beiden Flüssigkeiten gilt also  $[Na'] \cdot [Cl'] = [Na']_a \cdot [Cl']_a$ ,

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **105**, 313 (1914).

<sup>2)</sup> Proteins and the theory of colloidal behavior, New York 1922.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **109**, 1327 (1916).

<sup>4)</sup> Z. f. physik. Ch. **137**, 142 (1928).

<sup>5)</sup> F. G. Donnan, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 572 (1911).

<sup>6)</sup> F. G. Donnan, loc. cit.

<sup>7)</sup> J. A. Wilson, Lederfabrikation, Deutsche Bearbeitung, 2. Aufl., von F. Stather und M. Gierrh, Wien 1930, S. 103.

wobei  $[\text{Na}']_i$  = die Konzentration der Natriumionen in der Innenflüssigkeit,  
 $[\text{Na}']_a$  = „ „ „ „ „ „ Außenflüssigkeit,  
 $[\text{Cl}']_i$  = „ „ „ „ „ „ Chloridionen „ „ Innenflüssigkeit,  
 $[\text{Cl}']_a$  = „ „ „ „ „ „ Außenflüssigkeit,

Folgende einfache Beispiele mögen diese Verhältnisse veranschaulichen:

1. Beispiel. Die Ausgangskonzentrationen von RNA (innen) und NaCl (außen) seien gleich, und zwar = a. Es 'dringen Na' und Cl' durch die Membran von außen nach innen, und zwar so viel, als der Konzentration von b entspricht.

Es ergeben sich dadurch folgende Bilder:

	Innen	Außen
Vor dem Konzentrationsausgleich:	$[\text{R}'] = a$ $[\text{Na}'] = a$	$[\text{Na}'] = a$ $[\text{Cl}'] = a$
Nach dem Konzentrationsausgleich:	$[\text{R}'] = a$ $[\text{Na}'] = a$ $[\text{Na}'] = b$ $[\text{Cl}'] = b$	$[\text{Na}'] = a - b$ $[\text{Cl}'] = a - b$

Das Donnan'sche Gleichgewicht verlangt für das Ionenpaar Na'Cl' folgende Verteilung:

$$[\text{Na}']_i \cdot [\text{Cl}']_i = [\text{Na}']_a \cdot [\text{Cl}']_a$$

also:  $(a + b) \cdot b = (a - b) \cdot (a - b) = (a - b)^2$

und daraus:  $b = \frac{a}{3}$ ; d. h. es tritt ein Drittel des ursprünglich in der Außenflüssigkeit vorhandenen NaCl durch die Membran.

2. Beispiel: Die Ausgangskonzentrationen von RNA (= a) und NaCl (= c) seien verschieden; die zur Einstellung des Gleichgewichtes nach innen dialysierenden NaCl-Mengen entsprechen der Konzentration b.

Es ergeben sich dadurch folgende Bilder:

	Innen	Außen
Vor dem Konzentrationsausgleich:	$[\text{R}'] = a$ $[\text{Na}'] = a$	$[\text{Na}'] = c$ $[\text{Cl}'] = c$
Nach dem Konzentrationsausgleich:	$[\text{R}'] = a$ $[\text{Na}'] = a$ $[\text{Na}'] = b$ $[\text{Cl}'] = b$	$[\text{Na}'] = c - b$ $[\text{Cl}'] = c - b$

$$[\text{Na}']_i \cdot [\text{Cl}']_i = [\text{Na}']_a \cdot [\text{Cl}']_a$$

$$(a + b) \cdot b = (c - b) \cdot (c - b) = (c - b)^2.$$

$$b = \frac{c^2}{a + 2c}$$

Der Sinn dieser Formel wird klar, wenn man das Verhältnis  $\frac{[\text{NaCl}]_a}{[\text{NaCl}]_i}$  betrachtet und für  $b$  den Wert  $\frac{c^2}{a + 2c}$  einsetzt<sup>1)</sup>.

$$\frac{[\text{NaCl}]_a}{[\text{NaCl}]_i} = \frac{[\text{Cl}']_a}{[\text{Cl}']_i} = \frac{c - b}{b} = \frac{c - \frac{c^2}{a + 2c}}{\frac{c^2}{a + 2c}} = 1 + \frac{a}{c}.$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß stets die NaCl-Konzentration innen kleiner ist als außen. Ist  $a$  klein und  $c$  groß, d. h. ist viel NaCl und wenig RNA vorhanden, so verteilt sich das NaCl ziemlich gleichmäßig zwischen Innen- und Außenflüssigkeit: der Ausdruck  $1 + \frac{a}{c}$  nähert sich 1. Ist  $a$  groß und  $c$  klein, d. h. ist wenig NaCl und viel RNA vorhanden, so dringt nur wenig NaCl in die Lösung des Kolloidelektrolyten ein.

Jeder neu hinzutretende Elektrolyt  $A' B'$  wird sich wieder derart zwischen Innen- und Außenflüssigkeit verteilen, daß  $[A']_i \cdot [B']_i = [A']_a \cdot [B']_a$ . Bei Elektrolyten mit mehrwertigen Ionen, z. B.  $A_n B_m$  wird die Gleichung lauten müssen:

$$[A']_i^n \cdot [B']_i^m = [A']_a^n \cdot [B']_a^m.$$

Alle diese Gesetzmäßigkeiten gelten nicht nur für den besprochenen Fall, wo die Lösung eines Kolloidelektrolyten von einer Elektrolytlösung durch eine Membran getrennt ist, sondern auch für jene Fälle, wo die Unbeweglichkeit des einen Ions durch seine Gelnatur (Beispiel: Gelatinegallerte) oder durch strukturbildende Kohäsionskräfte (Beispiel: Corium der Haut) bedingt ist. Solche Fälle von praktischem Interesse treten auf, wenn Kollagen mit Säuren, Alkalien oder Gerbstoffen in Berührung kommt. Im Beispiele Kollagen-Salzsäure wird ein Teil der Salzsäure durch das Kollagen gebunden und der entstehende Kolloidelektrolyt stellt sich durch weitere Salzsäureaufnahme ins Donnan'sche Gleichgewicht mit der Außensalzsäure. Es ist hierbei nicht notwendig, eine bestimmte Annahme über die Art der Säurebindung zu machen, denn ein Kollageniumchlorid wird sich bezüglich des Donnangleichgewichts ebenso verhalten wie ein Kollagen, das die Salzsäure adsorptiv (nebenvalentig) gebunden enthält<sup>2)</sup>. Die Gültigkeit des Donnangleichgewichts ist also kein Beweis für eine bestimmte Bindungsart von Säure oder Alkali durch die Haut.

Auf die Bedeutung, welche das Donnangleichgewicht des Systems Kollagen—Säure für die Schwellung besitzt, hat zuerst H. R. Procter<sup>3)</sup> hingewiesen. Seine Quellungstheorie gründet sich auf die Donnan'schen Forderung, daß die Gesamtionenkonzentration im Gel (Kollagen) größer sei als in der Außen-

<sup>1)</sup> W. Pauli und E. Valko, Elektrochemie der Kolloide S. 242.

<sup>2)</sup> B. N. Ghosh, J. Chem. Soc. 119, 711, (1928).

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 105, 313 (1914); siehe auch H. R. Procter, Principles of Leather Manufacture, 2. Aufl. S. 582ff.



flüssigkeit. Die hieraus entstehende osmotische Druckdifferenz wird als die unmittelbare Ursache der Quellung angesehen.

Zur Erläuterung sei auf das 2. Beispiel (S. 163) zurückgegriffen. Nach dem Konzentrationsausgleich galt die Gleichung:  $(a + b) \cdot b = (c - b)^2$ , wobei

$$\begin{aligned} a + b &= [\text{Na}']_i \\ b &= [\text{Cl}']_i \\ c - b &= [\text{Na}']_a = [\text{Cl}']_a. \end{aligned}$$

Es handelt sich in der Gleichgewichtsgleichung um die Gleichheit zweier Produkte, von denen das eine aus ungleichen Faktoren ( $[a + b]$  und  $b$ ), das andere aus gleichen Faktoren ( $[c - b]$  und  $[c - b]$ ) besteht. Für den osmotischen Druck maßgebend ist die Summe der vorhandenen Ionen, also für die Innenflüssigkeit  $[a + b] + b$  und für die Außenflüssigkeit  $[c - b] + [c - b]$ . Nun ist das Produkt ungleicher Faktoren durch ein Rechteck, das gleicher Faktoren durch ein Quadrat darstellbar; die Seitensumme eines Rechtecks ist aber größer als die Seitensumme des flächengleichen Quadrates. Deshalb ist  $[a + b] + b$  größer als  $[c - b] + [c - b]$ . Die Differenz bildet die Ursache der Schwellung.

Eine andere Nutzenanwendung fand das Donnan'sche Gleichgewicht in der Procter-Wilson'schen Gerbtheorie. Hier handelt es sich um die Potentialdifferenz, die sich zwischen Innen- und Außenflüssigkeit bzw. zwischen Kollagen und Gerbflüssigkeit einstellen muß, und von deren Höhe die Gerbwirkung abhängen soll<sup>1)</sup>.

Das Zustandekommen dieser Potentialdifferenz hat Donnan auf thermodynamischem Wege abgeleitet<sup>2)</sup>. Er gelangte hierbei zu der Formel  $E = \frac{RT}{F} \cdot \log \frac{x}{y}$ , wobei E die Potentialdifferenz zwischen Innen- und Außenflüssigkeit (das „Membranpotential“),  $\frac{x}{y}$  das Verhältnis der zwischen den beiden Flüssigkeiten verteilten Elektrolytkonzentrationen (z. B.  $\frac{[\text{Cl}]_i}{[\text{Cl}]_a}$ ), R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur bedeutet und  $F = 96540$  Coulombs.

Aus dieser Formel geht hervor, daß das Membranpotential vom Ionenverhältnis (innen und außen) abhängt. Alle Zusätze, welche den Wert  $\log \frac{x}{y}$  erhöhen, müssen das Membranpotential und damit die Gerbwirkung steigern und umgekehrt. Da nun bei Säurezusatz der Quotient  $\frac{x}{y}$  bis zur Erreichung eines Maximums wächst (bei weiterem Säurezusatz nimmt  $\frac{x}{y}$  wieder ab), so ergibt sich die Notwendigkeit, eine optimale Azidität der Gerbbrühen einzuhalten.

Diese auf dem Donnan'schen Gleichgewichte aufgebaute Procter-Wilson'sche Gerbtheorie fußt auf der Annahme, daß der Gerbvorgang auf einem Ladungs-

<sup>1)</sup> H. R. Procter und J. A. Wilson, Journ. Chem. Soc. **109**, 1327 (1916).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 572 (1911).

ausgleich beruht. Bei der pflanzlichen Gerbung, bei der die Haut (bei  $p_{\text{H}}$ -Werten, die niedriger liegen als  $p_{\text{Ht}}$ ) ausgesprochen positiv geladen ist, während die Gerbstoffanionen negative Ladung tragen, erscheint diese Voraussetzung erfüllt. Bei der Chromgerbung aber sprechen zahlreiche Beobachtungen (siehe 28. Kapitel) dafür, daß Ladungssinn und Ladungsgröße nicht ausschlaggebend sind für das Zustandekommen und die Intensität der Gerbung, und daß man sowohl bei gleichsinniger wie bei entgegengesetzter Ladung von Kollagen und Chromkomplex Gerbwirkung erzielen oder auch nicht erzielen kann. Man hat, um die obige Theorie aufrecht zu halten, angenommen, daß nicht die Gesamtladung der Haut für die Gerbwirkung maßgebend sei, sondern daß an verschiedenen Stellen des Kollagens positiv geladene und negativ geladene Gruppen vorhanden sind und daß an diesen der Ladungsausgleich mit dem jeweiligen Gerbstoff stattfindet. Zu einer solchen Lokalisierung der Gerbwirkung gelangt man auch auf andere Weise, nämlich bei der Annahme lokalisierter Nebenvalenzbetätigung zwischen Haut und Gerbstoff. Diese letztere Auffassung vermeidet aber die Schwierigkeiten, die bei der Erörterung des isoelektrischen Punktes zur Besprechung gelangten.

### Kolloidchemische Eigenschaften der Gelatine.

Als kolloidchemische Eigenschaften<sup>1)</sup> sollen jene betrachtet und hier besprochen werden, die als Äußerung der Teilchengröße ohne Rücksicht auf konstitutionelle Eigentümlichkeiten zutage treten. Bei der Besprechung der Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen ist hiervon schon die Rede gewesen. Hier soll nur einiges über das optische Verhalten, die innere Reibung und über Alterungserscheinungen mitgeteilt werden.

Gelatinelösungen (Gelatinesole) bilden zweiphasige Systeme, in denen stark hydratisierte Gelatinateilchen die disperse Phase und Wasser (bzw. eine Lösung von Elektrolyten, Gelatosen und sonstigen löslichen Stoffen) das Dispersionsmittel bilden. Auf Grund ultramikroskopischer Beobachtungen des Vorganges der Gallertbildung<sup>2)</sup> unterscheidet W. Mecklenburg<sup>3)</sup> die Bildung von Primärteilchen (Peptonkomplexe) und Sekundärteilchen (entstanden durch Aggregation von Primärteilchen), sowie die Hydratisierung (Bildung von Wasserhüllen). Je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Raschheit des Abkühlens) schwankt die Menge und Größe der gebildeten Primär- und Sekundärteilchen und ihr Hydratisierungsgrad. Gleichgewichte stellen sich nur langsam ein, und eine rasch abgekühlte Gelatine zeigt eine andere Durchlässigkeit als eine — unter sonst gleichen Verhältnissen — langsam erstarrte Gelatine. Nach mehrtägigem Stehen erst zeigen die beiden Gelatinegallerten Übereinstimmung in ihrer Durchlässigkeit gegen die gleichen diffundierenden Stoffe<sup>4)</sup>.

Diese Verschiedenheit im Größen- und Mengenverhältnis der Primär- und Sekundärteilchen ist wahrscheinlich dafür verantwortlich, daß Gelatine, die aus

<sup>1)</sup> Siehe Anhang S. 568.

<sup>2)</sup> R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 4. Aufl., (Leipzig 1922), S. 365.

<sup>3)</sup> Mitt. d. Materialprüfungsamtes **37**, 110 (1919).

<sup>4)</sup> F. Stoffel, Diss. Zürich 1908; durch J. Alexander, Glue and Gelatin, (New York, 1923), 76.

verdünnten Lösungen bereitet wurde, stärker quillt als solche, die aus konzentrierten Lösungen entstand, auch wenn nachträglich beide Gelatinemuster auf gleichen Wassergehalt getrocknet wurden<sup>1)</sup>.

Auch für das optische Verhalten ist das Größen- und Mengenverhältnis der Primär- und Sekundärteilchen und ihr Hydratisierungsgrad von wesentlichem Einfluß. Ein starker Tyndalleffekt wird nur in Gallerten, aber nicht in Solen beobachtet und erreicht beim I.P. ein so plötzliches und stark ausgesprochenes Maximum, daß man die Intensität des Tyndalleffekts zur Bestimmung des I.P. verwenden kann<sup>2)</sup>.

Die verschiedene Größe der Primärteilchen und Sekundärteilchen beeinflußt auch die optische Aktivität der Gelatine. Diese ist z. B. in 3%iger Gelatine bei 15° C (Gelform, vorwiegend Sekundärteilchen) wesentlich höher als bei 35° C (Solform, vorwiegend Primärteilchen). Der Quotient der optischen Aktivitäten bei 15° und 35° C ist nach C. R. Smith abhängig von der Qualität der Gelatine und soll bei Gelatine von höchster Gallertfestigkeit 2,21 betragen.

Die Viskosität von Gelatinelösungen hängt in erster Linie von dem Hydratisierungsgrad der Gelatineteilchen und dann auch vom Dispersitätsgrade der Lösungen (Verhältnis der Primär- zu den Sekundärteilchen und Größe derselben) ab. Zunehmende Wasserhüllen müssen die innere Reibung des Gelatinesols erhöhen, da die stark verdickten Teilchen sich viel häufiger berühren und aneinander reiben müssen. Aber auch die durch Aggregation verursachte Teilchenvergrößerung muß viskositätserhöhend wirken<sup>3)</sup>.

Wenn sich also Unterschiede in den Eigenschaften der Gelatine und Einflüsse von Konzentrationsänderungen, Zusätzen von Säuren, Alkalien, Salzen und Nichtelektrolyten, Temperaturänderungen usw. durch Viskositätsmessungen nicht in eindeutiger Weise verfolgen lassen, so beruht dies darin, daß die Viskosität sowohl durch die Hydratation wie durch die Dispersität beeinflusst wird und daß diese beiden Variablen in einem unkontrollierbaren Verhältnisse zueinander stehen. Auch mechanische Behandlungen (Schütteln) und Alterungserscheinungen verursachen Änderungen der Viskosität. Schlußfolgerungen aus der Viskosität auf die Qualität einer Gelatine zu ziehen, hat sich als unzuverlässig erwiesen. Die durch Hydrolyse z. B. durch Bakterien- oder Verdauungsenzyme verursachte Schädigung der Gelatine macht sich wohl auch in einer Viskositätsverminderung geltend, läßt sich aber sicherer auf andere Weise (Formoltitration oder Titration in alkoholischer oder azetoniger Lösung) nachweisen.

Der  $p_H$ -Einfluß auf die Viskosität äußert sich dahin, daß bei  $p_H = \text{ca. } 5$  ein Minimum, bei  $p_H = 3,5$  ein Maximum auftritt. Wie sehr die Versuchsergebnisse von der Vorgesichte der Gelatine abhängen, zeigen die Veröffentlichungen von Davis und Oakes<sup>4)</sup> und von Hitchcock<sup>5)</sup>, die zu völlig verschiedenen Kurvenbildern gelangten.

<sup>1)</sup> J. Alexander, *Glue and Gelatine*, (New York, 1923), S. 76.

<sup>2)</sup> E. O. Kraemer, *Colloid Symposium* (herausgeg. von H. B. Weiser), (New York, 1926), S. 102; vgl. dieses Kapitel S. 136.

<sup>3)</sup> Über die verwickelten Beziehungen zwischen Viskosität und Teilchengröße siehe H. Mark. *Koll. Ztsch.* **53**, 32 (1930).

<sup>4)</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44**, 464 (1922).

<sup>5)</sup> *Journ. gen. Physiol.* **6**, 437 (1924); siehe J. A. Wilson, *The Chemistry of Leather Manufacture*, 2. Aufl. 1. Bd. S. 154.

Der Einfluß von Neutralsalzen zeigt die Gesetzmäßigkeiten der Hofmeister'schen Reihen (siehe S. 186); es sind besonders die Anionen, denen starke Wirkung zukommt. Dabei handelt es sich nicht allein um die Veränderung der Viskosität, sondern um die Änderung zahlreicher anderer, vom Hydratations- und Dispersitätsgrade abhängiger Eigenschaften, wie z. B. Erniedrigung der Erstarrungstemperatur, Verzögerung des Gelatinierungsvorgangs, Erhöhung der Quellung, Erniedrigung des Elastizitätsmoduls der Gallerte.

Die gerbereitechnisch wichtige Seite dieser Neutralsalzwirkungen ergibt sich aus dem Verhalten der Haut, die durch starke Neutralsalzlösungen gequellt und peptisiert wird und die schon durch verdünnte Salzlösungen in ihrer Durchlässigkeit für Wasser und wäßrige Lösungen sowie für Gase stark beeinflußt wird. Was diese letztere Einwirkung betrifft, so zeigten die Arbeiten von M. Bergmann<sup>1)</sup>, daß n/10 NaCl-Lösung die Durchlässigkeit von Kalbshaut auf 27% des ursprünglichen Wertes herabsetzt und daß eine darauffolgende Behandlung mit Wasser die ursprüngliche Durchlässigkeit nicht vollständig, sondern nur auf 66% des Anfangswertes wiederherstellt. Diese letztere, „sekundäre“ Durchlässigkeit kann durch Vorbehandlung mit Salzlösungen auch höhere Werte annehmen als die ursprüngliche Durchlässigkeit, wie aus dem Beispiele einer 0,03%igen (n/160) Kochsalzlösung hervorgeht, welche die primäre Durchlässigkeit kaum veränderte, die sekundäre aber auf 157% steigerte. Da es sich bei den noch wirksamen Salzkonzentrationen um solche Werte handelt, wie sie in natürlichen Wässern vorkommen, so verdient die Neutralsalzwirkung besondere Beachtung. Dies gilt auch für die Konservierung der Haut und für alle Arbeiten der Wasserwerkstätte.

Alle mit Teilchenverkleinerung verbundenen Vorgänge haben die Eigentümlichkeit, weder vollständig reversibel noch vollständig irreversibel zu sein. Dies gilt für das Erwärmen und darauffolgendes Abkühlen auf die Ausgangstemperatur, sowie für Elektrolyteinwirkungen und nachträgliche Entfernung des Elektrolyten (durch Dialyse), sowie — bei Solen — für Konzentrationserhöhung und darauffolgende Verdünnung. Stets zeigt sich, daß die Rückbildung des ursprünglichen Zustandes mit abnehmender Geschwindigkeit verläuft und daß der ursprüngliche Zustand praktisch niemals völlig erreicht wird. Dies gilt sowohl für das Verhalten der Gelatine wie des Kollagens und macht es verständlich, daß Fehler in der Wasserwerkstätte, die auf ungeeigneten Quellungsverhältnissen und auf zu weit fortgeschrittener Dispergierung beruhen, nicht mehr gut zu machen sind.

Zu denjenigen Vorgängen, die ein langsames Einstellen eines neuen Gleichgewichtszustandes bedeuten, gehören auch die Alterungserscheinungen. Die wichtigsten Stoffe eines Gerbereibetriebes, nämlich die Hautproteine, die pflanzlichen Gerbbrühen, die Chrombrühen, die Fettemulsionen verändern sich beim Altern. Sehr deutlich sind diese Alterungserscheinungen bei Gelatinesolen, wo Hydratations- und Dispersitätsänderungen stetig fortschreiten und die Eigenschaften der Lösung ändern. Dies äußert sich z. B. im optischen Verhalten, in der Viskosität, in der Erstarrungstemperatur und in der Schutzkolloidwirkung. Die letztere pflegt man durch die sogenannte Goldzahl<sup>2)</sup> auszudrücken, worunter

<sup>1)</sup> Coll. 1928, 599.

<sup>2)</sup> R. Zsigmondy, Kolloidchemie. 3. Aufl., (Leipzig 1920), 173.

man die mg Schutzkolloid versteht, die eben nicht mehr ausreichen, um den Farbumschlag von 10 ccm einer roten kolloiden Goldlösung nach blau bei Zusatz von 1 ccm 10%iger Kochsalzlösung zu verhindern. Durch Altern einer Gelatine-lösung wird deren Goldzahl erhöht.

### Gelatinegele (Gallerten).

Gelatinegele sind dem kollagenen Bindegewebe in vieler Beziehung so verwandt und haben so oft als Beobachtungsmaterial bei Quellungsversuchen gedient, daß eine Besprechung ihrer Eigenschaften und der verschiedenen Auffassungen über ihre Struktur notwendig erscheint. Gelatinegele werden von manchen Forschern<sup>1)</sup> als einphasige Gebilde aufgefaßt: Die Gelatinehydrate bilden ein molekulares Netzwerk, in dem die Einzelmoleküle durch Valenzbetätigung zwischen sauren und basischen Gruppen miteinander zu einem Riesenmolekül vereinigt sind. Demgegenüber steht die Auffassung der Gelatinegele als zweiphasige Gebilde: Nägeli<sup>2)</sup>, dessen bahnbrechende Arbeiten auch heute noch für dieses Gebiet der Kolloidchemie maßgebend sind, hat den Begriff der Mizelle geschaffen und faßt die Einzelteilchen der Gelatine als kristallähnliche, anisotrope Molekülaggregate auf, die von Wasserhüllen umgeben sind und ultramikroskopische Dimensionen aufweisen. Der von diesen Mizellen gebildete Mizellar-Verband bildet die feste Phase der Gallerte. Die flüssige Phase wird von Wasser gebildet, das die intermizellaren Zwischenräume ausfüllt. Quincke<sup>3)</sup> und Hardy<sup>3)</sup> nehmen als feste Phase eine Lösung von Wasser in Gelatine und als flüssige Phase eine Lösung von Gelatine in Wasser an. D. Jordan-Lloyd<sup>4)</sup> sieht in der festen Phase ungespaltene (isoelektrische) Gelatinemoleküle und in der flüssigen Phase Gelatineionen.

Zum Unterschied von der Nägeli'schen Auffassung nimmt O. Bütschli<sup>5)</sup> an, daß Gallerten Wabenstruktur besitzen und daß die Waben mikroskopische Größe (1,5  $\mu$ ) und Wanddicke (0,3  $\mu$ ) besitzen. Diese Ansicht wurde durch Zsigmondy und Bachmann<sup>6)</sup> widerlegt. Bütschli's Beobachtungen wurden an Gallerten gemacht, die mit Alkohol oder Chromsäure entwässert waren, um Brechungsunterschiede zwischen der entwässerten Gelatine und dem umgebenden Wasser hervortreten zu lassen; sie betrafen also Kunstprodukte. Über die grobe Wabenstruktur Bütschli's lagert sich offenbar eine wesentlich feinere, der Nägeli'schen Auffassung entsprechende Differenzierung.

Den im folgenden Abschnitte zu besprechenden Quellungserscheinungen wird die Zweiphasennatur der Gelatinegallerten zugrunde gelegt. Diese grundsätzliche Auffassung gilt aber nicht nur für die Gelatinegallerten,

<sup>1)</sup> H. R. Procter, Principles, 2. Aufl., S. 113 und F. C. Thompson, J.S.L.T.C. **3**, 209 (1919); Coll. 1920, 442.

<sup>2)</sup> C. v. Nägeli, 1858; siehe Ostwalds Klassiker (1928).

<sup>3)</sup> G. Quincke, Drudes Annalen (1902); W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 326 (1900).

<sup>4)</sup> D. Jordan-Lloyd, J.S.L.T.C. 1920, 163.

<sup>5)</sup> O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen. (Leipzig 1898); H. G. Bennett, J.S.L.T.C. **2**, 40 (1918).

<sup>6)</sup> Koll.-Ztschr. **11**, 145 (1912).

sondern auch für die Fibrillen. Auch diese bestehen aus Mizellen, die stäbchenförmige Gestalt besitzen und mit der Längsachse in der Faserichtung angeordnet sind. Diese Mizellen sind von Wasserhüllen umgeben, die bei Quellungserscheinungen an Dicke zunehmen, wodurch die in der Faserichtung liegenden Mizellarreihen auseinandergedrängt werden.\* Außer dieser Verstärkung der Wasserhüllen kann — bei Säure- und Alkaliquellen — auch eine Veränderung der Form der Mizellen stattfinden, die sich in einem Übergang der Stäbchenform in die Kugelform äußert und eine Verkürzung der Faser verursacht<sup>1)</sup>. Auch die Umwandlung von Kollagen (mit stäbchenförmigen Mizellen) in Gelatine (mit kugelförmigen Mizellen) wird durch eine starke „thermische Verkürzung“ eingeleitet.

## 7. Kapitel.

# Quellen und Pickeln.

## Quellen.

Unter Quellen (Schwellen) versteht man die durch Flüssigkeitsaufnahme bewirkte Volumen- und Gewichtsvergrößerung eines Körpers. Bei der Quellung einer Gelatinegallerte handelt es sich um die Flüssigkeitsaufnahme durch ein Gel, bei der Quellung des Hautfasergewebes außerdem noch um kapillare Flüssigkeitsaufnahme. Gerbereichemisch interessiert nur die Quellung in Wasser oder in verdünnten wäßrigen Lösungen, so daß es sich bei der Flüssigkeitsaufnahme fast ausschließlich um Wasseraufnahme handelt. Eine Unterscheidung von Gelwasser (von der Faser selbst aufgenommenem Wasser) und kapillarem Wasser gelingt weitgehend durch Zentrifugieren; kapillar aufgenommenes Wasser läßt sich dadurch fast vollständig entfernen, während das Gelwasser zurückbleibt<sup>2)</sup>.

Der Quellungsgrad der Haut, seine Beeinflussung durch die Konservierung, seine Veränderungen durch die Arbeiten der Wasserwerkstätte, durch den Gerbevorgang und durch die Zurichtearbeiten sind von großer praktischer Bedeutung, denn jeder einzelne im Gerbereibetrieb verlaufende Vorgang verlangt eine bestimmte optimale Quellung der Haut und soll zu einer bestimmten Quellungsstufe führen. Die Beurteilung und Bewertung dieser zahlreichen Quellungsgrade bleibt derzeit dem praktischen Blick und der Erfahrung des Betriebsleiters überlassen, der durch gefühlsmäßige Prüfung zu einer hinreichend zuverlässigen Einschätzung gelangt, ohne jedoch diesem Urteil zahlenmäßige, einen objektiven Vergleich gewährende Unterlagen zugrunde legen zu können. Es gibt derzeit keine Betriebskontrolle, die für einen bestimmten Betrieb, d. h. für eine bestimmte Rohhaut und eine bestimmte Arbeitsweise, die in den einzelnen Stadien der Lederbereitung wünschenswerten Quellungsgrade zahlenmäßig feststellt und deren Einhaltung anstrebt. Die folgenden Ausführungen sollen sich auch nicht mit diesem Problem, sondern mit den Gesetzmäßigkeiten beschäftigen, die für

<sup>1)</sup> A. Küntzel, Coll. 1926, 176.

<sup>2)</sup> L. Meunier und K. Le Viet, J.I.S.L.T.C. 14, 153 (1930).

die Quellung im allgemeinen und ihre Abhängigkeit von Säuren, Alkalien, Neutralsalzen und Gemischen derselben aufgefunden wurden.

Als quellende Stoffe sind für den Gerbereichemiker von Interesse die Haut, weil deren Quellungszustand in hohem Maße die Eigenschaften des fertigen Leders beeinflußt, dann die Gelatine, weil an ihr als gleichmäßigem Material die Quellungsgesetze vorwiegend studiert wurden, und das fertige Leder. Gelatine und Kollagen (Blöße) gehören zu der Gruppe der elastischen Gele, die dadurch gekennzeichnet sind, daß bei ihnen die Quellung mit Volumzunahme verbunden ist. Zum Unterschied hiervon nehmen die unelastischen Gele, zu denen u. a. Kieselsäure und koaguliertes Eiweiß gehören, das Wasser ohne Volumänderung auf; bei ihnen wirkt das Wasser benetzend auf die Wände der Kapillaren, ohne in den Querkörper selbst einzudringen, zum Unterschiede von den elastischen Gelen, bei denen auch eine Wasseraufnahme durch das Gel selbst (die Gelatinemizelle oder die kollagene Faser) erfolgt. Das Leder steht in der Mitte zwischen diesen beiden Geltypen, aber näher den unelastischen Gelen, und man kann sagen, daß die Gerbung eine Umwandlung eines elastischen Gels (Haut) in ein unelastisches Gel (Leder) bedeutet. Körner drückt dies mit anderen Worten aus, wenn er sagt, daß mit zunehmender Gerbung die molekulare Wasseraufnahme abnimmt und die kapillare Wasseraufnahmefähigkeit überwiegt.

Wenn für die elastischen Gele, über die allein im folgenden gesprochen wird, Volumzunahme bei der Quellung als wesentlich bezeichnet wurde, so ist damit der Vergleich des Volumens der gequollenen Substanz mit dem Volumen der Substanz vor Beginn des Quellungsvorganges gemeint. Beobachtet man dagegen die Volumenänderung des gesamten Systems: quellende Substanz plus Quellungsfüssigkeit, dann findet man, daß der Quellungsvorgang mit einer Volumkontraktion verbunden ist; denn das Volumen der gequollenen Substanz ist kleiner als die Summe der Volumina der ungequollenen Substanz und des aufgenommenen Wassers<sup>1)</sup>. Das von dem quellenden Körper aufgenommene und gebundene Wasser besitzt nämlich eine höhere Dichte als Wasser in freiem, ungebundenem Zustande.

Andere allgemeine Quellungserscheinungen betreffen die mit jeder Quellung verbundene Wärmeentwicklung und den bei jeder Quellung auftretenden Quellungsdruk<sup>2)</sup>. Die Wärmeentwicklung ist nur gering und nur im Beginn der Quellung nennenswert<sup>3)</sup>, während der Quellungsdruk ganz außerordentliche Werte annehmen kann, was man beobachtet, wenn man die Ausdehnung des quellenden Körpers verhindern will<sup>4)</sup>.

Die Quellung kann begrenzt sein, was für alle Stoffe gilt, bei denen strukturelle Voraussetzungen einer Volumzunahme elastische Grenzen stecken, wie dies

<sup>1)</sup> The Svedberg, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2673 (1924); H. A. Neville, E. R. Theis und R. B. K'Burg, Ind. Eng. Chem. **22**, 57 (1930); A. Küntzel und K. Buchheimer, Coll. 1931.

<sup>2)</sup> J. H. Northrop und M. Kunitz, Journ. gen. Physiol. **10**, 161 (1926).

<sup>3)</sup> J. R. Katz, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **3** und **4**. (Berlin 1924 und 1925).

<sup>4)</sup> Reinke, Hansteins botanische Abhandlungen **4**, 1 (1879); nach R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe. 5. Aufl., 1. Bd., S. 251.

z. B. bei der Haut der Fall ist; sie kann aber auch unbegrenzt sein und zur mizellaren Zerteilung (kolloiden Lösung) führen, wenn solche begrenzende Kräfte im Verlaufe der Quellung überwunden werden, wie dies z. B. bei der Gelatine der Fall ist.

Die oben erwähnte Volumkontraktion macht sich bei begrenzt quellenden Körpern stärker geltend als bei unbegrenzt quellenden Körpern. Dies kommt daher, daß die Gesamtquellung sich aus einer ersten Wasserbindung durch die quellende Mizelle (mit Volumkontraktion) und aus einer beziehungslosen Einlagerung von Wasser in die Intermizellarspalten (ohne Volumkontraktion) zusammensetzt, und daß bei den unbegrenzt quellenden Körpern dieser letztere Quellungsfaktor stark überwiegen kann, während er bei den begrenzt quellenden Körpern stets auf ein geringes Maß beschränkt bleibt. So z. B. ist bei Gelatine die Gesamtquellung (ca. 500%) ungefähr doppelt so groß wie bei Kollagen (ca. 250%); die mit Volumkontraktion verbundene erste Wasserbindung aber ist — unter vergleichbaren Bedingungen — gleich. Im Verhältnis zur Gesamtquellung ist deshalb bei Gelatine die Volumkontraktion geringer als bei Kollagen.

Nur für die echte Wasserbindung, die mit Wärmeentwicklung verbunden ist, gilt die Gesetzmäßigkeit, daß Temperatursteigerung quellungshemmend wirkt; die andere, durch intermizellare Wasseraufnahme verursachte Quellung, die, wie später gezeigt wird, durch Peptisierung gesteigert wird (Peptisierungsquellung), wird durch die peptisierungsteigernde Erwärmung begünstigt.

Eine andere Unterscheidung ist bezüglich jener Beobachtungen notwendig, welche die Quellungsabnahme betreffen. Quellungsabnahme kann durch Austreten von Wasser aus dem Quellkörper zustande kommen; Quellungsabnahme kann aber auch durch teilweises Verschwinden (Solbildung) des Quellkörpers vorgetäuscht werden, wenn bei diesem die Peptisierungsquellung bis zum Ablösen von Mizellen führt. Dieser Fall tritt nur bei den unbegrenzt quellenden Körpern auf.

Die Unterscheidung zwischen der Quellung von Gelatine (als unbegrenzt quellbarer Körper) und der Quellung von Haut bzw. Blöße (als begrenzt quellbarer Körper) darf aber nicht allzu scharf gemacht werden; denn auch das Blößenkollagen kann bei vorgeschrittener Quellung ein Ablösen von Peptisationsprodukten erleiden.

### Quellung in Wasser.

Trockene Gelatine nimmt aus Wasserdampf etwa 50% ihres Gewichtes an Wasser auf. Bringt man sie in Wasser, so beträgt die Gewichtszunahme (bei gewöhnlicher Temperatur) bis ca. 500%. Der Quellungsgrad hängt von der Temperatur des Wassers und von der Konzentration der Gelatinegallerte und ihrer Vorgeschichte ab.

Die Gelatinequellung nimmt mit steigender Temperatur zu; dies gilt sowohl für die Quellung in Wasser als für die Quellung in Lösungen von Säuren, Basen oder Salzen. Nach dem Prinzip von van't Hoff-Le Chatelier sollte man erwarten, daß der von Wärmeentwicklung begleitete Quellungsvorgang durch Wärmezufuhr (Temperaturerhöhung) gehemmt wird. Die gegensätzliche Erscheinung ist auf die durch Erwärmung begünstigte Peptisierung zurückzuführen,



welche eine Schwächung der Kohäsionskräfte verursacht und dadurch die Gesamtquellung begünstigt. Beim kollagenen Bindegewebe (Haut, Blöße), das gegen peptisierende Einflüsse weniger empfindlich ist, bewirkt mäßige Temperatursteigerung eine Verminderung der Quellung, was dem Unterledergerber aus den Erscheinungen des Schwellfarbenganges wohl bekannt ist. Allerdings ist hierbei auch der Einfluß der Temperatur auf die Prallheit der Haut (Blöße) zu beachten (kaltes Wasser macht prall, warmes Wasser macht weich), und es darf geringere Prallheit nicht mit geringerem Schwellungsgrad verwechselt werden, wie dies häufig geschieht. Gelatinegallerten, die durch Erstarren konzentrierter Gelatine-lösungen bereitet sind, quellen weniger stark als weniger konzentrierte Gallerten. In Analogie hierzu steht das größere Quellungsvermögen lockerer kollagener Bindegewebe im Vergleich zu dichterem Bindegewebe, z. B. Flanken im Vergleich zum Rücken, oder Schafblöße im Vergleich zu Kalbsblöße.

Gelatinegallerten, deren Konzentration geringer als 10% ist, geben, wenn man sie in Wasser bringt, Wasser ab<sup>1)</sup>; ein Vorgang, den man Synärese nennt. Bei Kollagen ist ein analoger Vorgang nicht bekannt.

Was die Vorgeschichte des quellenden Stoffes betrifft, so zeigen Gelatine-sorten je nach den Verleimungsbedingungen, dem Gelatosengehalt und nach Art und Menge der Aschenbestandteile verschiedenes Quellungsvermögen. Für vergleichende Quellungsversuche soll man eine Gelatine wählen, die unter möglichst schonenden Bedingungen (niedrige Temperatur und geringe Abweichung von  $p_H = 7$ ) aus möglichst reinem Kollagen bereitet und möglichst aschenfrei gemacht ist. Auch bei der Blöße sind die Vorarbeiten der Wasserwerkstätte von Einfluß auf das Schwellungsverhalten. Starke Äscherung und starke Beizung beeinflussen deutlich die Schwellbarkeit.

### Quellung in sauren Lösungen.

So wie bei der Quellung in Wasser hängt auch bei der Säurequellung der Quellungsgrad von der Temperatur, Konzentration und Vorgeschichte der Gelatinegallerte und Dicke der Gelatineplatte ab. Hierzu kommen nun noch die Gesetzmäßigkeiten, die sich aus dem Einfluß der Säurekonzentration, Säureart und des Verhältnisses des Säurevolumens zum Gewicht der Gelatine (bzw. des Kollagens) ergeben.

Betrachtet man die Quellungskurven verschiedener Säuren, welche die Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Konzentration wiedergeben (siehe Abb. 41 und 42)<sup>2)</sup>, so findet man bei verschiedenen Säuren ungleiche Bilder. Die starken einbasischen Mineralsäuren (Salzsäure, Salpetersäure) zeigen übereinstimmend bei niedrigen Konzentrationen (0,02 n) ein scharfes Quellungsmaximum, dem bei zunehmenden Säurekonzentrationen ein steiles Abfallen der Quellkurve folgt. Bei Schwefelsäure erreicht die Schwellkurve bei analogem Verlauf wesentlich niedrigere Werte. Die schwachen, organischen Säuren wirken stärker schwellend und zeigen ein sehr flaches Quellungsmaximum.

<sup>1)</sup> M. Kunitz, Journ. gen. Physiol. **12**, 289 (1928).

<sup>2)</sup> Diese Abbildungen sind der Arbeit von A. Kuhn. Kolloidchem. Beih. **14**, 163 und 166 (1922) entnommen.

Ein unmittelbarer Vergleich des Quellungsvermögens verschiedener Säuren ist dadurch erschwert, daß der Einfluß des Volumens der Quellflüssigkeit bei verschiedenen Säuren ungleich groß ist und daß der peptisierende Einfluß, der sich anfangs ebenfalls in einer Volumenzunahme äußert, verschieden stark in Erscheinung tritt.

Was den Einfluß des Volumens der Quellflüssigkeit betrifft, so hat A. Küntzel<sup>1)</sup> gezeigt, daß der Quellungsgrad der Gelatine mit zunehmendem Volumen an

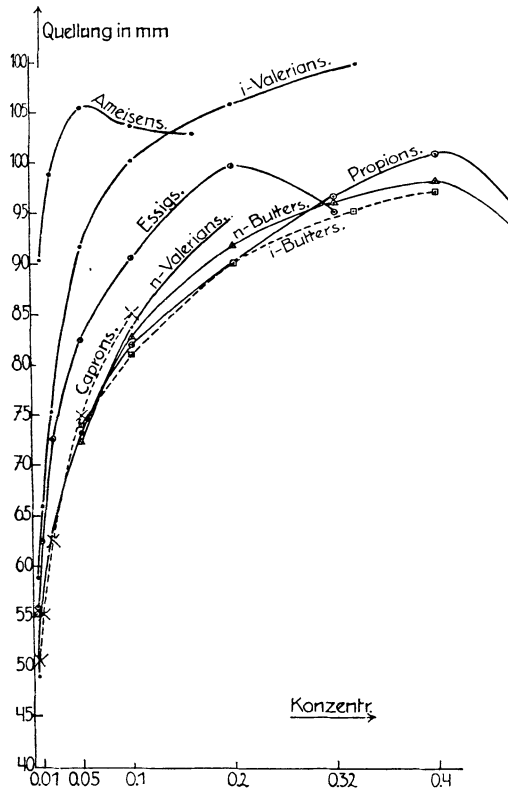


Abb. 41. Quellung von Gelatine in Fettsäuren.

Quellflüssigkeit erhöht und daß das Quellungsmaximum in das Gebiet niedrigerer Säurekonzentrationen (höherer  $p_H$ -Werte) verschoben wird (siehe Abb. 43). Gemeint sind hierbei die Säurekonzentration und der  $p_H$ -Wert der Säurelösung, bevor sie mit der Gelatine bzw. dem Kollagen zusammengegeben wird, also die Ausgangssäurekonzentration und der Anfangs- $p_H$ -Wert. Das gilt auch für die folgenden Ausführungen. Dadurch wird verständlich, warum die Quellversuche mit einzelnen Fasern (Mäuseschwanzsehnen), bei denen ein großes Volumen Quellflüssigkeit pro Gramm Kollagen verwendet wurde, zu ganz anders gestalteten Kurven führten, als die üblichen Quellversuche, bei denen das Verhältnis von Quellflüssigkeit zu Gelatine (oder Kollagen) meist 100 ccm : 1 g war (s. Abb. 44)<sup>2)</sup>.

Der Einfluß des Volumens der Quellflüssigkeit auf den Grad der Quellung besteht darin, daß in Quellungsmaximum die Quellung um so größer ist, je mehr Quellflüssigkeit zur Verfügung steht.

Dies gilt allerdings nur für Ge-

latine und nicht für Kollagen. Wo. Ostwald und P. P. Kestenbaum<sup>3)</sup> fanden, daß eine derartige Abhängigkeit auch bei der Quellung von Gelatine in Wasser besteht. Ostwald hat für sie den Ausdruck „Bodenkörperbeziehung“ geprägt. Der Bodenkörpereffekt ist aber nicht eine Eigenschaft der quellenden Gelatine, sondern wird durch die in ihr gewöhnlich vorhandenen quellungsfördernden Beimengungen herbeigeführt. D. Jordan-Lloyd<sup>4)</sup> und gleichzeitig

<sup>1)</sup> Coll. 1927, 32; siehe auch D. Jordan Lloyd, J.S.L.T.C. 4, 163 (1920).

<sup>2)</sup> A. Küntzel, Coll. 1927, 30.

<sup>3)</sup> Kolloidchem. Beihefte 29, 1 (1929).

<sup>4)</sup> Koll.-Zeitschr. 48, 342 (1929).

J. A. Northrop und M. Kunitz<sup>1)</sup> zeigten, daß gereinigte, aschenfreie Gelatine auch bei verschiedenen Mengenverhältnissen von Säurelösung zu Gelatine immer nur zu der gleichen maximalen Quellung gebracht werden kann. Wenn auch bei elektrolytfreier Osmosegelatine ein geringer Bodenkörpereffekt auftritt, so ist dieser auf die Abbauprodukte der Gelatine zurückzuführen, welche während des Quellungsvorganges in Lösung gebracht werden<sup>2)</sup>.

Alle diese, das Quellungsbild beeinflussenden und komplizierenden Verhältnisse sollen zeigen, wie schwierig es ist, aus vergleichenden Versuchen mit willkürlichen Arbeitsbedingungen Schlüsse zu ziehen, die zu allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten führen und zu praktischen Nutzenwendungen dienen können.

Als eine allgemein gültige, für starke und schwache Säuren geltende Gesetzmäßigkeit kann behauptet werden, daß das Maximum der Quellung mit dem Maximum der Säureaufnahme zusammenfällt, d. h. daß mit wachsender Säurekonzentration sowohl die Quellung wie die Säureaufnahme zunimmt, bis letztere einen Höchstwert erreicht, der bei weiterem Wachsen der Säurekonzentration unverändert bleibt, während die Quellung dann wieder abnimmt (siehe Abb. 45)<sup>3)</sup>. Durch Änderung des Volumens der Quellflüssigkeit wird sowohl das Maximum der Quellung wie das der Säureaufnahme verschoben; die beiden Maxima fallen aber stets zusammen.

Dieser Zusammenhang zwischen Säureaufnahme und Quellung besteht auch dann, wenn die Quellung durch Temperaturerhöhung, Dauer der Quellung und Verunreinigungen (Neutralsalze und Proteinabbauprodukte) beeinflusst ist. Durch diese Einflüsse wird nämlich nur der absolute Quellungsgrad, nicht aber die Beziehung von Quellungsmaximum zur Säurekonzentration betroffen<sup>4)</sup>.

Dies gilt für solche Quellungsverhältnisse, bei denen die mit jeder Quellung verbundene peptisierende Wirkung nicht bis zu löslichen Abbauprodukten, also

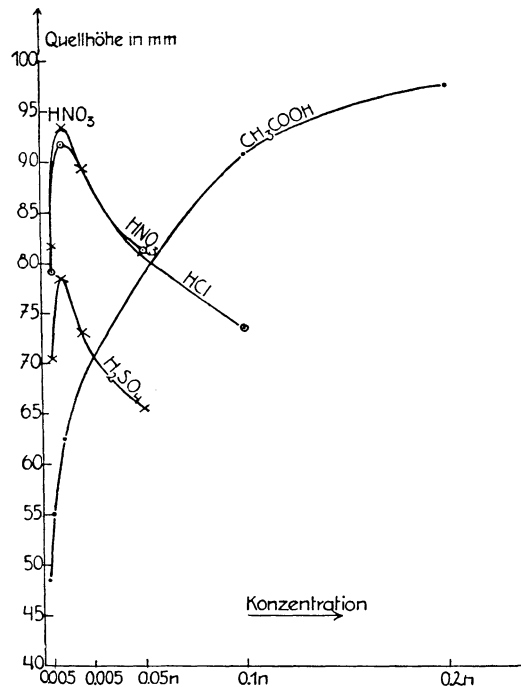


Abb. 42. Quellung der Gelatine in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure.

<sup>1)</sup> Journ. gen. Physiol. **12**, 537 (1929).

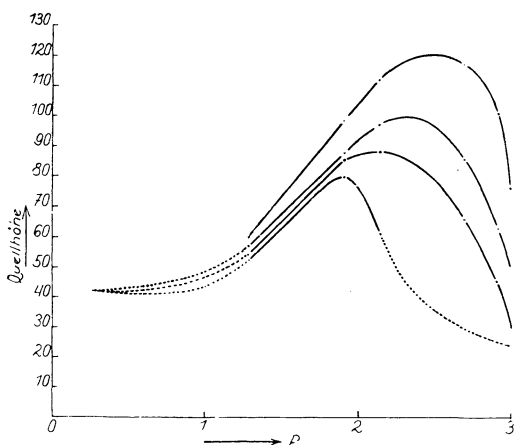
<sup>2)</sup> Kolloidchem. Beihefte **29**, 1 (1929).

<sup>3)</sup> A. Küntzel, Biochem. Zeitschr. **209**, 329 (1929).

<sup>4)</sup> A. Küntzel l. c. S. 349.

nicht bis zu einer Verminderung des Quellkörpers führt. Bei einem von A. Kuhn<sup>1)</sup> veröffentlichten Quellversuch, bei dem sich mit zunehmender Einwirkungsdauer eine Verschiebung des Quellungsmaximums in die Gebiete niedriger Säurekonzentration ergab, handelte es sich um starke Peptisierung des verwendeten oberflächenentwickelten Gelatinepulvers, das um so reichlicher in Lösung ging, je konzentrierter die verwendete Säurelösung war.

Die Erscheinung der Quellkörperverminderung durch weitgehende Peptisierung findet sich häufig bei Gelatinequellungen, aber selten bei Kollagenquellungen. Denn Kollagen verträgt viel höhere Temperaturen und höhere



1. 0,2 g Gelatine + 20 ccm Säurelösung.
2. 0,2 g Gelatine + 40 ccm Säurelösung.
3. 0,2 g Gelatine + 85 ccm Säurelösung.
4. 0,2 g Gelatine + 250 ccm Säurelösung.

Abb. 43. Einfluß des Flüssigkeitsvolumens auf die Quellung von Gelatine in Salzsäure.

Der  $p_H$ -Wert des Quellungsmaximums hängt vom Volumen der Quellflüssigkeit (pro 1 g Quellkörper) ab; für Gelatine liegt das Quellmaximum bei einem Mengenverhältnis von 100 ccm : 1 g bei  $p_H = 2$ ; bei einem Mengenverhältnis von 250 ccm : 1 g liegt es bei  $p_H = 2,3$ . Dies gilt für alle Säuren, deren Dissoziationskonstante größer als  $10^{-5}$  ist, also nicht nur für die starken Mineralsäuren, sondern auch für die organischen Säuren: Ameisensäure, Milchsäure und Essigsäure. Bei den starken Säuren werden diese  $p_H$ -Werte schon in geringen Konzentrationen ( $n/100$  bzw.  $n/200$ ) erreicht, bei den schwächeren organischen Säuren sind aber wesentlich höhere Konzentrationen ( $n/10$ — $n/1$  und darüber) notwendig, um diese  $p_H$ -Werte zu liefern. Bei diesen höheren Konzentrationen spielen aber sowohl die Säureanionen wie die undissoziierten Säuremoleküle eine merkbare Rolle. Die Anionen beeinflussen — in hemmendem Sinne — die Quellung in dem Maße ihrer Adsorbierbarkeit durch den Quellkörper. Andererseits bewirken sie und die undissoziierten Säuremoleküle eine Peptisierungsquellung, die eine starke Erhöhung des in Erscheinung tretenden Quellungsgrades verursacht

Elektrolytkonzentrationen, ehe merkliche Bildung löslicher Abbauprodukte, d. h. Quellkörperverlust auftritt. Bei Quellungsversuchen mit Gelatine ist deshalb darauf zu achten, ob das Quellhöhenmaximum bei unverminderter Quellkörpersubstanz beobachtet wird oder ob dieses Maximum durch ein darauffolgendes Inlösengehen des Quellkörpers vorgetäuscht wird. Ersteres ist z. B. bei der Quellung mit verdünnten Mineralsäuren, letzteres bei der Quellung unter steigenden Temperaturen der Fall. Aus der Ähnlichkeit der erhaltenen Kurven darf nicht auf gleiche Gesetzmäßigkeiten bei diesen Vorgängen geschlossen werden.

<sup>1)</sup> Kolloidchem. Beih. 14, 160, (1922).

und — besonders bei Gelatine — zur peptisierenden Lösung des Quellkörpers führen kann.

In der Praxis der Lederbereitung wird die Blöße niemals bis zum Quellungsmaximum gebracht. Es wäre dies nicht wünschenswert, da die Haut in stark gequollenem Zustande einen glasigen Schnitt aufweist, der das Verschwinden

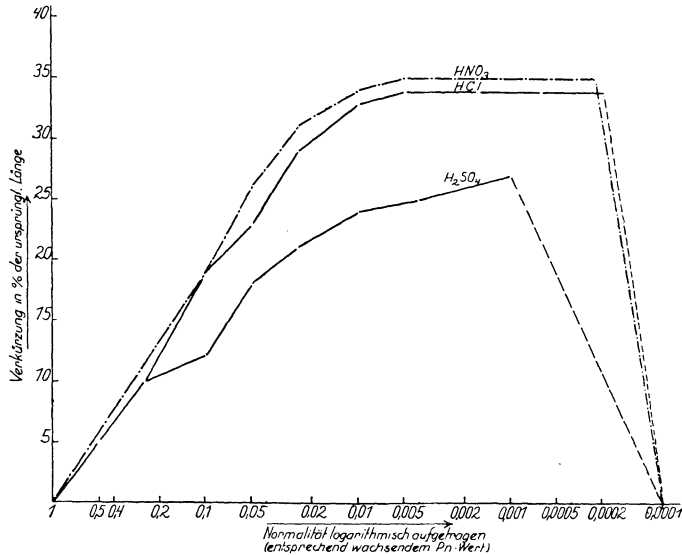


Abb. 44. Verkürzung kollagener Fasern durch Säurequellung.

der Kapillaren und die Bildung einer gallertartig aufgequollenen kollagenen Masse erkennen läßt. Es darf in der Praxis auch nicht zu stark peptisierenden Säurewirkungen kommen, da die Eigenschaften des fertigen Leders darunter leiden würden. Mit zunehmender Säurequellung wächst auch die Verleimungsgefahr. Unvorbereitetes Kollagen schrumpft erst bei 70° C, säuregequollenes Kollagen beginnt aber bereits bei 40° C zu schrumpfen. Bei dem sogenannten norddeutschen Verfahren der Sohlledergerbung (sowie bei der acid-Hemlockgerbung) kommt es vor, daß die oberflächlich angegerbten Blößen im Schwefelsäure-Schwellbad eine Überquellung erfahren. In diesem Falle muß man durch Einhängen der Blößen in kaltes Wasser die Quellung wieder auf ihr wünschenswertes Maß rückgängig machen. Beim Pickeln (siehe dort) werden wohl Säurekonzentrationen in Anwendung gebracht, die das Gebiet der stark quellenden Konzentrationen erreichen; hier wirkt aber das Neutralsalz hemmend auf die Quellung und Peptisierung der Blöße. Das gleiche gilt für die salzhaltigen, ausgesprochen sauren Chromgerbbrühen.

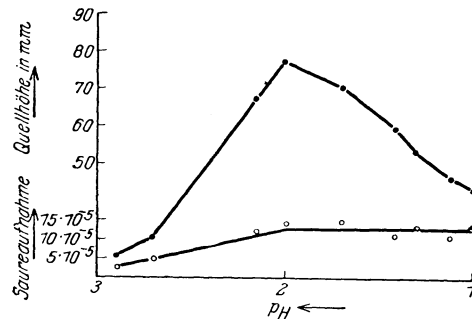


Abb. 45. Quellung und Säureaufnahme von Gelatine in Salzsäure.

### Theorien der Säurequellung.

Jede Säurequellung von Gelatine oder Kollagen setzt voraus, daß Säure von diesen Eiweißkörpern aus der Lösung aufgenommen und gebunden wird. Jede theoretische Behandlung des Problems der Säurequellung hat daher mit der Tatsache der Säureaufnahme zu rechnen. Die beiden bekanntesten Säurequellungstheorien sind die von Procter-Wilson-Loeb und die von W. Pauli. Beide Theorien gehen davon aus, daß Gelatine bzw. Kollagen mit der zugeetzten Säure ein Salz bilden. Es erscheint nun besonders in der Darstellung von J. Loeb, der die von Procter zuerst ausgearbeitete Theorie der osmotischen Quellung übernommen und populär gemacht hat, als ob die Auffassung von der echten chemischen Salzbildung zwischen Proteinen und Säuren nach stöchiometrischen Gesetzen eine Voraussetzung und ein wesentlicher Bestandteil der eigentlichen Quellungstheorie sei. Es ist daher zweckmäßig, von vornherein darauf hinzuweisen, daß die Frage der Natur der Elektrolytbindung an Eiweiß nichts mit der weiteren Frage zu tun hat, warum infolge dieser Elektrolytbindung eine Quellung entsteht. Den Beweis dafür, daß beide Fragestellungen unabhängig voneinander sind, liefert die Tatsache, daß die Frage nach dem Zustandekommen der eigentlichen Quellung, ob durch osmotischen Ionendruck oder durch Wasserhüllenbildung um das ionisierte Eiweiß, zugunsten der osmotischen Theorie entschieden werden konnte, während die andere Frage, wieweit Säuren und allgemein Elektrolyte hauptvalentig gebunden und wie weit sie nebervalentig (z. B. adsorptiv) gebunden werden, bisher noch nicht restlos geklärt erscheint.

Man kann ferner — und das zeigt wiederum die Unabhängigkeit der beiden Probleme voneinander — sowohl von der chemischen Auffassung der Säurebindung her, wie von der Adsorptionsauffassung einen Zugang zu der osmotischen Quellungstheorie gewinnen. Das erstere ist aus den Arbeiten von Loeb und Wilson allgemein bekannt. Der andere Weg ist von B. N. Ghosh<sup>1)</sup> beschritten worden. Dieser Autor geht von der Annahme aus, daß die H-Ionen der zugeetzten Säure adsorbiert werden und findet, daß sich der Adsorptionsvorgang durch die Langmuir'sche Adsorptionsgleichung beschreiben läßt. Diese Annahme erlaubt ihm die Ableitung einer Gleichung für die Quellung, welche der von J. A. Wilson und W. H. Wilson<sup>2)</sup> unter Zugrundelegung echter Salzbildung aufgestellten Gleichung nahekommt.

Die Unabhängigkeit der Theorie der eigentlichen, durch Säureaufnahme herbeigeführten Quellung von der Art und Weise, wie die Säure gebunden zu denken ist, erweist sich besonders vorteilhaft, wenn man außer Säuren und Alkalien auch noch die Neutralsalze in den Bereich der Untersuchung einbezieht. Neutralsalze zeigen nämlich ganz ähnliche, mit ihrer Aufnahme durch Gelatine zusammenhängende Quellungserscheinungen, wie Säuren. Da man nun bei der Anwendung der osmotischen Quellungstheorie nicht gezwungen ist, eine echte Salzbildung zwischen Eiweißkörper und Elektrolyt vorauszusetzen, so läßt sich die Neutralsalzquellung ohne Schwierigkeit der gleichen Gesetzmäßigkeit unterordnen, wie die Säurequellung.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **119**, 711, (1928).

<sup>2)</sup> Siehe J. A. Wilson, Lederfabrikation, Deutsche Bearbeitung 2. Aufl. von F. Stather und M. Gierth, I. Band S. 107.

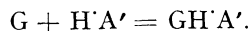
## Die Procter-Wilson'sche Theorie der Säurequellung.

Die Quellungstheorie von Procter-Wilson geht davon aus, daß das aus dem Protein (z. B. Gelatine oder Kollagen) mit der zugesetzten Säure gebildete Salz aus einem unbeweglichen Kation und einem beweglichen Anion (dem Säurerest A) besteht und deshalb in einem Gleichgewicht mit der sauren Außenflüssigkeit stehen muß, wie sie das Donnan'sche Gesetz (siehe S. 162) vorschreibt. Dieses Gleichgewicht besagt, daß das Produkt  $[H'] \cdot [A']$  in der Proteingallerte gleich sein muß dem Produkt  $[H'] \cdot [A']$  in der Außenflüssigkeit. In der Proteingallerte ist nun A' nicht nur an H', sondern auch an Protein gebunden, folglich  $[H'] < [A']$ , während in der Außenflüssigkeit  $[H'] = [A']$ . Der osmotische Druck der beiden Ionenarten muß im Protein größer sein als in der Außenflüssigkeit, weil er von der Summe der Ionenkonzentration abhängt, die Summe zweier ungleicher Faktoren aber größer sein muß, als die Summe zweier gleicher Faktoren, die das gleiche Produkt geben. Die Differenz der osmotischen Drucke kann nur ausgeglichen werden durch Eintritt von Wasser in die Proteingallerte d. h. durch Quellung. Ein vollständiger Ausgleich würde erst nach Eintritt unendlicher Wassermengen, d. h. bei weitgehender Zerteilung (Lösung) eintreten. Die Kohäsionskräfte des Quellkörpers setzen aber der Quellung eine Grenze.

Procter und Wilson konnten auf dieser Grundlage die Salzsäurequellungskurve der Gelatine berechnen, und die berechneten Werte zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen.

Die folgende Ableitung soll den Procter-Wilson'schen Gedankengang in großen Zügen andeuten.

Es sei G ein elastisches Proteingel, das für Wasser und Ionen durchlässig ist und sich mit Säuren zu Proteinsalzen verbindet:



Das Salz  $GH'A'$  sei vollständig ionisiert.

Es sei ferner:

$$\begin{aligned} x &= [H'] = [A'] = \text{die Säurekonzentration in der Außenflüssigkeit,} \\ y &= [H'] = \text{die Säurekonzentration im Gel,} \\ z &= [GH'] = \text{die Konzentration der Proteinionen.} \end{aligned}$$

Da die Säurerestionen A' im Proteingel sowohl an  $GH'$  wie an H' gebunden sind, so ist  $[A'] = y + z$ .

Nach dem Donnan'schen Gesetz ist  $[H'] \cdot [A']$  innen =  $[H'] \cdot [A']$  außen; es ist also  $y(y + z) = x \cdot x = x^2$ .

Der osmotische Druck innen entspricht der Ionensumme:  $y + y + z = 2y + z$ . Der osmotische Druck außen entspricht der Ionensumme:  $x + x = 2x$ . Es ist ferner aus oben bezeichnetem Grunde  $2y + z > 2x$ . Die Differenz  $2y + z - 2x = e$  gibt ein Maß der für die Quellung maßgebenden osmotischen Druckdifferenz.

Dem osmotischen Druck e wirkt die elastische Kraft des Gels entgegen, die mit C · V auszudrücken ist, wo C den Elastizitätsmodulus und V die Volumvergrößerung des Proteingels bedeuten. Es ist also  $e = C \cdot V$ .

Aus diesen einfachen Beziehungen läßt sich die Quellung des Proteingels bei verschiedenen Säurezusätzen berechnen<sup>1)</sup>. Wie bereits erwähnt, stimmen die berechneten mit den experimentell ermittelten Werten gut überein.

Als wichtige Folgerung der Procter-Wilson'schen Quellungstheorie ergibt sich, daß das Quellungmaximum mit dem Ionisierungsmaximum des Proteins zusammenfällt, denn die osmotische Druckdifferenz  $e$ , die für die Schwellung verantwortlich ist, wächst mit der Größe  $z$  (Konzentration der Proteinionen), d. h. mit dem Ionisierungsgrade. Ist  $z = 0$ , so vereinfacht sich die Donnan'sche Gleichung  $y(y+z) = x^2$  zu  $y^2 = x^2$ ; für die osmotischen Drucke innen und außen ergibt sich dann aber keine Ungleichheit, denn  $zy = zx$ . Dieser Fall würde eintreten, wenn die Ionisierung des Proteinchlorids völlig zurückgedrängt wäre. Es genügt aber nach J. A. Wilson<sup>2)</sup>, die durch Neutralsalz bewirkte Zurückdrängung der Säurequellung einfach durch das Donnan'sche Membrangeleichgewicht zu erklären. Denn durch Salzzusatz wird die Ionenverteilung zwischen innen und außen so geändert, daß  $e$  kleiner wird.

#### Die Pauli'sche Theorie der Säurequellung.

Die Quellungstheorie von W. Pauli geht ebenfalls von der Salzbildung des Proteins und von dem Parallelismus zwischen Quellung und Ionisierung des Proteinsalzes aus. Sie sieht aber — und dadurch unterscheidet sie sich von der Procter-Wilson'schen Quellungstheorie — in der Hydratation der Protein-

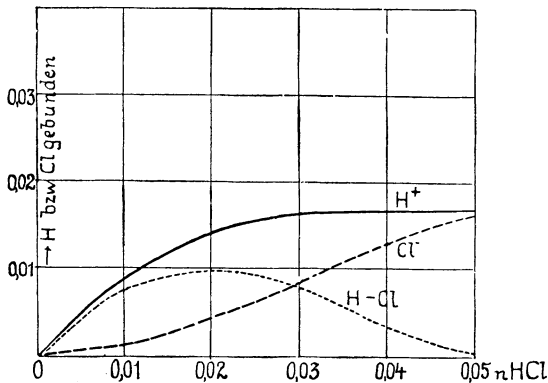


Abb. 46. Aufnahme von Wasserstoffionen und Chloridionen aus Salzsäurelösungen durch Proteine. Die punktierte Kurve gibt ein Maß für die Ionisation des Proteinsalzes.

ionen die Ursache der Quellung. Pauli macht sich das folgende Bild (siehe Abb. 46) über die Bindung von  $H^+$  und  $Cl^-$  bei wachsendem Zusatz von Salzsäure zu Gelatine: Anfangs werden entsprechend der Gleichung  $R \cdot NH_2 + H^+Cl^- = R \cdot NH_3^+Cl^-$  nur Wasserstoffionen verbraucht, während das Chlor im ionisierten Zustande verbleibt. Bei weiterem Salzsäurezusatz wird die Ionisierung des Gelatinechlorids zurückgedrängt, so daß auch Chlorionen aus der Lösung verschwinden; dies führt schließlich

zu völlig unionisiertem Gelatinechlorid, d. h. zu äquivalenter Aufnahme von  $H^+$  und  $Cl^-$ .

<sup>1)</sup> Bezüglich der ausführlichen Angaben sei auf die Arbeit von J. A. Wilson und W. H. Wilson [Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 886 (1918)] verwiesen; siehe auch J. A. Wilson, Lederfabrikation, Deutsche Bearbeitung, 2. Aufl., von F. Stather und M. Gierth, Wien 1930, S. 108.

<sup>2)</sup> J. A. Wilson, loc. cit. S. 115.



Eine experimentelle Stütze für diese Auffassung wurde zwar von Pauli's Mitarbeitern<sup>1)</sup> gegeben; sie leidet aber an der Unzuverlässigkeit der potentiometrischen Cl'-Konzentrationsbestimmung. Nimmt man aber an, daß die Kurven der Abb. 46 den Vorgang richtig wiedergeben und ermittelt man — aus der Differenz der aufgenommenen H' und Cl' — die Menge des ionisierten Gelatinechlorids, so ergibt sich die gestrichelte Kurve, deren Maximum, wie W. Pauli zeigte, mit dem Maximum der Quellung (Viskosität) der Gelatine zusammenfällt.

Die Pauli'sche Ionenhydratationstheorie der Quellung unterscheidet sich von der Procter'schen Quellungstheorie dadurch, daß sie nicht osmotische Vorgänge zur Erklärung heranzieht, daß sie keine Beziehungen mit dem Donnan'schen Membrangleichgewicht besitzt und daß sie nicht imstande ist, die Quellungserscheinungen quantitativ vorauszusagen. Die Arbeiten von H. H. Weber und D. Nachmannsohn<sup>2)</sup> haben gegen die Hydratationstheorie und für die osmotische Theorie der Quellung entschieden, denn sie haben experimentell gezeigt, daß elektroneutrales und ionisiertes Protein den gleichen „nichtlösenden Raum“<sup>3)</sup> besitzen, also gleichen Hydratationsgrad aufweisen; sie haben ferner gezeigt, daß die Ionisierung von Eiweiß nicht von jenen Volumänderungen begleitet ist, die bei einer Hydratation zu erwarten wären, und daß die Wärmetönung bei der Ionisierung von Proteinen so gering ist, daß man daraus nicht auf Hydratationsvorgänge schließen könne.

#### J. Loeb's Beiträge zur Theorie der Säurequellung.

Die osmotische Quellungstheorie von Procter-Wilson wurde von J. Loeb begeistert angenommen. Loeb<sup>4)</sup> brachte hierbei entschieden zum Ausdruck, daß die Quellwirkung aller einbasischen Säuren einzig und allein von der Wasserstoffionenkonzentration der Säurelösung, d. h. — bei äquimolaren Lösungen — von der Dissoziationskonstante der Säure bestimmt wird.

Für starke zweibasische Säuren (z. B. Schwefelsäure) ergibt sich schon aus der Procter-Wilson'schen Quellungstheorie ein geringeres Quellungsvermögen als für einbasische Säuren (z. B. Salzsäure), denn die molare Konzentration der SO<sub>4</sub>-Ionen in

der Außenflüssigkeit ist  $\frac{x}{2}$ , wenn [H'] = x; ebenso ist die molare Konzentration der

an H' und Protein gebundenen SO<sub>4</sub>-Ionen  $\frac{y+z}{2}$ , wenn [H'] innen = y und [GH']

= z. Nach dem Donnan'schen Gesetz ist dann  $y \cdot \frac{y+z}{2} = x \cdot \frac{x}{2}$  und die für die

<sup>1)</sup> Siehe besonders Manabe und Matula, Biochem. Zeitschr. **52**, 369 (1913).

<sup>2)</sup> Biochem. Zeitschr. **204**, 213 (1929); Coll. 1930, 199.

<sup>3)</sup> Unter „nichtlösendem Raum“ versteht man nach Polanyi dasjenige Wasservolumen, in dem sich ein zugesetztes Kristalloid nicht lösen kann. Das Hydratationswasser gehört zu der Kategorie des nicht lösenden Raumes.

<sup>4)</sup> J. Loeb, Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloiden Erscheinungen. (Berlin 1924).

Quellung maßgebende osmotische Druckdifferenz  $e = y + \frac{y+z}{2} - \left(x + \frac{x}{2}\right)$   
 $= \frac{1}{2} (3y + z - 3x)$ . Dieser Wert ist um  $\frac{y+z-x}{2}$  kleiner als der für einbasische Säuren geltende Wert  $2y + z - 2x$ .

Die geringere Quellwirkung mehrbasischer Säuren gilt nur für jene Säuren, bei denen nicht nur die erste, sondern auch die weiteren Dissoziationskonstanten genügend groß sind. Wo dies nicht der Fall ist (z. B. bei Phosphorsäure, Oxalsäure), also bei mehrbasischen Säuren, die sich innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen wie einbasische Säuren verhalten, stimmt das Quellungsvermögen bei diesen Konzentrationen mit dem einbasischer Säuren überein. Die Richtigkeit dieser Überlegungen wurde durch Quellungsversuche von J. Loeb<sup>1)</sup> erwiesen. Die von J. Loeb mit großem Nachdruck aufgestellte und verteidigte Behauptung, daß die Säurequellung außer von der Wertigkeit des Anions lediglich von dem  $p_H$ -Wert der Säurelösung abhängt, führte insofern zu Mißverständnissen, als man oft übersah, daß diese Behauptung ursprünglich nur für reine Säurelösungen Gültigkeit beanspruchte. Man übertrug die von J. Loeb gefundene  $p_H$ -Abhängigkeit der Quellung insbesondere auf Puffergemische und geriet bei den Versuchen, auch hierbei eine einfache Beziehung zwischen  $p_H$ -Wert und Quellung festzustellen, in Schwierigkeiten, wie z. B. bei der Erklärung eines zweiten Quellungsminimums von Gelatine und Kollagen bei  $p_H = 7,7$  (Wilson's zweiter isoelektrischer Punkt). Da es sich aber bei technischen Problemen selten um reine Säurelösungen handelt, so ist die Loeb'sche  $p_H$ -Funktion der Quellung, wie überhaupt die Bedeutung des  $p_H$ -Wertes, dem man anfangs eine übertriebene Bedeutung beimaß, heute in den Hintergrund getreten. Man hat erkannt, daß den anderen Ionen, die neben den Wasserstoffionen noch vorhanden sind, ebenfalls eine wichtige Rolle zukommt, ja daß im mittleren  $p_H$ -Gebiet die Bedeutung der Wasserstoffionen bzw. Hydroxylionen hinter die der übrigen Ionen zurücktritt.

Aber auch dann, wenn man von diesen unerlaubten Verallgemeinerungen auf beliebige Lösungen absieht, fand die Procter-Wilson-Loeb'sche Ansicht, daß bei Säuren von gleichwertigen Anionen die Quellung nur vom  $p_H$ -Wert der Säurelösungen abhängt, lebhaften Widerspruch. Es müßte dann eine einfache Beziehung zwischen den Quellungen äquimolarer Säurelösungen und den Dissoziationskonstanten dieser Säuren bestehen, insofern als schwache Säuren um so weniger schwellend wirken sollten, je geringer ihre  $K$ , desto geringer also die  $[H^+]$  ihrer Lösungen ist. Wo Ostwald<sup>2)</sup> und A. Kuhn<sup>3)</sup> haben aber gezeigt, daß eine einfache Beziehung zwischen Quellungsvermögen und Dissoziationskonstante einbasischer Säuren nicht besteht<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> J. Loeb, loc. cit.

<sup>2)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. **108**, 563 (1905).

<sup>3)</sup> Kolloidchem. Beihefte **14**, 147 (1922).

<sup>4)</sup> Siehe auch G. D. McLaughlin, J.A.L.C.A. **15**, 228 (1920); Coll. 1920, 539.

Untersuchungen über Säurequellungen von Wo. Ostwald,  
A. Kuhn und A. Küntzel.

Wo. Ostwald<sup>1)</sup> war der erste, der die Gesetzmäßigkeiten der Säurequellung von Gelatine eingehend studierte und kolloidchemisch deutete. Diese Arbeiten wurden von A. Kuhn<sup>2)</sup> fortgesetzt.

Ausgehend von der Erkenntnis<sup>3)</sup>, daß das Quellungsvermögen durch die gleiche Exponentialgleichung ausgedrückt werden kann, wie die Adsorptionsvorgänge, hat A. Kuhn für die verschiedenen Säuren in der Gleichung  $x = q \cdot c^n$  ( $x$  = Quellungsgrad,  $c$  = Säurekonzentration,  $q$  = Konstante [spezifische Quellhöhe] und  $n$  = Konstante [spezifischer Quellungsanstieg]) die Konstanten  $q$  und  $n$  bestimmt, aber keine Proportionalität mit den Dissoziationskonstanten ( $K$ ) der Säuren gefunden. Für Essigsäure und die drei gechlorten Essigsäuren sind diese Verhältnisse in Tabelle 26 angegeben.

Tabelle 26.

	q	n	K
Essigsäure	40,9	0,878	0,000018
Monochlor- Dichlor- Trichlor- } Essigsäure	53,8 85,9 50,5	1,17 0,435 1,579	0,00155 0,0514 0,30

Daß die Quellung nicht so einfach vom  $p_H$ -Werte der Säurelösung allein abhängt, wie dies J. Loeb vermutet, sondern daß die einzelnen Säuren spezifische Quellwirkungen ausüben, bei denen noch andere Einflüsse zur Geltung kommen, beweist auch eine Arbeit von Wo. Ostwald, A. Kuhn und E. Böhme<sup>4)</sup>, in welcher gezeigt wurde, daß Sulfosalicylsäure im  $p_H$ -Gebiete 2,2—3,5 geringere Quellung verursacht als die schwächere Salicylsäure, daß Jodwasserstoffsäure bei  $p_H = ca\ 3$  etwa doppelt so stark quellend wirkt wie Salzsäure, und daß überhaupt der Satz, daß alle einbasischen Säuren bei gleichem  $p_H$ -Wert gleiche Quellwirkung ausüben, durch die Tatsachen nicht bewahrheitet wird.

A. Kuhn (l. c.) hat als erster deutlich ausgesprochen, daß bei jeder Quellung mehrere Vorgänge nebeneinander verlaufen. Neben der eigentlichen Quellung (Flüssigkeitsaufnahme) tritt Solbildung (Peptisierung) und manchmal auch Hydrolyse sowie — in manchen Fällen — auch Dehydratation oder Flockung (besonders deutlich bei Pikrinsäure, Tannin und anderen Proteinfällungsmitteln) auf. Das Quellungsmaximum ergibt sich dann, wenn die mit steigender Säurekonzentration zunehmende Quellung (durch Flüssigkeitsaufnahme) eben durch Solbildung bzw. Hydrolyse überwunden wird.

<sup>1)</sup> Archiv f. d. ges. Physiologie **108**, 563, (1905).

<sup>2)</sup> A. Kuhn, l. c.

<sup>3)</sup> Posnjak, Kolloidchem. Beihefte **3**, 417 (1912).

<sup>4)</sup> Kolloidchem. Beihefte **20**, 412 (1925); Coll. 1925, 345.

In etwas anderer Weise unterscheidet A. Küntzel<sup>1)</sup> zwischen eigentlicher Quellung und Peptisierungsquellung. Die eigentliche Quellung, die auch als Ladungsquellung bezeichnet wird, erfolgt auf Grund der Aufnahme des quellenden Elektrolyten durch die Gelatine. Als Kennzeichen für sie dient die Gesetzmäßigkeit, daß das Maximum der Quellung mit dem der Säureaufnahme zusammenfällt (S. 175). Die Peptisierungsquellung wird durch eine Elektrolytpeptisierung des quellenden Proteins im Zusammenhang mit der Ladungsquellung hervorgerufen. Die Peptisierung an sich erfolgt ohne Quellung, sie bewirkt aber bei gleichzeitiger Ladungsquellung eine starke Quellungsvergrößerung. Diese Vergrößerung allein verdient den Namen Peptisierungsquellung.

Zum Unterschied von A. Kuhn, der die Peptisierung nur insofern zur Erklärung der Quellungserscheinungen heran zieht, als sie durch Solbildung einen Volumverlust des festen Quellkörpers hervorruft, sieht A. Küntzel die Bedeutung der Peptisierung auch darin, daß sie eine Verminderung der Kohäsionskräfte des Quellkörpers verursacht und damit eine Quellungs Zunahme bewirkt. Obgleich auch dabei ein gewisser Anteil des Quellkörpers in Lösung geht, so überwiegt doch der durch Peptisationsquellung herbeigeführte Gewichtszuwachs des Quellkörpers den Gewichtsverlust, der durch Quellkörperverringering eingetreten ist: das Gesamtergebnis ist das einer positiven Quellung. Bei Küntzel wirkt also die Peptisierung positiv im Rahmen der algebraischen Gesamtsumme der Quellungskomponenten, während sie bei Kuhn nur negativ, aber nicht im Sinne einer Quellungsverminderung (wie bei der Kochsalzwirkung auf gequollene Säuregelatine), sondern im Sinne einer Quellkörperverminderung (wie beim Erwärmen und Schmelzen von Gelatine) einen Einfluß ausübt.

Die Ladungsquellung ist um so stärker, in je ungleicherem Maße die beiden Ionen des quellenden Elektrolyten vom Quellkörper aufgenommen werden. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Bindung chemisch (hauptvalentig) oder adsorptiv (nebenvalentig) erfolgt. Säuren und Alkalien wirken besonders stark quellend, weil Wasserstoffionen und Hydroxylionen besonders bevorzugt aufgenommen werden. Werden Kation und Anion des Elektrolyten nahezu gleich stark gebunden (wie bei vielen Neutralsalzen), so ist die Ladungsquellung nur gering.

Die durch Säuren verursachte Ladungsquellung wird also nicht nur durch die Bindung von Wasserstoffionen, sondern auch durch die Bindung der Säureanionen bestimmt. In manchen Fällen, z. B. bei der Quellung in stark verdünnter Salzsäure ist der Einfluß der H<sup>+</sup>-Bindung so überwiegend, daß daneben der Einfluß der Cl<sup>-</sup>-Bindung nicht erkennbar ist. Wenn dann auch die Peptisierungsquellung vernachlässigbar klein ist (wie dies ebenfalls bei stark verdünnter Salzsäure der Fall ist), so gilt die von Procter und Wilson aufgestellte Quelltheorie. Wenn aber, wie dies z. B. bei der Wirkung der organischen Säuren der Fall ist, Anionenwirkung und Peptisierungsquellung merklichen Anteil an dem Gesamtergebnis der Quellung nehmen, dann kommt man mit der Procter-Wilson'schen Quellungstheorie nicht mehr aus.

Was nun den Einfluß des Säureanions auf die Quellung betrifft, so äußert sich dieser in der Adsorbierbarkeit, die vor allem von der Wertigkeit abhängt,

<sup>1)</sup> Biochem. Zeitschr. **209**, 326 (1929); Coll. 1930, 247.

und in der peptisierenden Wirkung. Adsorbierte Anionen wirken hemmend auf die Säurequellung, denn sie vermindern die durch die gebundenen Wasserstoffionen verursachte positive Ladung des Proteins. Mit zunehmender Anionenadsorption wächst daher diese Quellungshemmung. Die — zuerst von A. Küntzel (l. c.) gefundene — Tatsache, daß Salzsäure etwas stärker quellend wirkt als die mindestens ebenso starke<sup>1)</sup> Salpetersäure, erklärt sich durch die im Vergleich zum Cl-Ion stärkere Adsorption des NO<sub>3</sub>-Ions. Diese antagonistische Ionenwirkung tritt bei der Neutralsalzquellung (siehe daselbst) besonders stark in Erscheinung und kann auch zur Erklärung mancher Pickelwirkungen herangezogen werden. Die im Vergleich zur Salzsäurequellung geringere Schwefelsäurequellung wird nicht nur durch das Donnan'sche Gleichgewicht, sondern auch durch die größere Adsorbierbarkeit des SO<sub>4</sub>-Ions (Schwefelsäure wird reichlicher als Salzsäure durch Gelatine gebunden) verursacht. Noch stärker gebunden werden Anionen der organischen Säuren; bei ihnen aber kommt die quellungshemmende Wirkung nicht zur Geltung, weil ihre peptisierende Wirkung überwiegt.

Dieser Peptisierungseinfluß kommt bei den organischen Säuren auch deshalb so stark zum Ausdruck, weil die molare Konzentration der zu Quellungs Zwecken verwendeten organischen Säuren wesentlich höher sein muß, als die der starken Mineralsäuren, wenn man Lösungen von gleichem Anfangs-p<sub>H</sub> miteinander vergleichen will.

### Quellung in alkalischen Lösungen.

Nach Procter, Wilson und Loeb läßt sich die osmotische Theorie der Säurequellung singemäß auf die Laugenquellung übertragen. Die Gelatinequellversuche werden durch die größere Empfindlichkeit des Quellkörpers gegen Alkalien (Peptisierung und Hydrolyse) erschwert. A. Küntzel (l. c.) fand, daß Quellungsmaximum und Maximum der Alkaliaufnahme zusammenfallen und daß beide — in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei der Säurequellung — durch wachsendes Volumen der Quellungsflüssigkeit in das Gebiet niedrigerer Alkalikonzentrationen verschoben werden.

Quellhöhe und aufgenommene Elektrolytmenge sind bei Alkalien (NaOH) kleiner als bei Säuren (HCl).

Zweisäurige Basen wie Ca(OH)<sub>2</sub> wirken weniger stark quellend als einsäurige (NaOH). Dieses mit dem Verhalten von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. HCl übereinstimmende Wirkungsverhältnis läßt sich in gleicher Weise erklären (siehe S. 181). Daß nicht nur die Gesetzmäßigkeit des Donnan'schen Gleichgewichtes, sondern auch die erhöhte Bindung der antagonistisch wirkenden Ca-Ionen für das verringerte Quellungsvermögen verantwortlich ist, wird durch die größere Ca(OH)<sub>2</sub>-Aufnahme (im Vergleich zur NaOH-Aufnahme) wahrscheinlich gemacht. Das Quellungsmaximum wird von Ca(OH)<sub>2</sub> und NaOH beim gleichen p<sub>H</sub>-Wert (p<sub>H</sub> = 11,7) aber bei verschiedenen molaren Konzentrationen (0,01 n für Ca(OH)<sub>2</sub> und 0,005 n für NaOH) erreicht. Kalilauge wirkt etwas stärker quellend als Natronlauge,

<sup>1)</sup> Nach Arndt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 370 (1901) ist Salpetersäure eine stärkere Säure als Salzsäure; denn in KCl-Lösungen ist [H'] < [OH'], während in KNO<sub>3</sub>-Lösungen [H'] > [OH'].

aber Ammoniak zeigt beim Quellungsmaximum Übereinstimmung in der Quellungshöhe mit Natronlauge. Dies zeigt keine Analogie mit dem Quellungsvermögen von Essigsäure und Salzsäure.

### Quellung in Neutralsalzlösungen.

Es ist schon lange bekannt, daß quellende Proteine aus manchen Neutralsalzlösungen mehr Flüssigkeit aufnehmen als aus Wasser und daß das Quellvermögen mehr vom Anion als vom Kation des Salzes abhängt. F. Hofmeister<sup>1)</sup> hat die folgenden Ionenreihen aufgestellt, in denen die aufeinanderfolgenden Ionen abnehmendes Quellungsvermögen zeigen, und die man Hofmeister'sche Reihen oder — nach H. Freundlich<sup>2)</sup> — lyotrope Reihen nennt.

Lyotrope Anionenreihe:  $\text{CNS} - \text{J} - \text{ClO}_3 - \text{NO}_3 - \text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 - \text{SO}_4$

Lyotrope Kationenreihe:  $\text{Ca} - \text{Li} - \text{Na} - \text{K} - \text{Rb} - \text{Cs}$ .

Es ist bemerkenswert, daß die Gesetzmäßigkeit dieser Ionenreihen nicht nur für das Quellungsvermögen, sondern für viele andere Erscheinungen gilt, von denen die folgenden erwähnt seien: Löslichkeit von Gasen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) oder von einigen organischen Stoffen (Äthylazetat, Phenylthiocarbamid, Alkohol) in äquimolaren Salzlösungen, Beschleunigung der durch Basen hervorgerufenen Esterverseifungsgeschwindigkeit, Erhöhung der Löslichkeit von Gelatine, Erniedrigung der Gelatinierungstemperatur und des Elastizitätsmoduls von Gelatinegallerten<sup>3)</sup>.

Es wird vielfach angenommen, daß es eine Beziehung gibt zwischen den lyotropen Eigenschaften der Ionen und ihrem Wasserbindungs- (Hydratisierungs-) Vermögen; über die Art einer solchen Beziehung besteht aber keine Klarheit.

Die Unterschiede der Neutralsalzquellung bestehen auch dann, wenn die  $\text{p}_\text{H}$ -Werte der Salzlösungen gleich sind und wenn zu den Quellungsversuchen aschenfreie, isoelektrische Gelatine verwendet wird<sup>4)</sup>. Diese Unterschiede sind für extreme Fälle (Rhodanat- und Sulfationen) sehr auffallend; sie können auch technisch verwertet werden (Rhodanate zur Förderung des Weichens scharf getrockneter Felle<sup>5)</sup> oder als schleimlösende Arznei<sup>6)</sup>, und Sulfate als quellungshemmende Konservierungsmittel<sup>7)</sup>.

Die folgenden Quellkurven<sup>8)</sup> (siehe Abb. 47) geben ein Bild über die Quellung von Hautpulver in verschiedenen Kaliumsalzlösungen wachsender

<sup>1)</sup> Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **27**, 395 (1890) und **28**, 210 (1891); siehe auch W. Pauli, Pflüger's Arch. für die ges. Physiologie **78**, 315 (1899).

<sup>2)</sup> H. Freundlich, Grundzüge der Kolloidlehre. (Leipzig 1924), S. 19.

<sup>3)</sup> R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe. 5. Aufl. (Leipzig 1922), S. 270.

<sup>4)</sup> E. Stiasny und S. R. Das Gupta, Coll. 1925, 13.

<sup>5)</sup> Röhm und Haas, D.R.P. 369587.

<sup>6)</sup> O. Gerngroß, Eiweißstoffe, in Ullmanns Enzyklopädie, Bd. IV, 2. Aufl. (Wien und Berlin 1929), S. 355.

<sup>7)</sup> A. W. Thomas und S. B. Foster, Ind. Eng. Chem. **17**, 1162 (1925); Coll. 1926, 89.

<sup>8)</sup> E. Stiasny und W. Ackermann, Kolloidchem. Beih. **17**, 219, (1923), Coll. 1923, 37.

Konzentration. Bei Gelatinequellungsversuchen mit Natriumsalzen zeigte nur Natriumsulfat ein Maximum der Quellkurve, die anderen Salze (NaCNS,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ , NaCl) gaben mit zunehmender Salzkonzentration zunehmende Quellung, die bei den drei erstgenannten Salzen schließlich zur Lösung der Gelatine führt<sup>1)</sup>. Dies zeigt deutlich, wie groß der peptisierende Einfluß bei

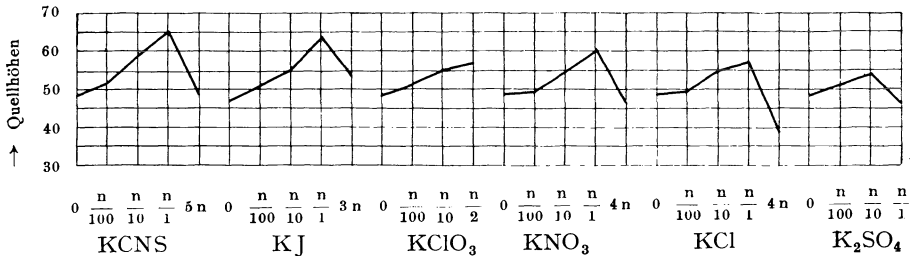


Abb. 47. Quellung von Hautpulver in Neutralsalzen.

der Neutralsalzquellung sein kann. Auch die Zahlen der Tabelle 27 zeigen, daß nur KCl- und RbCl-Lösungen, nicht aber NaCl- und LiCl-Lösungen ein Quellungsmaximum aufweisen<sup>2)</sup>.

Tabelle 27.

Quellung der Gelatine in Alkalichloriden. Mengenverhältnis: 0,2 g : 50 ccm.

Konzentration	Quellhöhe in			
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl <sup>3)</sup>
0,1	29,5	36	35	0,62
0,2	—	38	36	—
0,5	32,5	39,5	40	—
1	38,5	40	<b>42,5</b>	0,85
2	48,5	41	39	<b>0,98</b>
3	50	41,5	38	0,95
gesättigt	Lösung	Lösung	37,5	—

Das Zustandekommen der Neutralsalzquellung wird weder durch die Procter-Wilson'sche noch durch die Pauli'sche Quellungstheorie erklärt, denn es fehlt die für diese beiden Theorien notwendige Voraussetzung der Proteinsalzbildung (Hauptvalenzverbindung). Nimmt man jedoch mit Küntzel eine Adsorption (Nebervalenzbindung) der Salzionen an, wozu man nach den grundlegenden Arbeiten von P. Pfeiffer berechtigt ist, und bedenkt man die bei vielen Neutralsalzen besonders stark hervortretende Peptisierungsquellung, so läßt sich die bei der Säurequellung angeführte Betrachtungsweise mit Erfolg anwenden:

<sup>1)</sup> E. Stiasny und S. R. Das Gupta, Coll. 1925, 21.

<sup>2)</sup> A. Küntzel, Biochem. Zeitschr. **209**, 389 (1929.)

<sup>3)</sup> Bei den Versuchen mit RbCl wurden nicht die Quellhöhen von 0,2 g Pulvergelatine, sondern die Quellungsgewichte von 0,1 g Scheibengelatine ermittelt.

Die Ladungsquellung kommt dadurch zustande, daß das Protein die Salzionen adsorptiv (nebervalentig) bindet; dabei werden die beiden Ionen eines Elektrolyten in der Regel in verschiedenem Maße gebunden. Je größer der Unterschied in der Bindung der beiden Ionen, desto größer ist die hierdurch verursachte Ladung des Proteins und desto größer also auch die Ladungsquellung. Es handelt sich hierbei um eine osmotische Quellung nach den Donnan'schen Forderungen, entsprechend der Procter'schen Auffassung der Säurequellung. Für die Ladungsquellung von Säuren, Basen und Salzen ist die Bindung von Wasserstoffionen und anderen Kationen sowie von Hydroxylionen und anderen Anionen grundsätzlich gleichbedeutend. Wasserstoff- und Hydroxylionen unterscheiden sich von den anderen Ionen nur durch die reichlichere Bindung, so daß bei den Säuren stets die H<sup>+</sup>-Bindung über die Anionenbindung, bei den Basen stets die OH<sup>-</sup>-Bindung über die Kationenbindung stark überwiegt. Bei den Salzen wird je nach der spezifischen Adsorbierbarkeit in manchen Fällen die Kationenbindung, in anderen Fällen die Anionenbindung überwiegen; sollten Kation und Anion in gleichem Ausmaße gebunden werden, so wird keine Ladungsquellung auftreten. A. Küntzel unterscheidet in diesem Sinne kationophile Elektrolyte (bei denen der betreffende Quellungskörper das Kation bevorzugend bindet) und anionophile Elektrolyte. Zu ersteren gehören, wenn der Quellungskörper Gelatine oder Kollagen ist, Säuren, Erdalkalichloride und -nitrate und wahrscheinlich die Erdalkalisalze aller zur Rhodanat-Anionenseite der lyotropen Reihe gehörigen Säuren. Zu den anionophilen Salzen gehören außer Basen auch die Alkalisalze aller zur Sulfatseite gehörigen Säuren (auch NaCl ist schwach anionophil).

Die Peptisierungsquellung tritt bei den Neutralsalzen deshalb so viel stärker als bei den Säuren und Basen in Erscheinung, weil Neutralsalzlösungen — entsprechend ihrer geringeren Ladungsquellung — meist in wesentlich höheren Konzentrationen verwendet werden. Die Peptisierungsquellung kann — wie oben für die Natriumsalze gezeigt wurde — so stark sein, daß die Gelatine schon völlig verflüssigt ist, bevor das Maximum der Ladungsquellung erreicht ist. Für die peptisierende Wirkung ist die Stellung des Ions in der lyotropen Reihe maßgebend. Calciumionen und Rhodanationen wirken am stärksten, Cäsium- und Sulfationen am schwächsten peptisierend. Bei Natrium-, Ammonium-, Strontium- und Bariumchlorid tritt Ladungsquellung auf, die durch Peptisierung gefördert wird, so daß ein Übergang von Quellung zu Lösung in Erscheinung tritt<sup>1)</sup>. Bei Lithiumchlorid und Calciumchlorid ist die peptisierende Wirkung so stark, daß sofortige Lösung eintritt.

Der „Antagonismus“ der Ionen, der vor allem für Ionen entgegengesetzter Ladung gilt, führt zu bemerkenswerten Erscheinungen, wenn mehrere Elektrolyte zusammenwirken. Sind beide Elektrolyte kationophil oder anionophil, so findet eine additive Ionenwirkung statt (Beispiel NaCl + KCl). Gehören die beiden Elektrolyte aber verschiedenen Typen an, so ist die Wirkung antagonistisch. Wenn z. B. der eine Elektrolyt eine Säure (kationophil) und der andere Elektrolyt Kochsalz (anionophil) ist, oder wenn der eine Elektrolyt eine Base (anionophil) und der andere Calciumchlorid (kationophil) ist, so tritt Ionenantagonismus auf. In einem Gemisch von Säuren und Calciumchlorid (beide kationophil) bzw. Laugen und Kochsalz (beide anionophil) zeigt sich additive Ionenwirkung.

<sup>1)</sup> A. Küntzel l. c. 390.



### Pickeln.

Unter einem Pickel versteht man ein Säure-Salzgemisch. Gewöhnlich denkt man bei dem Salz an ein Salz einer starken Säure ( $\text{NaCl}$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), in welchen Fällen der Pickel nicht gleichzeitig ein Puffer ist. In ihrer Wirkung auf Haut oder Gelatine verhalten sich aber auch Gemische von Säuren mit Salzen schwacher Säuren (also Puffer) grundsätzlich wie Pickel<sup>1)</sup>.

Als einfachstes Beispiel eines Pickels sei zuerst ein  $\text{HCl-NaCl}$ -Gemisch betrachtet. Die Erfahrung lehrt, daß mit wachsendem  $\text{NaCl}$ -Zusatz zu einer Salzsäurelösung die schwellende Wirkung dieser Lösung abnimmt. Bei genügender  $\text{NaCl}$ -Konzentration kann die Quellung nicht nur völlig unterdrückt, sondern sogar eine Entquellung unter das Maß der reinen Wasserquellung bewirkt werden. Diese Erscheinung, deren praktische Verwertung in einem späteren Abschnitte (siehe 13. Kapitel) besprochen werden soll, hat Procter zu jahrelangen Studien veranlaßt, deren Ergebnis in der Procter'schen Quellungs- und Pickeltheorie vorliegt.

Anschließend an die osmotische Theorie der Säurequellung wird die Wirkung des  $\text{NaCl}$ -Zusatzes zu einem  $\text{HCl}$ -Quellbad in einer Zurückdrängung der Proteinchlorid-Ionisierung (durch die  $\text{Cl}$ -Ionen des Kochsalzes) erblickt<sup>2)</sup>. Mit der Verringerung der Proteinionen-Konzentration ( $z$ ) vermindert sich aber, wie oben (S. 180) gezeigt wurde, der für die Quellung maßgebende Wert  $e$ .

Wenn Säure und Salz kein gemeinsames Anion haben (z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ ), so ergibt sich die Verminderung der Quellung aus den Forderungen des Donnan'schen Membrangleichgewichts<sup>3)</sup>.

So wie aber die Säurequellung nicht einzig durch das Donnan'sche Gleichgewicht und die dadurch bedingten osmotischen Verhältnisse erklärt werden kann, da auch andere Momente, wie Anionenwirkung und Peptisierungsquellung berücksichtigt werden müssen, so lassen sich auch nicht sämtliche Gesetzmäßigkeiten des Pickelns durch die eben mitgeteilte Auffassung erklären. Es handelt sich auch hier neben osmotischen Wirkungen um die Wirkung des Säureanions und außerdem auch um die Wirkung der beiden Ionen des Salzes.

Dies soll an folgenden Beobachtungen erläutert werden<sup>4)</sup>.

1.  $\text{NaCl}$  wirkt (in höheren Konzentrationen) andersartig auf die Salzsäurequellung als  $\text{CaCl}_2$ . Die Quellungshöhe von Gelatine ist bei dem in Tabelle 28 angegebenen  $\text{HCl-NaCl}$ -Gemisch geringer als die Quellungshöhen bei Verwendung der Komponenten. Dies ist das Kennzeichen einer antagonistischen Wirkung der beiden Elektrolyte.

1) A. Küntzel und W. Preisentanz, Coll. 1930, 577.

2) H. R. Procter, Principles of Leather Manufacture. 2. Aufl. S. 583.

3) J. A. Wilson, Die moderne Chemie in der Lederfabrikation. 2. Aufl., Deutsche Bearbeitung von F. Stather und M. Gierth, Wien 1930, S. 115. Procter (l. c. S. 624) hatte in solchen Fällen die aus dem quadruplen Gleichgewicht  $\text{HX} + \text{NaY} \rightleftharpoons \text{HY} + \text{NaX}$  sich ergebenden gleichanionigen Paare  $\text{HX}$  und  $\text{NaX}$  bzw.  $\text{HY}$  und  $\text{NaY}$  für die Entquellung verantwortlich gemacht.

4) Nach A. Küntzel, l. c.

Bei dem vergleichbaren HCl-CaCl<sub>2</sub>-Gemisch liegt die Quellhöhe zwischen den durch die Komponenten verursachten Werten, woraus sich eine additive Wirkung der beiden Elektrolyte ergibt<sup>1)</sup>.

Tabelle 28.

HCl + NaCl		Quellhöhe	HCl + CaCl <sub>2</sub>		Quellhöhe
0,005 n	0	100	0,005 n	0	100
0	1 n	31,5	0	1 n	37
0,0025 n	0,5 n	29	0,0025 n	0,5 n	37,5

Dieser Unterschied in der Wirkung von NaCl und CaCl<sub>2</sub> läßt sich durch die Procter'sche Pickeltheorie nicht erklären. Sie wird aber verständlich, wenn man die anionophile Natur des NaCl und die kationophile Natur des CaCl<sub>2</sub> berücksichtigt.

Die bevorzugte Anionenbindung bei NaCl wirkt hemmend auf die durch H-Bindung bedingte HCl-Quellung. Die bevorzugte Kationbindung bei CaCl<sub>2</sub> wirkt in entgegengesetztem Sinne. Die Hauptwirkung beider Salze ist natürlich eine quellungshemmende, wie sie durch die Forderungen des osmotischen Gleichgewichtes verlangt wird; aber die feineren Unterschiede werden erst durch Berücksichtigung der verschiedenen Ionenbindungen verständlich.

2. Während NaCl antagonistisch und CaCl<sub>2</sub> additiv auf HCl-Quellung wirkt, ist die Wirkung dieser beiden Salze auf NaOH-Quellung gerade umgekehrt, wie aus Tabelle 28a hervorgeht.

Tabelle 28a.

NaOH + NaCl		Quellhöhe	NaOH + CaCl <sub>2</sub>		Quellhöhe
0,005 n	0	74	0,005 n	0	74
0	1 n	31,5	0	1	37
0,0025 n	0,5 n	34,5	0,0025 n	0,5	36,5

Dies erklärt sich zwanglos, wenn man sich erinnert, daß NaOH und NaCl anionophil sind, CaCl<sub>2</sub> aber kationophil ist.

Es ist ferner, auch wegen der technischen Wichtigkeit dieser Tatsache, hervorzuheben, daß in einem Säure-Salz-Pickel, zum Unterschied von reiner Säurewirkung und reiner Salzwirkung, keine Peptisierungsquellung auftritt. Dies

<sup>1)</sup> Der Unterschied zwischen additiver und antagonistischer Wirkung zweier Elektrolyte A und B wird aus den Abb. 48 und 48a deutlich, in denen die durch A und B, sowie durch ein Gemisch von A und B hervorgerufenen Quellhöhen angegeben sind.

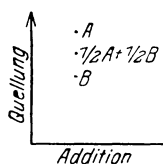


Abb. 48.

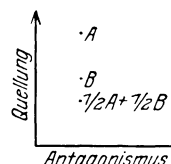


Abb. 48 a.

Schema des Zusammenwirkens zweier Elektrolyte auf die Gelatinequellung.

kann man durch das Ausbleiben einer Ladungsquellung erklären, denn nur, wenn eine Ladungsquellung vorhanden ist, kann die kohäsionsvermindernde Peptisierung zu einer Erhöhung der Quellung führen.

Eine vergleichende Prüfung verschiedener Pickelarten (Gemische verschiedener Säuren mit verschiedenen Salzen) muß vom gerbereitechnischen Standpunkte aus besonders mit Rücksicht auf die von der Blöße aufgenommenen Säure- und Salz- mengen sowie in bezug auf die bewirkte Quellung bzw. Entquellung interessieren.

Die folgenden, einer Arbeit von A. Küntzel<sup>1)</sup> sowie einer Arbeit von A. Küntzel und W. Preisentanz<sup>2)</sup> entnommen Versuchsergebnisse sind auf lufttrockenes Kollagen<sup>3)</sup> (TK mit 20% H<sub>2</sub>O) bezogen und enthalten die Säure- und Salz- mengen in Äquivalenten pro 1 kg TK angegeben; bei sämtlichen

Pickelversuchen beträgt das Pickelvolumen das zehnfache des TK-Gewichtes (10 l pro 1 kg TK)<sup>4)</sup>. Für besondere Betriebsverhältnisse läßt sich das in der Praxis übliche Verhältnis: Säure oder Salz in Prozent vom Blößengewicht

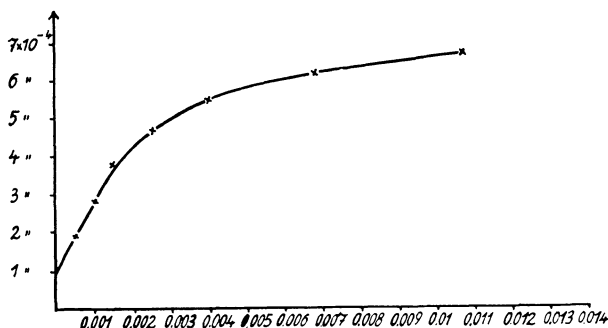


Abb. 50. Abhängigkeit der Salzsäureaufnahme durch Kollagen (Ordinatenwerte) von der Endkonzentration der angewandten Salzsäure (Abszissenwerte).

(Der Abszissen-Maßstab dieser Kurve ist  $\frac{1}{10}$  des Abszissenmaßstabes von Abb. 50).

leicht auf diese Bemessung der Pickelbestandteile umrechnen, wenn man den Wassergehalt der verfügbaren Blöße und die Konzentration der verwendeten Säure kennt.

Die Säureaufnahme wird durch den Kochsalzgehalt des Pickels nur unbedeutend beeinflusst; sie beträgt bei starken Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) 0,7 Äqu. pro 1 kg TK. Diese maximale Säureaufnahme wird bei

den Mineralsäuren erreicht, wenn der Pickel 0,8 Äqu. Säure enthält, sofern das Pickelvolumen 10 l pro 1 kg TK beträgt (in diesem Falle ist die Säure des Pickels

<sup>1)</sup> Coll. 1930, 218.

<sup>2)</sup> Coll. 1930, 577.

<sup>3)</sup> TK = Trockenkollagen (siehe S. 101).

<sup>4)</sup> Dies entspricht ungefähr einem Verhältnis von 250% Pickelflüssigkeit, bezogen auf Blöße von 75% Wassergehalt.

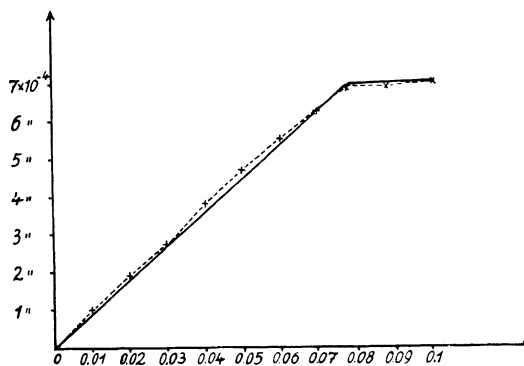


Abb. 49. Abhängigkeit der Salzsäureaufnahme durch Kollagen (Ordinatenwerte) von der Anfangskonzentration der angewandten Salzsäure (Abszissenwerte).

0,08 n). Mit zunehmender Verdünnung des Pickels (zunehmendem Pickelvolumen bei gleichem Säuregehalt) wächst auch die zur Erreichung des Aufnahmemaximums erforderliche Säuremenge. Bei einem Pickelvolumen von 100 l pro 1 kg TK würde sie z. B. nicht 0,8, sondern 1,5 Äqu. Säure pro 1 kg TK betragen. Die aufgenommene Säuremenge ist jedoch von den Verdünnungsverhältnissen nahezu unabhängig und beträgt stets ca. 0,7 Äqu. pro 1 kg TK. Da nun die Säureaufnahme bis zur Erreichung des Maximums nahezu linear mit der wachsenden Anfangskonzentration der Pickelsäure verläuft<sup>1)</sup> (s. Abb. 49), so kann man die Säureaufnahme  $x$  für jeden beliebigen Säuregehalt des Pickels voraus berechnen. Wenn  $S$  = Äquivalent der angewandten Pickelsäure und wenn  $S_{\max}$  diejenige Säuremenge bezeichnet, die zur Erreichung der maximalen Säureaufnahme angewendet werden muß (sie beträgt bei zehnfachem Pickelvolumen 0,8 Äquivalente),

so ist die Säureaufnahme, wenn  $S < S_{\max}$  :  $x = 0,7 \cdot \frac{S}{0,8} = 0,875 S$  (0,7 ist die maximale Säureaufnahme in Äquivalenten pro 1 kg TK). Wenn  $S \geq S_{\max}$ , so beträgt die Säureaufnahme natürlich 0,8 Äqu. pro 1 kg TK.

Die Formel  $x = 0,7 \cdot \frac{S}{0,8} = 0,875 \cdot S$  gilt, wie erwähnt, nur für das Verhältnis

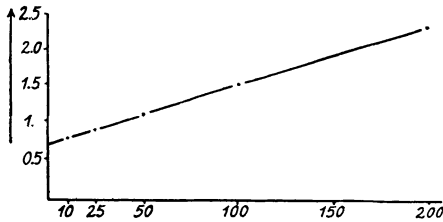


Abb. 51. Abhängigkeit des Wertes  $S_{\max}$  vom Pickelvolumen.

10 l Pickel pro 1 kg TK. Aus der in Abb. 51 wiedergegebenen Abhängigkeit des Wertes  $S_{\max}$  vom Pickelvolumen ergibt sich für jede andere Verdünnung ( $W$  l pro 1 kg TK) die Beziehung:  $S_{\max} = 0,008 W + 0,73$ ; und

$$\text{daraus für } x = \frac{0,7 \cdot S}{0,008 W + 0,73}.$$

Bei der Säureaufnahme ist zwischen gebundener Säure und kapillar aufgenommener Säure zu unterscheiden. Letztere läßt sich aus der kapillar aufgenommenen Flüssigkeit berechnen, da diese die gleiche Säurekonzentration aufweist, wie der gebrauchte Pickel.

Die Kochsalzaufnahme ist, wie gesagt, überwiegend kapillar und folglich proportional der angewandten Kochsalzkonzentration.

Die wichtigste Funktion des Salzes im Pickel ist natürlich die Hemmung der Säurequellung. Wie verschiedene Salzmenngen auf die Quellung durch Säurelösungen verschiedener Konzentration wirken, zeigt deutlich Abb. 52.

Man sieht aus dieser Abbildung, daß schon geringe Kochsalzmengen die Salzsäurequellung vermindern, daß aber höhere Kochsalzzusätze (10 Äqu. NaCl pro

<sup>1)</sup> Wenn man die Säureaufnahme in Beziehung bringt zu der im gebrauchten Pickel vorhandenen Endsäurekonzentration (wie dies bei Adsorptionsvorgängen zu meist üblich ist), so erhält man eine Kurve (s. Abb. 50), deren Krümmung viel ausgeprägter erscheint, deren Abweichung von einer Geraden also viel zu groß ist, um die obigen einfachen Berechnungen zu gestatten. Es ist also praktisch vorteilhafter, die Säureaufnahme auf die Anfangssäurekonzentration des Pickels zu beziehen.

1 kg TK)<sup>1)</sup> nötig sind, um die Quellung völlig zu unterdrücken und einen Wassergehalt des Kollagens herbeizuführen, der noch etwas niedriger ist als der Wassergehalt von Kollagen, das in Wasser gequollen war. Abb. 52 zeigt weiter, daß das Quellungsmaximum durch Kochsalz zwar erniedrigt wird, daß aber seine Lage in Abhängigkeit von der Säurekonzentration unverändert, und zwar bei 0,8 Äqu. HCl pro 1 kg TK bleibt.

Betrachtet man nun den Einfluß, den die Art der Säure auf die Pickelwirkung ausübt, so wird man hier wieder die Säureaufnahme und die quellende

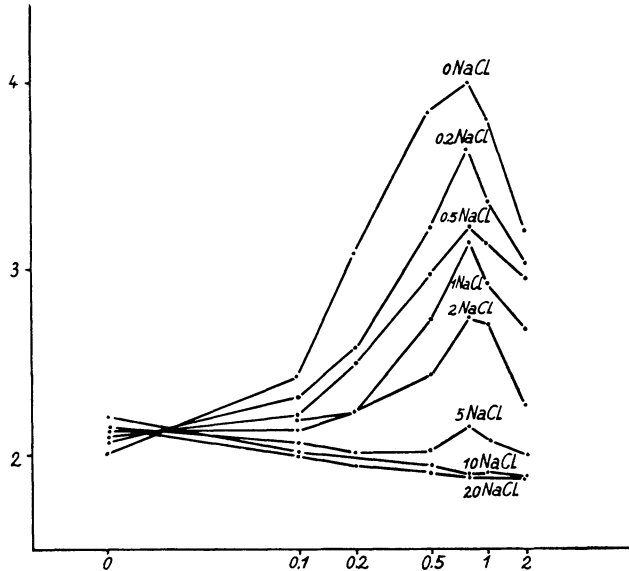


Abb. 52. Einfluß von Kochsalzzusätzen auf die Salzsäurequellung von Kollagen.

bzw. entquellende Wirkung des Pickels unterscheiden müssen. Die Kochsalzaufnahme wird durch die Art der Pickelsäure nicht berührt; sie hängt, wie schon W. Eitner und E. Stiasny<sup>2)</sup> fanden, nur vom Kochsalzgehalt des Pickels ab.

Die Säureaufnahme aus Mineralsäurepickeln ist wesentlich größer als aus Pickeln mit organischen Säuren. In Tabelle 29 sind sowohl diejenigen Zahlen angegeben, die man bei Verwendung von 0,8 Grammäquivalenten Säure pro 1 kg TK (d. i. diejenige Mineralsäuremenge, die zur maximalen Säureaufnahme erforderlich ist) erhält, wie auch diejenigen Zahlen, die sich bei Verwendung von 2 Grammäquivalenten ergeben.

<sup>1)</sup> Dies entspricht einer  $n/1$  NaCl-Lösung, sofern 10 l Pickelflüssigkeit pro 1 kg TK vorhanden sind. Dies entspricht auch den in der Praxis herrschenden Verhältnissen. Denn für einen Pickel von 1% Salzsäure (32%ig) und 10% Kochsalz und 100% Pickelflüssigkeit (Prozent vom Gewicht der Blöße mit 70% Wasser) berechnet sich, wenn das Blößenwasser völlig zur Verdünnung der Pickelstoffe herangezogen wird: 0,052 n HCl und  $n/1$  NaCl.

<sup>2)</sup> Der Gerber 1905, 125.

Tabelle 29.  
Säureaufnahme aus verschiedenen Säure-Kochsalzpickeln.

Säureart	Angewandte Säure g-Äqu. pro kg TK	Aufgenommene Säure g-Äqu. pro kg TK	Angewandte Säure g-Äqu. pro kg TK	Aufgenommene Säure g-Äqu. pro kg TK
Salzsäure	0,8	0,7	2	0,7
Schwefelsäure	0,8	0,7	2	0,7
Ameisensäure	0,8	0,32	2	0,44
Milchsäure	0,8	0,29	2	0,40
Essigsäure	0,8	0,19	2	0,30

Daß die organischen Säuren weniger reichlich gebunden werden als die Mineralsäuren, wird man auf die verschiedenen Stärken dieser Säuren zurückzuführen geneigt sein. Aber auch dann, wenn man Säurelösungen gleichen  $p_H$ -Wertes untereinander vergleicht, zeigt sich keine Übereinstimmung in der Aufnahme von Mineralsäuren und organischen Säuren. In diesem Falle werden

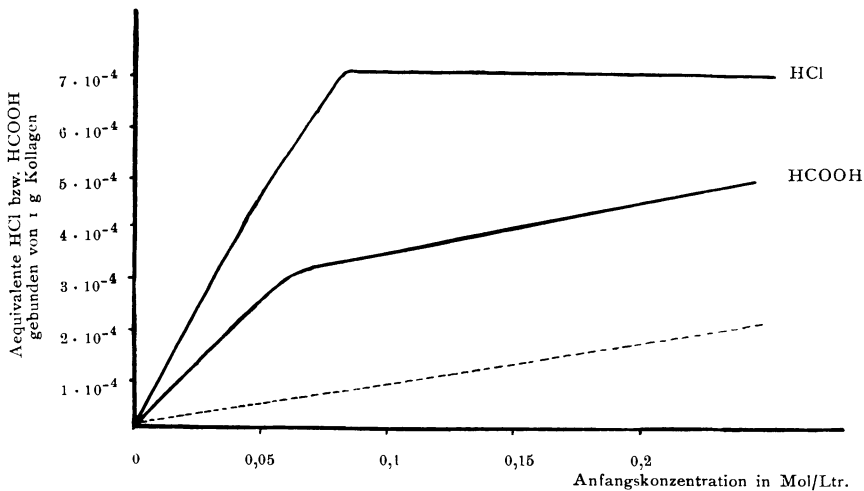


Abb. 53. Aufnahme von Salzsäure und Ameisensäure durch Kollagen.

die organischen Säuren reichlicher vom Kollagen aufgenommen, wie Abb. 53 zeigt, in der neben der HCl-Aufnahmekurve und der HCOOH-Aufnahmekurve auch eine gestrichelte Linie eingezeichnet ist, welche die HCl-Aufnahme aus HCl-Lösungen darstellt, deren  $p_H$ -Werte mit den  $p_H$ -Werten der eingezeichneten HCOOH-Kurve übereinstimmen. Die Ameisensäure wird weniger reichlich aufgenommen als die in äquivalenten Mengen verwendete Salzsäure, sie wird aber reichlicher aufgenommen als die in iso-ionischen Verhältnissen angewandte Salzsäure. Dazu kommt als weitere Unterscheidung, daß die HCOOH-Aufnahmekurve nicht wie die HCl-Aufnahmekurve nahezu geradlinig verläuft, sondern einen Knickpunkt aufweist, der eine einfache Berechnung der Säureaufnahme in Analogie zu dem bei der Salzsäure gegebenen Beispiele nicht gestattet. Ein weiterer Unterschied in den Gesetzmäßigkeiten der Säure-NaCl-Pickel, welche Mineralsäuren bzw. organische Säuren enthalten, ergibt sich daraus, daß bei letzteren der NaCl-Gehalt des Pickels nicht ohne Einfluß auf die

Säureaufnahme ist. Dies zeigt sich aus Tabelle 30, in welcher die Säureaufnahme aus Ameisensäure- und Essigsäurelösungen und die Steigerung dieser Säureaufnahmen durch Kochsalzzusatz deutlich zu sehen sind.

Tabelle 30.

Angew. NaCl-Menge g-Äqu. pro 1 kg TK	Ameisensäure		Essigsäure	
	Angew. Säuremenge g-Äqu. pro 1 kg TK	Aufgen. Säuremenge g-Äqu. pro 1 kg TK	Angew. Säuremenge g-Äqu. pro 1 kg TK	Aufgen. Säuremenge g-Äqu. pro 1 kg TK
0	0,8	0,32	0,8	0,19
0,5	0,8	0,34	0,8	0,21
5	0,8	0,39	0,8	0,22
0	2	0,44	2	0,3
0,5	2	0,46	2	0,4
5	2	0,58	2	0,41

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt Milchsäure, die aus dem Säure-Kochsalzpickel weniger reichlich aufgenommen wird als die ungefähr gleich starke Ameisensäure, ja sogar — bei stärkerem Pickelansatz — weniger reichlich als die viel schwächere Essigsäure<sup>1)</sup>. Milchsäure unterscheidet sich auch insofern von den beiden anderen organischen Säuren, als ihre Aufnahme durch Kochsalz nicht erhöht wird (s. Tabelle 31).

Tabelle 31.  
Milchsäure.

Angew. NaCl-Menge g-Äqu. pro 1 kg TK	Angew. Säuremenge g-Äqu. pro 1 kg TK	Aufgen. Säuremenge g-Äqu. pro 1 kg TK
0	0,8	0,288
0,5	0,8	0,250
5	0,8	0,270
0	2	0,404
0,5	2	0,360
5	2	0,360

Die bisherigen Ausführungen über Säureaufnahme haben über die Art der aufgenommenen Säure nichts ausgesagt. Es wäre aber falsch anzunehmen, daß es sich bei der Säureaufnahme aus einem Pickel nur um diejenige Säure handelt, die man bei der Bereitung des Pickels verwendet hat. Aus einem Pickel von der Zusammensetzung  $HX + MeY$  nimmt das Kollagen nicht nur  $HX$ , sondern ein Gemisch von  $HX$  und  $HY$  auf. Denn in einem solchen Pickel sind die Ionen  $H'$ ,  $X'$ ,  $Me'$  und  $Y'$  vorhanden, und aus diesen wählt sich die Haut die Ionenpaare  $HX$ ,  $HY$ ,  $MeX$  und  $MeY$  in dem durch Affinitätsverhältnisse gebotenen Maße aus. Aus einem Schwefelsäure-Kochsalzpickel wird also nicht nur

<sup>1)</sup> Damit erscheint das Ergebnis einer älteren Arbeit von W. Eitner und E. Stiasny, (Der Gerber 1905, 123) bestätigt.

Schwefelsäure, sondern auch Salzsäure aufgenommen, und es bleibt im gebrauchten Pickel nicht nur Kochsalz, sondern auch Natriumsulfat zurück. Noch stärker ist der relative Anteil von Salzsäure an der aufgenommenen Gesamtsäure, wenn in dem Säure-Kochsalzpickel HX eine organische Säure ist. Im allgemeinen wird der Salzsäureanteil um so größer sein, je größer die Kochsalzkonzentration des Pickels ist. Man kann sagen, daß der Pickel sich unter diesen Bedingungen immer mehr einem Salzsäure-Kochsalzpickel nähert, darf aber dabei nicht vergessen, daß die Gesamtsäureaufnahme in einem Salzsäure-Kochsalzpickel, wie oben gezeigt wurde, wesentlich größer ist. Ein aus organi-

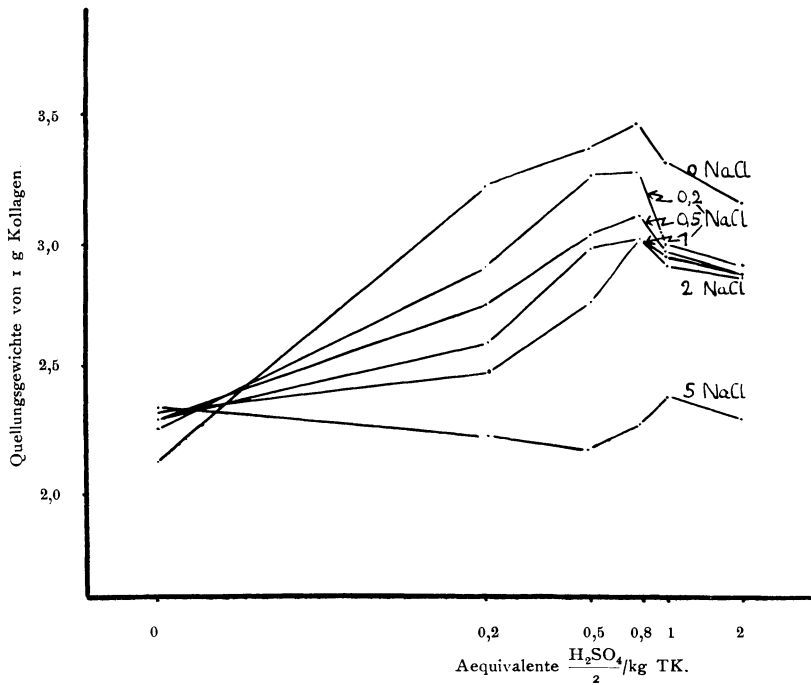


Abb. 54. Einfluß von Kochsalzzusätzen auf die Schwefelsäurequellung von Kollagen.

schen Säuren und Kochsalz bestehender Pickel wirkt also stets milder als ein Mineralsäure-Kochsalzpickel.

Was nun die quellungshemmende Pickelwirkung und im besonderen deren Beeinflussung durch die Art der Pickelsäure und die Art des Pickelsalzes betrifft, so haben A. Küntzel und W. Preisentanz (l. c.) folgende Gesetzmäßigkeiten gefunden:

Die für den HCl-NaCl-Pickel beschriebenen Verhältnisse gelten auch für den  $H_2SO_4$ -NaCl-Pickel, insofern als sich der quellungshemmende Einfluß des Kochsalzes in übereinstimmender Weise geltend macht und bei  $> 5$  Gramm-äquivalenten pro 1 kg TK zu völliger Verhinderung der Quellung führt. Entsprechend der im Vergleich zur Salzsäurequellung geringeren Schwefelsäurequellung (vgl. S. 181) liegen die Kurven der Abb. 54 etwas tiefer als die der Abb. 52.



Eine noch geringere Quellung weisen die  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ -Pickelauf (s. Abb. 55), woraus hervorgeht, daß Natriumsulfat stärker quellungshemmend wirkt als Kochsalz. Daß ein  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ -Pickel beträchtlich stärker entquellend wirkt als ein  $\text{HCl-NaCl}$ -Pickel, ist auf das Zusammenwirken mehrerer Umstände zurückzuführen: Die stärker pickelnde Wirkung von Natriumsulfat im Vergleich zu Kochsalz und das Auftreten eines Quellungsmaximums in säurefreien Natriumsulfatlösungen, das bei niedrigerer Salzkonzentration liegt als bei säurefreien Kochsalzlösungen. Alle diese Faktoren hängen mit der Zweiwertigkeit des  $\text{SO}_4$ -Ions zusammen.

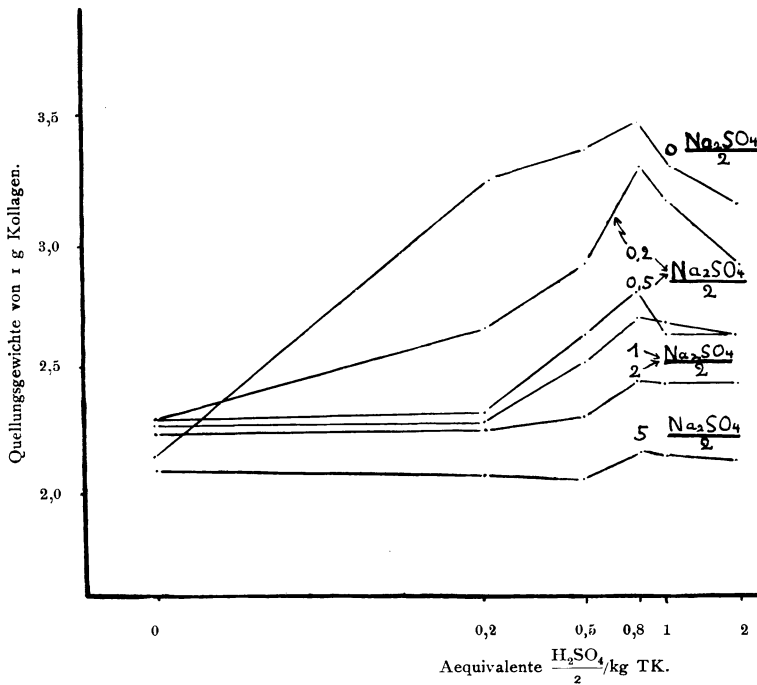


Abb. 55. Einfluß von Natriumsulfatzusätzen auf die Schwefelsäurequellung von Kollagen.

Über den Ameisensäure-Kochsalzpickel ist zu sagen, daß auch bei ihm die mit zunehmendem Kochsalzgehalt wachsende Entquellung zu beobachten ist, die bei 5 g-Äqu.  $\text{NaCl}$  pro 1 kg TK (entsprechend 0,5 n  $\text{NaCl}$ ) zur Verhinderung der Quellung führt.

Sehr bemerkenswert ist die Wirkung von Ameisensäure-Natriumformiatpickeln. Hier handelt es sich — zum Unterschied von den bisher besprochenen Säure-Salz-Systemen — um ein Gemisch einer Säure mit dem Salz einer schwachen Säure, also um einen Puffer, dessen  $\text{p}_\text{H}$ -Wert mit zunehmendem Salzgehalt wächst. Aus den grundlegenden Arbeiten von H. R. Procter ist bekannt, daß Quellwirkung bei Salzsäure erst dann auftritt, wenn der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert der Säure unter 4 gesunken ist. Wenn man diese Gesetzmäßigkeit nicht nur auf reine Säurelösungen, sondern auch auf Säure-Salzgemische (und zwar Puffer) anwenden

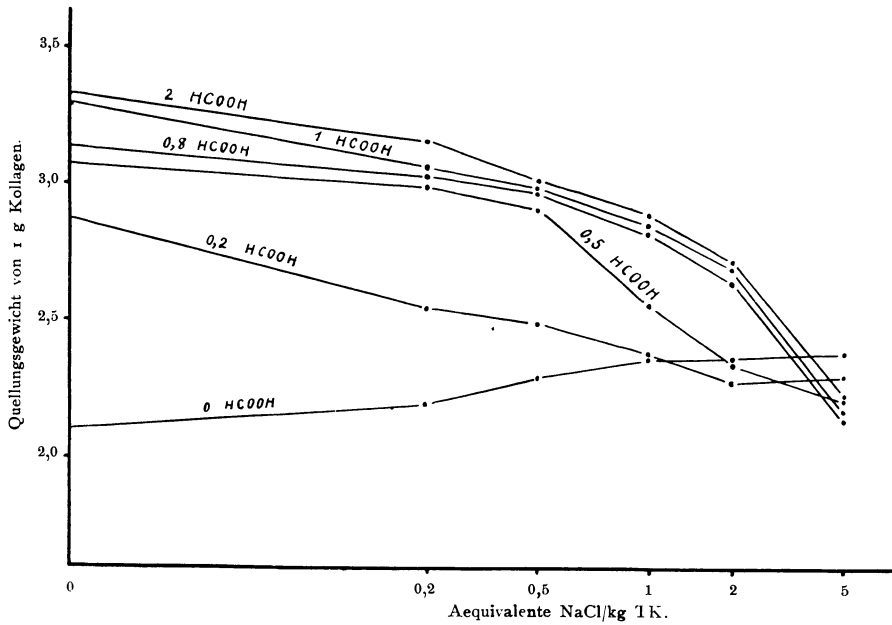


Abb. 56. Einfluß von Kochsalzzusätzen auf die Ameisensäurequellung von Kollagen.

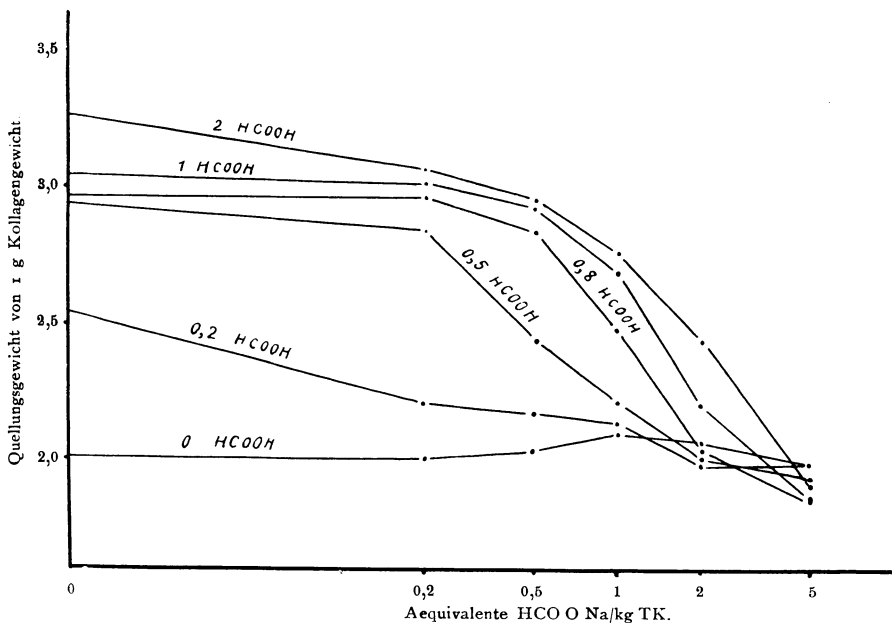


Abb. 57. Einfluß von Natriumformiatzusätzen auf die Ameisensäurequellung von Kollagen.

---

will, so sollte man annehmen, daß bei  $p_H$ -Werten  $> 4$  Quellwirkungen nicht mehr auftreten. Tatsächlich wirken aber, wie Küntzel und Preisentanz gefunden haben, solche Puffer genau so wie analog zusammengesetzte, aber nicht puffernde Säure-Salz-Gemische. Die Haut nimmt nämlich aus dem Säure-Salzgemisch die Komponenten nicht in jenem Verhältnisse auf, in dem sie sich in der Außenflüssigkeit befinden, sondern sie bevorzugt die Säure gegenüber dem Salz und erfährt deshalb eine Quellung, sofern nicht die Konzentration des Säure-Salzgemisches Quellungshemmung durch Pickelwirkung bewirkt. Die quellungshemmende Wirkung des Salzes ist also nicht eine Pufferwirkung, sondern eine Pickelwirkung. Dies wird bewiesen durch die Übereinstimmung der Quellkurven, die man bei Einwirkung eines Ameisensäure-Kochsalzgemisches und eines Ameisensäure-Natriumformiatgemisches erhält. Abb. 56 und 57 zeigen wie die Quellung von Kollagen durch wachsende Salzzusätze zu Ameisensäurelösungen verschiedener Stärke beeinflußt wird. In beiden Fällen findet Quellungshemmung bei gleichen Salzkonzentrationen statt.

Diese wichtige Erkenntnis, daß Gemische von Säuren mit Salzen schwacher Säuren auf Haut nicht wie Puffer, sondern wie Pickel wirken, ist auch für das Verständnis der Entkalkung mit schwachen Säuren wichtig und wird deshalb im II. Kapitel verwertet werden.

---

## II. Abschnitt.

### Die Umwandlung der Haut in Blösse.

Die Haut ist in dem Zustande, wie sie dem Gerber zugeführt wird, also in frischem, gesalzenem, getrocknetem oder sonstwie konserviertem Zustande, nicht geeignet, unmittelbar den Vorgängen der Gerbung unterworfen zu werden. Vor allem ist die vorherige Entfernung der noch anhängenden Reste des Unterhautzellgewebes und in den meisten Fällen auch die der Oberhaut und Haare erforderlich. Aber auch wo letzteres nicht der Fall ist, also bei der Gerbung von Pelzfellen, ist es notwendig, die der Rohhaut anhaftenden Blut- und Schmutzmengen bzw. die von der Konservierung anhaftenden Bestandteile zu entfernen; außerdem ist es unbedingt notwendig, die Haut in jenen Zustand eines weichen oder gequollenen Gels zu bringen und jenen geringen Grad der Anpeptisierung des kollagenen Bindegewebes hervorzurufen, der für die Aufnahme des Gerbstoffes und für die Eigenschaften der betreffenden Ledersorte am geeignetsten ist. Wenn man die frisch vom Tiere abgezogene Haut sofort mit Gerbbrühen behandeln würde, so würde wohl auch Gerbstoff aufgenommen werden, aber das Ergebnis wäre technisch minderwertig.

Die Arbeiten, welche zur Vorbereitung der Haut für die Gerbung nötig sind und welche man unter dem Namen „Arbeiten der Wasserwerkstätte“ zusammenfassen kann, sind vom ledertechnischen Standpunkte aus ebenso wichtig, wie die Arbeiten, welche den Gerbvorgang selbst betreffen. Fehler, welche in den vorbereitenden Arbeiten begangen werden, lassen sich zumeist nicht wieder gut machen, und solchen Fehlern begegnet man in der Gerbereipraxis recht häufig. Alle Arbeiten der Wasserwerkstätte beeinflussen einander und alle diese Arbeiten müssen auch dem Häutematerial, dem Gerbereiwasser und dem folgenden Gerbverfahren angepaßt werden. Es ergibt sich also für verschiedene Betriebe eine große Mannigfaltigkeit von Arbeitsweisen, bei deren Wahl und Ausarbeitung die vorhandenen Verhältnisse und Arbeitsbedingungen berücksichtigt werden müssen. Im folgenden können nur allgemeine Richtlinien, nicht aber betriebsfertige Arbeitsvorschriften (Rezepte) gegeben werden.

Die Arbeiten der Wasserwerkstätte umfassen das Weichen, die Haarlockerung (Äschern, Anschwöden, Schwitzen), die mechanische Entfernung von Oberhaut und Unterhautzellgewebe, das Entkälken, Beizen und Pickeln.

Ehe die Arbeiten der Wasserwerkstätte zur Besprechung gelangen, soll das Wichtigste über das Gerbereiwasser mitgeteilt werden.

## 8. Kapitel.

## Das Gerbereiwasser.

Unter allen Hilfsstoffen des Gerbers nimmt das Wasser bezüglich des Gesamtverbrauches den ersten Platz ein. Seine Beschaffenheit beeinflusst zahlreiche Vorgänge bei der Lederbereitung und bestimmt in erheblichem Maße die Eigenschaften des fertigen Leders. Die Wasserversorgung bildet daher eine wichtige Frage bei der Anlage und bei dem Betriebe einer Lederfabrik. Es handelt sich hierbei um die Menge des verfügbaren Wassers, um seine Zusammensetzung und Temperatur und um den Einfluß der Jahreszeiten auf Menge, Zusammensetzung und Temperatur. Es ist ferner zu berücksichtigen, ob das Wasser für eine Unterleddergerberei oder für eine Ober- oder Feinleddergerberei Verwendung finden soll. Allen Wünschen wird das verfügbare Wasser nicht immer entsprechen, und es bleibt dem Gerber häufig die Aufgabe zu lösen, seine Arbeitsmethoden dem vorhandenen Wasser anzupassen. Dies gilt sowohl für die mineralischen Bestandteile, wie für den Keimgehalt des Wassers. Wenn diese Anpassung besser befolgt würde, so wären auch die Fehler, die — nicht immer mit Berechtigung — auf das Wasser zurückgeführt werden, seltener.

Bezüglich des Vorkommens der natürlichen Wässer unterscheidet man Regenwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser.

Regenwasser ist das reinste der verfügbaren Wässer; es ist frei von härtebildenden Bestandteilen und nur in geringem Grade verunreinigt durch die aus der Luft mitgerissenen Stoffe (Staub, Schmutz, Rauch, besonders in Industriebezirken). Seine bemerkenswertesten Bestandteile sind gelöste Gase, besonders Kohlendioxyd und Luft; denn diese beiden Stoffe üben — besonders bei Abwesenheit von Härte — einen korrodierenden Einfluß auf Rohrleitungen (aus Eisen und auch aus Blei) aus und führen daher leicht zu einem Eisengehalt des Wassers, der gerade bei jenen Arbeiten, für welche Regenwasser in Betracht kommen soll (Färben und Fettlickern), schädlich wirkt. Regenwasser steht übrigens nur in geringen, zeitweise ganz unzureichenden Mengen zur Verfügung, so daß seine Verwendung im regelmäßigen Betrieb kaum möglich ist.

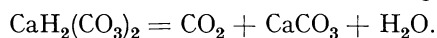
Dem Regenwasser ähnlich ist das Kondenswasser, dessen Nachteil außer im Eisengehalt auch in einem Fettgehalt liegt, von dem man das Wasser aber durch geeignete Filter befreien kann.

Grundwasser (Brunnenwasser) enthält je nach Art des durchsickerten Bodens Bestandteile verschiedener Art. Calciumkarbonat- und Magnesiumkarbonathaltige Gesteine werden durch kohlensäurehaltige Wasser unter Bildung von Bikarbonaten des Calciums und Magnesiums in Lösung gebracht (Karbonathärte). Urgestein (Granit, Quarz) gibt keine Bestandteile an das Wasser ab. Aus Waldboden gelangen organische Stoffe (Humusstoffe) in das Wasser. Die aus Verwesungsvorgängen im Boden stammende Kohlensäure wird ebenfalls vom Wasser aufgenommen und kann bei der Bildung von Bikarbonaten aus Kalkstein usw. mitwirken. Die in der obersten Bodenschicht reichlich enthaltenen Bakterien (1 g gute Ackerkrume enthält ca.  $\frac{1}{2}$  Million Keime) werden beim Durchsickern durch dickere Bodenschichten zurückgehalten, so daß man in einer

Tiefe von 4 m nur sehr keimarmes Wasser antrifft. Auch das Adsorptionsvermögen des Bodens für Kaliumsalze, Ammonsalze, Phosphate und stickstoffhaltige organische Stoffe ist hervorzuheben. Im Gegensatz hierzu sickern Chloride, Nitrate und Sulfate des Natriums ungehindert durch tiefe Bodenschichten. An dem Gehalt an Chloriden pflegt man die Größe der Wasserverunreinigung durch die Abfallstoffe menschlicher Behausungen zu bemessen, wobei allerdings an die Möglichkeit chloridhaltiger Böden zu denken ist.

Im allgemeinen ist Grundwasser (Brunnenwasser) härter, keimärmer, sauerstoffärmer und kälter als Oberflächenwasser. In tiefen Brunnen sind diese Eigenschaften sowie eine gleichmäßige Jahrestemperatur deutlicher ausgeprägt als in Flachbrunnen.

Oberflächenwasser (Quellwasser, Flußwasser usw.) unterscheidet sich um so mehr von dem Grundwasser, von dem es stammt, je länger es sich an der Erdoberfläche befunden hat. Die Veränderungen, die es dabei erleidet, bestehen in der Abgabe gelöster Kohlensäure, in der Temperaturanpassung an die Atmosphäre und damit zusammenhängend in einer Abscheidung von Karbonat infolge Umwandlung der Bikarbonate nach der Gleichung



Ferner erhöht sich der Gehalt an löslichen Stoffen, mit denen das Wasser auf seinem Lauf in Berührung kommt, und es vermehren sich — oft in sehr bedeutendem Maße — die Verunreinigungen, die aus Abwässern häuslicher und industrieller Art in das Wasser gelangen.

Quellwässer sind den Brunnenwässern noch nahe verwandt; aber Flußwässer unterscheiden sich schon stark durch geringere Härte, größeren Keimreichtum, höhere Temperatur und geringere Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung (sowie auch der Temperatur) während der verschiedenen Jahreszeiten.

In Tabelle 32 sind die häufigsten mineralischen Bestandteile der natürlichen Wässer angegeben. Die Zusammenstellung enthält bei den wenig löslichen Stoffen auch die Zahl der Härtegrade, welche gesättigte Lösungen der einzelnen Bestandteile aufweisen würden. Unter einem Härtegrad ist hierbei 1 g CaO in 100 l Wasser verstanden, wobei Magnesiumsalze auf CaO umgerechnet sind<sup>1)</sup>.

Tabelle 32.

Mineralischer Bestandteil	Härtegrade einer gesättigten Lösung
Calciumbikarbonat $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$	65 <sup>0</sup>
Magnesiumbikarbonat $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$	> 65 <sup>0</sup>
Calciumkarbonat $\text{CaCO}_3$	1,68 <sup>0</sup>
Magnesiumkarbonat $\text{MgCO}_3$	17 <sup>0</sup>
Calciumsulfat $\text{CaSO}_4$	85 <sup>0</sup>
Magnesiumsulfat, Calcium- u. Magnesiumchlorid, Alkalichloride, Alkalisulfate usw.	
Ferrobikarbonat $\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$	
Kohlendioxyd $\text{CO}_2$	

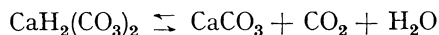
<sup>1)</sup> 1 französischer Härtegrad bedeutet 1 g  $\text{CaCO}_3$  in 100 l Wasser; das gleiche gilt für 1 englischen Härtegrad. Man findet aber in englischen Büchern noch vielfach die ältere Definition: 1 Härtegrad = 1 grain  $\text{CaCO}_3$  in 1 gallon d. i. 1 g  $\text{CaCO}_3$  in 70 l Wasser.

Die Bikarbonate des Calciums und Magnesiums bilden die „Karbonathärte“ (auch mit den älteren Namen „vorübergehende“ oder „temporäre“ Härte bezeichnet, womit angezeigt werden sollte, daß bei anhaltendem Kochen diese Härte unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung verschwindet). Die anderen Salze des Calciums und Magnesiums bilden die „Nichtkarbonathärte“ (auch „bleibende“ oder „permanente“ Härte genannt). Es ist ferner zweckmäßig, die durch Magnesiumsalze verursachte Härte als „Magnesiahärte“ besonders anzugeben. Die Summe von Karbonathärte und Nichtkarbonathärte bildet die „Gesamthärte“ des Wassers.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß für Kesselspeisewasser die Gesamthärte maßgebend ist und daß die Nichtkarbonathärte wegen der besonderen Dichte und Härte des gebildeten Kesselsteins noch schädlicher wirkt als die Karbonathärte<sup>1)</sup>. Für Gerbereizwecke ist hingegen die Karbonathärte wesentlich nachteiliger als die Nichtkarbonathärte. Es wird sich im folgenden noch wiederholt die Notwendigkeit ergeben, zwischen Kesselspeisewasser und Gerbereiwasser bezüglich Beurteilung, Enthärtung und Prüfung des enthärteten Wassers zu unterscheiden.

Der Eisengehalt stammt teils aus dem Erdboden (Grundwassereisen), teils aus der Rohrleitung (Rohreisen). Das Grundwassereisen wird durch Kohlensäure und Huminsäuren in Lösung gehalten. Das Rohreisen gelangt durch die aggressive Kohlensäure (s. d.) des Wassers in Lösung. Das gebildete Ferrobikarbonat,  $\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$ , bildet fast farblose Lösungen und wird bei Luftzutritt zu Eisenocker,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , oxydiert, das sich als gelbroter Niederschlag abscheidet und allmählich eine Schutzdecke bilden kann, welche die Leitungsrohre vor weiterer Korrosion bewahrt. Die Eisenockerabscheidung kann auch zu Rohrverstopfungen führen, besonders bei Mitwirkung von Eisenbakterien (Chlamydothrix).

Kohlensäure kann im Wasser frei, halbgebunden (in den Bikarbonaten) und gebunden (in den Karbonaten) enthalten sein. Die freie Kohlensäure kann entsprechend der hohen Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Wasser (1 l Wasser löst bei  $15^\circ \text{C}$  ca. 1 l  $\text{CO}_2$ ) sehr reichlich vorhanden sein, wie z. B. in den natürlichen Mineralwässern. Man unterscheidet bei der freien Kohlensäure jenen Anteil, der im Gleichgewicht mit den Bikarbonaten steht und nötig ist, diese vor Zerlegung zu schützen



und den darüber hinaus vorhandenen Anteil, der imstande ist, Calciumkarbonat in lösliches Bikarbonat zu verwandeln und Metalle (Eisen und Blei) anzugreifen. Diesen Teil der freien Säure nennt man aggressive Kohlensäure. Tabelle 33 gibt die nicht aggressive Kohlensäuremenge an, die bei verschiedenen Karbonathärtegraden vorhanden sein kann; man sieht, daß diese nicht aggressive Kohlensäure mit zunehmender Härte rasch wächst, so daß man in weichen Wässern mehr mit der Gefahr aggressiver Kohlensäure rechnen muß als in harten

<sup>1)</sup> Bikarbonate flocken im Kessel rasch aus und bilden eine lockere Abscheidung. Calciumsulfat ist in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem; die hierdurch und durch das stete Verdampfen von Wasser verursachte Abscheidung ist feinteilig und bildet feste, nur durch Herausstemmen entfernbare Krusten.

Wässern; so z. B. müßte in einem Wasser von 25<sup>0</sup> Karbonathärte mehr als 200 mg CO<sub>2</sub>/l vorhanden sein, damit dieser Überschuß (über 200 mg/l) als aggressive Kohlensäure wirksam werden kann.

Tabelle 33.

Karbonat- härte	mg CO <sub>2</sub> /l nicht aggressiv	Karbonat- härte	mg CO <sub>2</sub> /l nicht aggressiv
1,26	0,0	13,86	35,0
2,52	0,5	15,12	47,0
3,78	1,0	16,38	61,0
5,04	1,75	17,64	76,4
6,3	3,0	18,9	93,5
7,56	4,8	20,16	112,5
8,82	7,5	21,42	132,9
10,08	11,5	22,68	154,5
11,34	17,2	23,94	176,6
12,6	25,0	25,2	199,5

Jenen Betrieben, denen nur Wasser mit erheblicher Härte zur Verfügung steht, ist eine Enthärtung des Wassers vor dessen Gebrauch zu Kesselspeise- und Gerbereizwecken zu empfehlen. Hierzu kommen vorzugsweise zwei Verfahren in Betracht: Das Kalk-Sodaverfahren und das Permutitverfahren.

#### Das Kalk-Soda-Verfahren.

Das Kalk-Sodaverfahren beruht darauf, daß durch Kalk die Karbonathärte und die Magnesia Härte entfernt wird und daß durch Soda die Nichtkarbonathärte des Calciums beseitigt wird, wie aus folgenden Gleichungen zu ersehen ist:

1.  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{MgSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$
4.  $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gleichung 4 bezieht sich sowohl auf die ursprünglich vorhandene Nichtkarbonathärte des Calciums wie auf die nach Gleichung 3 aus der Nichtkarbonathärte des Magnesiums gebildeten Calciumsalze. Zur vollständigen Entfernung der Nichtkarbonathärte des Magnesiums ist deshalb sowohl Kalk wie Soda (und zwar je 1 Mol pro 1 Mol Magnesiumsalz) notwendig.

Es zeigt sich also aus obigen Gleichungen, daß zur Entfernung von 1<sup>0</sup> Härte in Form von CaH<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nötig sind: 1 g CaO/100 l

„ „ „ MgH<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> „ „ 2 g CaO/100 l

„ „ „ MgSO<sub>4</sub> „ „ 1 g CaO/100 l + 1 ·  $\frac{106}{56}$  g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/100 l<sup>1)</sup>

„ „ „ CaSO<sub>4</sub> „ „ 1 ·  $\frac{106}{56}$  g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/100 l<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Weil 56 Teile CaO 106 Teile Soda zur Fällung des CaSO<sub>4</sub> benötigen.



Sind  $a^0$  Karbonathärte,  $b^0$  Nichtkarbonathärte und  $c^0$  Magnesia Härte vorhanden, so sind zur Enthärtung von 100 l Wasser erforderlich:

$$(a + c) \text{ g CaO und } b \cdot \frac{106}{56} \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$$

Erklärung:

Wenn die Magnesia Härte Karbonathärte ist, so entfallen

für $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$	$a - c$	Härtegrade
„ $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$	$c$	„
„ $\text{CaSO}_4$	$b$	„
„ $\text{MgSO}_4$	$0$	„

Zur Enthärtung von 100 l Wasser sind dann nötig:

für $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$	$(a - c) \text{ g CaO}$
„ $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$	$2 c \text{ g CaO}$
„ $\text{CaSO}_4$	$b \cdot \frac{106}{56} \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$

Zusammen also:  $(a + c) \text{ g CaO} + b \cdot \frac{106}{56} \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$

Wenn die Magnesia Härte Nichtkarbonathärte ist, so entfallen

für $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$	$a$	Härtegrade
„ $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$	$0$	„
„ $\text{CaSO}_4$	$b - c$	„
„ $\text{MgSO}_4$	$c$	„

Zur Enthärtung von 100 l Wasser sind dann nötig:

für $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$	$a \text{ g CaO}$
„ $\text{CaSO}_4$	$(b - c) \cdot \frac{106}{56} \text{ g Na}_2\text{CO}_3$
„ $\text{MgSO}_4$	$c \text{ g CaO} + c \cdot \frac{106}{56} \text{ g Na}_2\text{CO}_3$

Zusammen also:  $(a + c) \text{ g CaO} + b \cdot \frac{106}{56} \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$

Es ist also gleichgültig, ob die Magnesia Härte ganz oder teilweise als Karbonathärte oder als Nichtkarbonathärte vorhanden ist. In allen Fällen gilt die obige Formel.

Zu den für die Enthärtung erforderlichen Mengen an Kalk und Soda kommt noch die zur Entfernung der freien Kohlensäure nötige Kalkmenge. Diese beträgt für  $d \text{ mg CO}_2/\text{l}$ :  $d \cdot \frac{56}{44} \text{ mg CaO}/\text{l} = d \cdot 0,13 \text{ g CaO}/100\text{l}.$

Der Zusatz und die Einwirkung dieser, unter Zugrundelegung der Ergebnisse der Wasseranalyse berechneten Mengen von Kalk und Soda müssen in solcher Weise erfolgen, daß die obigen Reaktionen, die bei den vorliegenden Verdünnungs- und Temperaturverhältnissen nur langsam verlaufen, praktisch zu Ende gehen und daß das Wasser von den unlöslichen Produkten der Enthärtung ( $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) befreit ist, ehe es in den Kessel bzw. in den Gerbereibetrieb ge-

langt. Von den vielen, zu diesem Zwecke empfohlenen Vorrichtungen sei hier nur die folgende kurz beschrieben (siehe Abb. 58).

Das Rohwasser fließt in den Verteilungsbehälter; dieser besteht aus drei Abteilungen: dem Sodaabteil S, wo die Soda gelöst wird, dem Rohwasserabteil W und dem Kalklöschabteil K.

Unter dem Sodaabteil ist ein Sodareguliergefäß mit Schwimmer; dieser Schwimmer und der Schwimmer des Rohwasserabteils wirken gleichzeitig, so daß auf bestimmte Rohwassermenge stets die gleiche Menge Sodalösung entfällt.

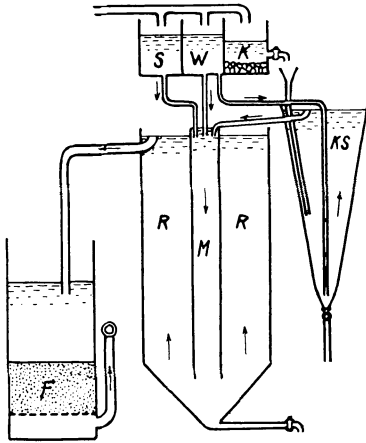


Abb. 58. Schematische Darstellung einer Kalk-Soda-Wasserreinigungsanlage.

Aus dem Kalklöschabteil fließt Kalkmilch in den Kalksättiger KS (Herstellung von Kalkwasser). Der Rohwassereintritt in den Kalksättiger erfolgt darunter liegend, so daß die Kalkmilch aufgewühlt wird. In gewisser Höhe bleiben die Kalkteilchen schweben, sie werden erschöpfend ausgelaugt, und es wird klares, gesättigtes Kalkwasser erhalten, das in das Mischrohr M abfließt. (Die ausgelaugten Kalkreste werden zeitweise abgelassen).

Im Mischrohr treffen sich Rohwasser, Kalkwasser und Soda in den berechneten Verhältnissen. Das Gemisch gelangt in den Reaktionsraum R; ein Teil des gebildeten Schlammes setzt sich ab und wird zeitweise abgelassen. Das Wasser läuft dann in das Kiesfilter F über. Von da kommt es als Reinwasser heraus.

Wichtig ist, daß das enthärtete Wasser täglich geprüft wird. Diese Prüfung betrifft unentfernte Härte und überschüssigen Zusatz von Enthärtungsmitteln (Kalk, Soda). Bei der Beurteilung des Wassers ist zu unterscheiden, ob es für Kesselspeisezwecke oder für Gerbereizwecke dienen soll. Kesselspeisewasser soll möglichst vollständig enthärtet sein und darf geringe Mengen von Enthärtungsmitteln enthalten. Gerbereiwasser muß aber durchaus frei sein von überschüssig zugesetzten Enthärtungsmitteln, wogegen geringe Mengen unentfernter Härte von untergeordneter Bedeutung sind. Dies gilt besonders für Nichtkarbonathärte, die — in mäßigen Mengen — für die meisten Vorgänge in der Gerberei überhaupt belanglos ist, weshalb man Gerbereiwasser, die keine übermäßigen Mengen von Nichtkarbonathärte enthalten, nur mit Kalk zu enthärten braucht.

Die chemische Betriebskontrolle der Enthärtung besteht in der Titration des Wassers mit Salzsäure gegen Phenolphthalein und in der daran anschließenden Titration gegen Methylorange.

100 ccm des Wassers werden mit zwei Tropfen Phenolphthalein (1 %ig) versetzt und mit  $n/10$  HCl auf farblos titriert; dann wird ein Tropfen Methylorange (0,1 %ig) zugesetzt und mit  $n/10$  HCl bis zum Farbumschlag gelb → orange weitertitriert.

Sei die gegen Phenolphthalein verbrauchte HCl-Menge = Ph und die danach gegen Methylorange verbrauchte HCl-Menge = MO, so soll  $Ph = MO$  sein; dies würde bedeuten, daß nur Karbonate ( $CaCO_3$  oder  $Na_2CO_3$ ) vorhanden sind, die

gegen Phenolphthalein auf Bikarbonate, gegen Methylorange auf Chloride titriert werden.

Ist  $Ph < MO$ , so bedeutet dies, daß noch Bikarbonate des Calciums oder Magnesiums vorhanden sind, daß also die Enthärtung nicht vollständig war; der Kalkzusatz war zu gering.

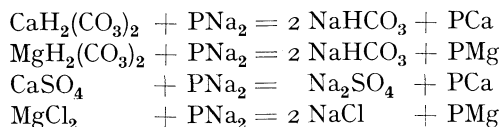
Ist  $Ph > MO$ , so ist ein Überschuß von Kalk oder NaOH (aus Kalk und Soda) vorhanden. Wenn nur Soda im Überschuß vorhanden ist, so verschwindet die Rotfärbung gegen Phenolphthalein bei Zusatz von Chlorbarium ( $Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2 NaCl$ ).

Für Kesselspeisewasser gilt die Forderung: Ph soll gleich oder etwas größer sein als MO. Für Gerbereiwasser gilt die Forderung: Ph soll gleich oder etwas kleiner sein als MO. Wichtig ist, daß die Wasseranalyse, auf deren Ergebnissen die Bemessung von Kalk und Soda beruht, mehrmals im Jahre, unter Umständen auch in viel kleineren Zwischenräumen, durchgeführt wird, da die Zusammensetzung vieler Wässer stark schwankt.

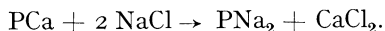
#### Das Permutitverfahren.

Permutit ist ein künstlicher Zeolith, d. h. ein Natrium-Aluminiumdoppelsilikat, in dem das Natrium größtenteils an Aluminium (und nicht an Kieselsäure) gebunden<sup>1)</sup> und gegen höherwertige Metalle (z. B. Ca, Mg, Fe) austauschbar ist. Auf dieser Austauschbarkeit beruht die enthärtende Wirkung des Permutits.

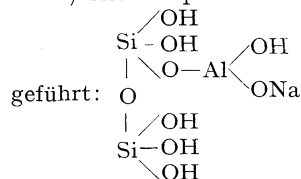
Permutit wird durch Zusammenschmelzen von 3 Teilen Kaolin, 6 Teilen Quarz und 12 Teilen Soda hergestellt; er entspricht der Zusammensetzung  $2 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6 H_2O$  und bildet, zwischen Holzwolle oder Kies gebettet, das Füllmaterial eines zylindrischen Filters, durch welches das Wasser mit einer Geschwindigkeit von 2—3 m/Stunde fließt. Sei  $PNa_2$  die abgekürzte Formel für Natriumpermutit, so zeigen die folgenden Gleichungen die Vorgänge bei der Entfernung von Karbonathärte und Nichtkarbonathärte.



Im Verlaufe des Enthärtungsvorganges wird der Natriumpermutit in Calcium- bzw. Magnesiumpermutit verwandelt. Eine Rückverwandlung in Natriumpermutit ist also nötig und muß in entsprechenden, von der Härte des gegebenen Wassers abhängigen Zeitabständen in der Weise erfolgen, daß man das Filter mit 10%iger Kochsalzlösung durchspült.



<sup>1)</sup> Als Beispiel für einen natürlichen Zeolith sei die Formel des Chebasits an-



Das Permutitverfahren hat folgende Vorteile: Die Enthärtung ist vollständig; Zusätze von Enthärtungsmitteln sind unnötig; die Regenerationsfähigkeit des Permutits ist unbegrenzt; Filtration und Klärungen des enthärteten Wassers fallen weg; die Apparatur und Handhabung ist einfach; fortlaufende Betriebskontrolle ist unnötig.

Als Nachteile des Permutitverfahrens sind anzuführen: Bei sehr harten Wässern muß die Regenerierung sehr häufig vorgenommen werden; die Kochsalzkosten sind hierbei recht beträchtlich. Das Wasser muß von Trübungen (Schlamm, Öltröpfchen u. dgl.) frei sein bzw. befreit werden, damit Verstopfungen des Permutitfilters vermieden werden. Ein Nachteil, der nur für Gerbereiwasser gilt, ergibt sich aus der Bildung von Natriumbikarbonat bei der Entfernung von Karbonathärte (siehe die obigen Gleichungen); denn Natriumbikarbonat ist für viele Vorgänge im Gerbereibetriebe schädlich. Will man für Gerbereiwasser das Permutitverfahren anwenden, so ist es zweckmäßig, vorerst die Karbonathärte mit Kalk oder Ätznatron zu entfernen. Die Nichtkarbonathärte läßt sich dann ohne üble Nebenwirkung durch Permutit beseitigen.

Für Kesselspeisewasser ist die Bildung von Natriumbikarbonat belanglos; hingegen kann — bei harten Wässern — die Anreicherung löslicher Salze im Kessel ein häufigeres Abblasen des Kessels notwendig machen.

Bezüglich anderer Verfahren der Wasserenthärtung muß auf einschlägige Werke verwiesen werden.

Besonders zu warnen ist vor Geheim- und Hausmitteln, die entweder schädlich wirken (Säuren, Fette, Zucker) oder deren Dosierung nicht auf Grund der Ergebnisse der Wasseranalyse erfolgt. Die meisten dieser Mittel enthalten neben Soda Stoffe, die eine lockere Abscheidung des Kesselsteins bewirken sollen (Gerbstoffe, Ton, Torf, Leim usw.) oder Stoffe, die ein ständiges Scheuern der Kesselwände besorgen sollen (Porzellanscherben, Metallabfälle u. dgl.).

Außer den härtebildenden Calcium- und Magnesiumsalzen sind auch andere anorganische und organische Bestandteile des Wassers, und zwar besonders Chloride und Sulfate der Alkalien, Humusstoffe, Bakterien und Fermente, Abfallstoffe benachbarter Fabriken usw. von Einfluß auf die Brauchbarkeit und Eigenart der Gerbereiwässer. Dieser Einfluß soll bei der nun folgenden Besprechung der Eignung von Gerbereiwässern für die einzelnen Vorgänge im Gerbereibetriebe erörtert werden. Für Kesselspeisewasser haben diese Nichthärtebildner keine Bedeutung.

#### Eignung von Wasser für das Weichen von Häuten und Fellen.

Die verbreitete Ansicht, daß hartes Wasser zum Weichen von Häuten und Fellen minder geeignet ist, dürfte dadurch entstanden sein, daß harte Wässer zumeist kälter und keimärmer sind als weiche Wässer. Nur übermäßige Härtegrade üben einen verzögernden Einfluß auf den Weichvorgang aus. Freie Kohlensäure und Bikarbonate wirken gelinde quellend auf die Haut. Ein größerer Gehalt an Chloriden begünstigt das Weichmachen, besonders bei getrockneten Häuten und Fellen, während Sulfate keine deutliche Wirkung ausüben. Die größte Vorsicht beim Weichen erfordern Wässer mit beträchtlichem Gehalt an gelatineverflüssigenden Bakterien; moorige Wässer sind für Weichzwecke weniger geeignet. Überschüssige Entkalkungstoffe (Kalk, Soda) sind geeignet, die Fäulnis-

gefahr zu erhöhen, da sie dem Wasser die für Fäulnisbakterien günstige schwache Alkalität verleihen. Am besten geeignet sind reine, schlammfreie und keimfreie Wässer von möglichst gleichbleibender Jahrestemperatur, ohne Rücksicht auf mäßige Härtegrade.

#### Eignung von Wasser für das Äschern.

Karbonathärte ist bei kalkhaltigen Äscherbrühen unschädlich, da sie durch den Kalk entfernt wird. Bei reinen Schwefelnatriumäschern mäßiger Konzentration ist reichliche Karbonathärte schädlich, da sie aus dem Hydrolysenprodukt des Schwefelnatriums ( $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NaSH}$ ) den einen Bestandteil (NaOH) entfernt und dadurch die haarlockernde Wirkung des Äschers verringert (s. S. 241). Permanente Härte ist belanglos. Von überschüssigen Entkalkungsmitteln ist Kalk unschädlich, Soda aber geeignet, einen anschärfenden Einfluß auf den Kalkäsker auszuüben und dadurch seine Eignung für bestimmte Zwecke (Feinleder) zu gefährden:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$ .

Fäulnisbakterien werden durch stark alkalische Äscher (mit Schwefelnatrium stark angeschärfte Äscher oder reine Schwefelnatriumäsker höherer Konzentration) unschädlich gemacht. In alten Kalkäschern, die gar nicht oder nur wenig mit Sulfiden angeschärft sind, können sich Bakterien, die mit den Häuten aus der Weiche mitgeschleppt sind, erhalten, an die Alkalität anpassen und weiter entwickeln. Dazu kommt, daß die Haut selbst puffernd auf die Äscheralkalität wirkt, so daß auf die an der Haut haftenden Bakterienkolonien nicht die volle Alkalität der Außenflüssigkeit zur Wirkung gelangt. Für schwach alkalische Enzymäsker ist weiches, fäulniskeimfreies Wasser besonders erwünscht.

#### Eignung von Wasser zum Wässern der geäscherten Häute und Felle.

Hier ist die Gefahr ungeeigneten Wassers wesentlich größer als beim Weichen und Äschern. Dies gilt ganz besonders für die Karbonathärte, die mit dem Kalkgehalt der Blößen unter Bildung von unlöslichem Calciumkarbonat reagiert. Erfolgt diese Calciumkarbonatabscheidung an der Narbenoberfläche, so entsteht ein gefürchteter Fehler, der sich als Kalkflecken, Kalkschatten, rauher Narben, Mißfärbungen in späteren Stadien der Gerbung durch Bildung von Calciumtannaten, die an der Luft nachdunkeln, Fleckenbildung und Abstumpfung des Farbtones beim späteren Färben usw. äußert. Die Kalkschatten, die sich an der Blöße und am fertigen Leder als matte Stellen („blinder Narben“) zeigen, werden durch den nachfolgenden Beizvorgang nicht entfernt; erst durch die starke Säure des Salzsäurepickels wird das in den Narben eingelagerte Calciumkarbonat in Lösung gebracht. Eine Umwandlung des Calciumkarbonats in Calciumsulfat macht den Fehler gänzlich unverbesserlich. Auch ein Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure — sowie Einwirkung der Luftkohlensäure auf die kalkhaltige Blöße — führt zu dem Fehler der Kalkflecken. Der Praktiker hilft sich, indem er dem Wasser vor dem Einbringen der zu spülenden Felle etwas Äscherbrühe zusetzt, um den Vorgang der  $\text{CaCO}_3$ -Bildung außerhalb der Blößen zu verlegen.

Mäßige Nichtkarbonathärte ist für das Wässern geäschelter Felle belanglos. Ungewöhnlich hoher  $\text{CaSO}_4$ -Gehalt des Wassers kann aber mit dem Kalk in den Blößen, und besonders im Narben, durch Überschreiten des Löslichkeits-

produktes zu Gipsabscheidung führen, die noch unerwünschter ist als die eben besprochene  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung.

Von überschüssigen Enthärtungsmitteln sind geringe Kalkmengen harmlos; sie verzögern höchstens etwas den Wässerungsvorgang. Überschüssige Soda ist aber ebenso gefährlich wie Karbonathärte, denn sie verursacht ebenfalls  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung in der Blöße. Das gleiche gilt für einen  $\text{NaHCO}_3$ -Gehalt von Wässern, die nach dem Permutitverfahren enthärtet worden sind. Dies macht das Permutitverfahren — soferne nicht vorherige Entfernung der Karbonathärte durch Kalk stattgefunden hat — für Gerbereiwasser unbrauchbar.

Man könnte annehmen, daß die Gefahren der  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung dadurch vermeidbar sind, daß man dem Gerbereiwasser die zur Zerlegung der Bikarbonate nötige Säuremenge zusetzt. In der Tat hilft man sich beim Färben des Leders mit basischen Farbstoffen in dieser Weise, indem man dem Farbbad Essigsäure zusetzt, wobei die Essigsäure neben anderen Funktionen auch die eines Enthärtungsmittels ausübt. Für das Wässern geäschter Blößen ist diese Methode (Umwandlung der Karbonathärte in Nichtkarbonathärte durch Säurezusatz) aber nicht zu empfehlen, da die Gefahr eines Säureüberschusses groß ist, und da auch bei Vermeidung dieses Säureüberschusses das frei gemachte Kohlendioxyd Kalkflecken erzeugen würde.

Bei länger andauernder Einwirkung von Wasser auf geäscherte Blößen (Reinmachearbeit) spielt auch der Gehalt des Wassers an Alkalisalzen eine Rolle. Alkalichloride wirken etwas lose machend auf das kollagene Bindegewebe, besonders in den Flanken, während Alkalisulfate eine solche Wirkung nicht ausüben.

Moorige und fäulniskeimreiche Wässer haben eine deutlich „verfallensmachende“, der Beize ähnliche Wirkung. Es ist darum nicht erstaunlich, daß an manchen Flüssen sich zahlreiche Oberledergerber angesiedelt haben, denen diese Eigenschaft des Wassers günstig erschien, während Sohlledergerber andere, reinere, keimarme Wasserarten vorzogen.

#### Eignung von Wasser zum Beizen von Fellen.

Weiches und keimfreies Wasser ist am günstigsten. Karbonathärte wirkt ungünstig auf den  $p_{\text{H}}$ -Wert der Beize und verlangt erhöhten Zusatz alkalischer Puffer, die entkalkend wirken. Nichtkarbonathärte wirkt höchstens etwas verzögernd auf die Beizwirkung. Überschuß von Enthärtungsmitteln (Kalk, Soda) sind bezüglich ihres Einflusses auf den  $p_{\text{H}}$ -Wert der Beizflüssigkeit zu beachten. Neutralsalzeinflüsse können durch geeignete Zusätze gehemmt oder unterstützt werden (siehe S. 298). Fäulnisbakterien können gefährlich werden, da sie sich bei der üblichen Beiztemperatur (um  $30^{\circ}\text{C}$ ) leicht in unliebsamer Weise vermehren können.

#### Eignung von Wasser zum Pickeln und zur Chromgerbung.

Zum Anstellen von Pickeln ist jedes Wasser geeignet.

Auch die Chromgerbung stellt keine besonderen Ansprüche an die Beschaffenheit des Wassers. Karbonathärte wird durch die in jeder Chrombrühe vorhandene Säure entfernt; dadurch wird die Basizität der Brühe etwas erhöht; dies ist aber nur bei sehr harten Wässern und bei verdünnten Chrombrühen von Belang. Auch die mit Chromsulfatbrühen gebildete  $\text{CaSO}_4$ -Menge bleibt in normalen

Fällen weit unterhalb der Löslichkeitsgrenze und ist deshalb unschädlich. Überschuß an Enthärtungsmitteln erhöht die Basizität der Brühe. Fäulniskeime werden durch die saure Reaktion der Chrombrühe unschädlich gemacht.

#### Eignung von Wasser zum Waschen und Neutralisieren chromgegerbter Felle.

Für das Waschen vor dem Neutralisieren ist ein Gehalt des Wassers an Karbonathärte ebensowenig schädlich wie ein Gehalt an überschüssigen Enthärtungsmitteln. In beiden Fällen wird eine leichte neutralisierende Wirkung ausgeübt. Hierauf ist bei der Dosierung des Neutralisationsmittels Rücksicht zu nehmen.

Beim eigentlichen Neutralisieren wird das verwendete Alkali (meist Bikarbonat oder Borax) durch die Härte des Wassers zum Teil verbraucht, welchem Umstande bei der Dosierung des Neutralisationsmittels nur bei außergewöhnlich hoher Härte Rechnung getragen zu werden braucht. Ansonsten hat die Zusammensetzung des Wassers keinen Einfluß auf den Vorgang.

#### Eignung von Wasser zum Fettlickern.

Sowohl Karbonathärte wie Nichtkarbonathärte wirken ungünstig auf Fettlicker. Sie bilden bei einem Fett-Seifenlicker Kalkseifen und verursachen dadurch nicht nur einen Seifenverlust (1 kg CaO verbraucht 12 kg Seife), sondern Fleckenbildung auf dem Narben. Die Kalkseifen sind klebrig und erschweren das spätere Färben und Glanzstoßen. Auch sulfonierte Öle werden durch hartes Wasser ungünstig beeinflusst, da Fettemulsionen durch Salze mehrwertiger Metalle unbeständig gemacht werden. Von überschüssigen Enthärtungsmitteln wirkt Kalk ebenso schädlich wie Karbonathärte, während Soda günstig wirken kann, wenn sie den  $p_H$ -Wert des Fettlickers dem optimalen  $p_H$ -Werte nähert.

Zum Fettlickern soll also weiches und reines Wasser verwendet werden. Regenwasser oder Kondenswasser sind besonders geeignet, sofern sie eisenfrei sind. Eisenhaltige Wässer verursachen die Bildung von Eisenseifen und diese erzeugen klebrige, mißfarbige Flecken auf dem Narben.

#### Eignung von Wasser zum Färben.

Karbonathärte wirkt ausflockend auf basische Farbstoffe. Man enthärtet in der Regel durch Zusatz von Essigsäure. Überschuß an Enthärtungsmitteln verursacht ebenfalls Farbstoffverlust (Kalk) oder mißfarbige Farbtöne (Soda), sofern dieser Überschuß nicht durch ausreichenden Säurezusatz unschädlich gemacht wird. Bei der Verwendung natürlicher Farbstoffe (Blauholz usw.) soll mäßige Härte des Wassers belebend auf den erzeugten Farbton wirken. Ein Eisengehalt ist wegen der Entstehung stumpfer, mißfarbiger Schattierungen schädlich.

Bezüglich der Analyse des Wassers sei auf das Gerbereichemische Taschenbuch (VAGDA-Kalender)<sup>1)</sup> verwiesen.

<sup>1)</sup> Gerbereichem. Taschenbuch (Vagda-Kalender), 2. Aufl., (Dresden 1929).

## 9. Kapitel.

## Das Weichen.

Das Weichen bezweckt:

1. Die Reinigung der Haut von Blut und Schmutz.
2. Die Entfernung von Konservierungsmitteln.
3. Die Entfernung der löslichen Hautproteine; zu diesen gehören die wasserlöslichen Hautalbumine und die in Salzlösungen löslichen Hautglobuline.
4. Das Weichmachen der Haut, das mit einem leichten Quellvorgang verknüpft ist.

Während die Punkte 1—3 keine praktischen Schwierigkeiten bieten, ist das eigentliche Weichmachen bei zahlreichen getrockneten Häuten und Fellen nicht ganz einfach. Die Methoden des Weichmachens sind aus diesem Grunde für grüne Häute, gesalzene Häute und getrocknete Häute verschieden. Von den für Weichzwecke wünschenswerten, aber nicht unbedingt erforderlichen Eigenschaften des Wassers seien hervorgehoben: Weichheit, Fehlen von Fäulnisregnern und Temperaturen, die nicht unter  $10^{\circ}$  C und nicht über  $20^{\circ}$  C hinausgehen. Übermäßig hartes Wasser würde den Weichvorgang verzögern; durch Zusatz von Alkali oder durch vorsichtigen Zusatz von Säure läßt sich die Karbonathärte entfernen. Ein an Fäulniskeimen reiches Wasser würde den Weichvorgang, der durch den Keimgehalt der Haut und den durch die Haut gebotenen günstigen Nährboden für Fäulnisbakterien ohnehin gefährdet ist, noch in erhöhtem Maße gefährlich machen; diese Gefahr kann durch Zusatz von Sterilisierungsmitteln zum Weichwasser beseitigt werden.

Wichtiger als die Zusammensetzung des Weichwassers ist seine Temperatur. Ist diese zu niedrig (unter  $10^{\circ}$  C), so geht der Weichvorgang zu langsam vor sich, ist sie zu hoch (über  $20^{\circ}$  C), so ist die Fäulnisgefahr gesteigert. Man wird, je nach der Art der zu weichenden Rohware und nach den anderen vorhandenen Bedingungen (Härte und Keimgehalt des Wassers), auch die günstigste Temperatur zu wählen haben. Jedenfalls soll man dafür Sorge tragen, daß das Weichwasser in den Wintermonaten auf die gewünschte Temperatur gebracht wird und daß in den Sommermonaten Schutz vor Überschreiten der oberen Temperaturgrenzen gegeben ist.

Als Zusätze zum Weichwasser, welche eine Beschleunigung des Weichvorganges besonders bei getrockneten Rohhäuten bezwecken, sind in erster Linie Schwefelnatrium und Ätznatron, dann auch Soda, Borax und andere alkalisch reagierende Stoffe in Verwendung. Mit Erfolg wurde auch die schwellende Wirkung der Säuren, und zwar hauptsächlich der Ameisensäure und der schwefligen Säure (frei oder in Form von Natriumbisulfit) zur Beschleunigung des Weichens herangezogen. Weniger empfehlenswert ist die Verwendung von Schwefelsäure, von der in manchen Betrieben zum Weichmachen ostindischer Kipse Gebrauch gemacht wird. Alle die genannten, alkalisch oder sauer reagierenden Hilfsstoffe wirken auch dadurch günstig, daß sie auf viele Fäulniserreger hemmend wirken. Auch quellende Neutralsalze und Fermente können zur Unterstützung des Weichvorganges verwendet werden.



### Weichen grüner Häute und Felle.

FrISCHE, grüne Häute und Felle, wie sie vom Schlachthaus kommen, bieten dem Weichvorgang keinerlei Schwierigkeiten. Es genügt, die von den Klauen usw. befreiten Häute in frisches Wasser zu bringen, um anhaftende Unreinigkeiten (Blut, Schmutz u. dgl.) zu entfernen, und es gelingt leicht, die Fasern in mäßig gequollenen Zustand zu versetzen. Zu diesem Zwecke bringt man die Häute oder Felle in geräumige Gruben oder Holzgeschirre und bedeckt sie mit reinem, womöglich weichem Wasser von 12—16° C. In diesem ersten Weichwasser bleiben die Häute einige Stunden. Es empfiehlt sich, dem Weichwasser Kochsalz zuzusetzen, um außer den wasserlöslichen Albuminen auch die Globuline der Haut in Lösung zu bringen. Alle diese löslichen Proteine sowie die von der Haut abgelösten Unreinigkeiten schaffen einen günstigen Nährboden für Fäulnisbakterien; allzulanges Verweilen der Häute im ersten Weichwasser ist also nicht ungefährlich, besonders in der warmen Jahreszeit und wenn die Häute nicht vollständig frisch waren. Man nimmt nun die Häute aus dem Behälter, schichtet sie daneben auf, um sie abtropfen zu lassen (man nennt dies das „Aufschlagen der Häute“), entfernt das schmutzige Weichwasser so, daß dadurch und durch das Abtropfwasser der Häute nicht andere Brühen der Wasserwerkstätte verunreinigt werden, und ersetzt es dann durch frisches Wasser. (Man bringt stets zuerst die Häute in das Geschirr und läßt dann das Wasser zulaufen.) In dieser zweiten Weichbrühe bleiben die Häute nicht länger als zur Erzielung der Weichwirkung nötig ist. Dies wird zumeist in längstens 24 Stunden der Fall sein. Ist das verfügbare Wasser reich an Fäulniskeimen, so ist es ratsam, den Weichbrühen fäulnishemmende Stoffe zuzusetzen; als solche kommen vor allem in Betracht: Zinkchlorid (0,5—1 kg pro m<sup>3</sup>), Natriumbisulfid (1—2 kg pro m<sup>3</sup>), Lysol (0,5—1 kg pro m<sup>3</sup>). Solche Zusätze sind besonders in den Sommermonaten und dann zu empfehlen, wenn die Häute durch anhaftenden Kot u. dgl. sichtlich verunreinigt sind und wenn man an einzelnen Stellen schon Haarlockerung bemerkt. Mangelnde Quellung verursacht ungenügendes Gewicht der geweichten Häute und deutet bei vollständiger Erweichung auch auf beginnende Fäulnis hin. Wenn die Weichgeschirre durch „angestunkene“ Häute in der Sommerzeit infiziert wurden, so ist Fäulnisgefahr für alle folgenden Hautpartien gegeben, und es ist nötig, die Geschirre mit einer Lysollösung (1 : 100) gut auszubürsten und dann mit Wasser gut nachzuspülen.

Das Weichen in fließendem Wasser, wie es in früheren Zeiten durch Einhängen der Häute und Felle in Flüsse geschah, ist heute schon aus wasserrechtlichen Gründen abzulehnen. Es hat außerdem auch den Nachteil, daß kleine Sandteilchen an der Haut haften bleiben, die zu Beschädigungen in der Wasserwerkstätte führen können.

Für frISCHE Häute ist Bewegung während des Weichens nicht notwendig; wenn diese aber so sanft geschieht, wie in einer langsam rotierenden Lattentrommel<sup>1)</sup> (5—6 Umdrehungen pro Minute und ½—1stündige Bewegung) oder in einem Haspelgeschirr, so sind bei gleichzeitigem, entsprechend ge-

<sup>1)</sup> Siehe Abb. 60, S. 218.

regeltem Zu- und Abfluß von Wasser keine nachteiligen Folgen für die Haut zu befürchten. Die reinigende Wirkung des ersten Weichwassers wird durch solche Behandlung jedenfalls beschleunigt; die zweite Weiche wird gewöhnlich in ruhendem Zustande gegeben. Sonstige mechanische Hilfsmittel sind für frische Häute unnötig und zu vermeiden.

### Weichen gesalzener Häute und Felle.

Gesalzene Häute erfordern etwas längeres Weichen und mehrere Weichwässer, denn es handelt sich darum, das Salz möglichst vollständig zu entfernen, und es ist, da gesalzene Häute beträchtlich wasserärmer sind als frische, auch die Menge des aufzunehmenden Wassers größer. Die Gefahr der Fäulnis ist bei sachgemäß gesalzene Häuten geringer als bei grünen, besonders dann, wenn die Häute vor dem Salzen von Blut und Unreinigkeiten sorgfältig befreit waren. Die Fälle, wo gesalzene Häute haarlässige Stellen aufweisen, sind aber nicht selten, und dann ist auch die Gefahr von Fäulnisvorgängen in der Weiche gegeben,

Die Häute werden von anhaftendem Salz durch Klopfen tunlichst befreit und kommen dann in das erste Weichwasser. Sie werden in dieses eingelegt oder — besser — eingehängt (gewöhnlich mit dem Kopf nach abwärts). Diese erste Weiche kann auch in der Lattentrommel (1—2 Stunden) bei zu- und abfließendem Wasser gegeben werden, oder in einem Haspelgeschirr, in welchem man die Felle in größeren Intervallen bewegt, oder im Waschfaß, welches durch eine hohle Achse die Wasserzufuhr erhält und durch Löcher am Rande des Fasses den Ablauf des Wassers gestattet und welches durch innen angebrachte Pflöcke oder Schaufeln ein Heben und Herabfallen der Häute aus mäßiger Höhe verursacht. Nach der ersten Weiche werden die Häute aufgeschlagen, evtl. von anhaftendem Schmutz befreit („Mistabstoßen“), was durch Baumarbeit oder mit der Walzenausreckmaschine zu geschehen pflegt, und dann in frisches Wasser gebracht, in dem die Häute 12—24 Stunden bleiben. Sie können dann nochmals aufgeschlagen und in ein drittes Weichwasser gebracht werden, aus dem sie in weiteren 12—24 Stunden zum Äschern bereit herauskommen. Bezüglich etwaiger Zusätze von Fäulnis hemmenden Stoffen oder von geringen Mengen Alkali (zum Weichmachen harten Wassers) gilt das früher Gesagte. Es ist ratsam, die Hauptmenge des Kochsalzes möglichst rasch zu entfernen, um maximale Wasseraufnahme zu ermöglichen. Vielfach wird angenommen, daß die rasche Entfernung des Kochsalzes deshalb nötig ist, weil Kochsalzlösungen mittlerer Konzentration (etwa 10%) lösend auf Hautsubstanz wirken; wie schon früher erwähnt, ist dies nicht der Fall. G. D. McLaughlin und E. Theiß<sup>1)</sup> gelangten zu der Ansicht, daß die Weichdauer nicht übermäßig verlängert werden soll; bei einer bestimmten Weichzeit, die für die einzelnen Häutesorten besonders ausfindig gemacht werden muß, wird ein Optimum erreicht. Allzu häufiges Wechseln des Weichwassers sei nicht zu empfehlen, da dadurch die Menge der gelösten Hautsubstanz etwas erhöht und das Blößengewicht erniedrigt wird. Nach den gleichen Autoren ist nicht so sehr eine vollständige Entfernung des Kochsalzes, als die Entfernung der löslichen Proteine (Albumine und Globuline des Blutes, der Lymphe usw.) wichtig.

<sup>1)</sup> J.A.L.C.A. 18, 324 (1923).

Die Tatsache, daß die letzten Salzanteile nur schwierig aus der Haut entfernt sind, deutet darauf hin, daß die Hautproteine mit dem Salz Molekülverbindungen bilden, deren Zerlegung beim Weichen nur langsam fortschreitet.

Trocken gesalzene, d. h. nach dem Salzen getrocknete Häute werden ebenso wie gesalzene Häute behandelt, erfordern aber längere Weichzeit und machen mitunter die Anwendung jener Weichmethoden notwendig, die bei den getrockneten Häuten besprochen werden.

### Weichen trockener Häute und Felle.

Die Schwierigkeiten, welche das Weichen getrockneter Häute bietet, sind im Verhalten des Kollagens begründet, das durch gesteigerte Wasserabgabe immer widerstandsfähiger wird gegen quellend wirkende Stoffe. Dazu kommt, daß die Fasern hornartig miteinander verklebt sind und daß die Gefahr der Schädigung bei unsachgemäß getrockneten Häuten wesentlich erhöht ist. Mit Wasser allein ist es in vielen Fällen nicht möglich, den Weichvorgang befriedigend durchzuführen; man hat deshalb quellungsfördernde Mittel, vor allem Alkalien und Säuren, zur Unterstützung des Weichens herangezogen.

Die Arbeitsweise des Weichens richtet sich nach der Art der Rohhäute, nach der Schwierigkeit ihres Erweichens und nach der Gefahr von Schädigungen durch Fäulnisvorgänge bei nicht sachgemäß getrockneten Häuten. Sehr wirksam ist das „Anschärfen“ der Weiche mit alkalisch reagierenden Stoffen. Solche alkalische Weichbrühen wirken rascher und stärker schwellend als reines Wasser; sie dringen in die feinen Membranen der Hornzellen, die dadurch gequell werden; sie haben auch den Vorteil der fettverseifenden Wirkung, wodurch die Benetzung und infolgedessen auch die Erweichung gefördert wird. Für Wollfelle sind alkalische Weichbrühen nicht geeignet, weil die Wolle angegriffen wird und weil eine zu starke Entfettung der Wolle nicht erwünscht ist.

Zumeist genügt es, dem ersten Weichwasser 0,1—0,3% Schwefelnatrium oder 0,1—0,2% Ätznatron zuzusetzen, also pro 1 cbm Wasser 1—3 kg Schwefelnatrium oder 1—2 kg Ätznatron. Letzteres entspricht einer n/40—n/20 NaOH und einem  $p_H$ -Werte von 12,3—12,6 (unter Voraussetzung von härtefreiem Wasser). Schwefelnatrium wird vielfach für Oberleder, Ätznatron für Unterleder bevorzugt.

Bei Verwendung alkalischer Weichbrühen ergeben sich je nach der Zahl der verfügbaren Weichgeschirre verschiedene Arbeitsweisen, für welche einige Beispiele gegeben seien:

Bei einem Weichgeschirr: Nach 12—24stündiger Weiche in alkalisch angeschärftem Weichwasser werden die Häute aufgeschlagen, um zur mechanischen Behandlung (siehe S. 217) zu gelangen. Das Weichwasser wird ablaufen gelassen, das Weichgeschirr mit frischem Wasser (ohne Alkalizusatz) gefüllt, und die Häute werden auf weitere 12—24 Stunden bis zur genügenden Erweichung eingehängt; sie gelangen dann zur Haarlockerung. Dieses zweite Weichwasser wird nun mit der als notwendig erprobten Menge Ätznatron (oder Schwefelnatrium usw.) angeschärft und dient nun einer neuen Häutepartie als erstes Weichwasser.

Bei zwei Weichgeschirren: Die Häute gelangen zuerst in eine angeschärfte Weiche, worin sie 12—24 Stunden verbleiben; sie erhalten dann die etwa notwendige mechanische Behandlung und werden dann in das zweite Weichgeschirr gehängt, das mit frischem Wasser beschickt wird. Dieses zweite Weichwasser wird hierauf mit Alkali versetzt und dient einer neuen Häutepartie als erste Weiche. Wenn dies geschehen ist, wird das Weichwasser weglaufen gelassen.

Bei drei Weichgeschirren ergibt sich ein regelmäßiger Turnus in der Weise, daß jede Partie zuerst in eine zweimal gebrauchte und dann mit Alkali angeschärfte Weichbrühe gelangt, worauf sie mechanisch behandelt wird und in eine einmal gebrauchte Weichbrühe kommt, die etwas weniger stark angeschärft wurde. Als dritte Weichbrühe dient frisches Wasser, das für die nächste Häutepartie durch Anschärfen mit Alkali zur zweiten Weichbrühe wird; ebenso wird die zweite Weichbrühe durch weiteres Anschärfen erste Weichbrühe für die nächste Häutepartie. Eine genauere Schilderung eines ähnlichen Arbeitsganges wird beim Äschern gegeben werden (siehe S. 251).

Das Wesentliche dieser Arbeitsmethoden besteht darin, daß die Häute zuerst in alkalisch angeschärfte Weiche und dann in Wasser gelangen. Durch das Alkali soll das oberflächliche Fett teilweise verseift und emulgiert werden, und es soll dadurch die Benetzbarkeit der Haut durch Wasser erleichtert werden; außerdem soll durch die alkalische Schwellung das Erweichen der getrockneten Haut beschleunigt werden. Ferner wird durch einen genügenden Alkalizusatz ( $p_H > 12$ ) die Fäulnisgefahr in der Weiche beseitigt.

Es ist auch vorgeschlagen worden, die getrockneten Häute kurze Zeit in eine stärkere Ätznatronlösung (ca. 1%ig, d. i. 0,25 n, entsprechend  $p_H = 13,4$ ) einzuhängen und dann in Wasser zu bringen. Diese kurze und bezüglich Eintauchdauer der jeweiligen Hautsorte anzupassende Vorbehandlung soll ganz besonders günstig auf die Benetzbarkeit einwirken. M. C. Lamb<sup>1)</sup> empfiehlt für schwer erweichbare, scharf getrocknete Felle mehrere Weichbrühen von zunehmender Ätznatronkonzentration, so daß die Schwellung allmählich zunimmt; wenn die Ecken und Kanten sich umzubiegen beginnen, sollen die Felle in rinnendes Wasser gebracht werden; die Schwellung geht zurück, und die Fasern sind gesondert und erweicht.

Weniger drastisch als diese letztgenannten Methoden und deshalb für zarte Felle mehr zu empfehlen ist die Verwendung von Netzmitteln als Zusatz zum Weichwasser; durch diese wird das oberflächliche Hautfett emulgiert, Benetzung der Haut bewirkt und für gleichmäßige und beschleunigte Wasseraufnahme bei Schonung der Haut gesorgt.

Häute, welche einen starken mineralischen Belag (teils zur Konservierung, teils zur Beschwerung) besitzen, also z. B. gewisse Kippsorten, sollten niemals im ersten Weichwasser mit alkalischen Brühen zusammentreffen<sup>2)</sup>, da ein häufig auftretender Magnesiumgehalt des Belages zur Bildung von unlöslichem  $Mg(OH)_2$  führt, das weder während des Weichens noch während des darauffolgenden Äscherns entfernt wird und die Außenflüssigkeit am Eindringen hemmt. Solche Häute werden am besten in drei aufeinanderfolgenden Weichwässern

<sup>1)</sup> M. C. Lamb, Die Chromlederfabrikation, Deutsche Bearbeitung von E. Mezey (Berlin 1925), S. 19.

<sup>2)</sup> F. Kopecky, Ostindische Kipse. (Teplitz 1916), S. 60.

ohne Alkalizusatz geweicht, so daß sie einen Tag in einer zweimal gebrauchten, einen Tag in einer einmal gebrauchten Weichbrühe und einen Tag in frischem Weichwasser verbleiben. Sollte sich auf diese Weise oder durch Mithilfe eingeschalteter mechanischer Arbeit vollständige Erweichung nicht erreichen lassen, so ist als vierte Weichbrühe, also erst nach vollständiger Entfernung des Belages, eine alkalisch angeschärfte Weiche zu geben, oder es sind saure Weichbrühen (siehe unten) zu verwenden.

Durch mechanische Behandlung kann der Weichvorgang bei getrockneten Häuten stark gefördert werden. Man kann die vorgeweichten Häute oder Felle auf der Fleischseite mit einer stumpfen Eisenklinge bearbeiten, um das Fettgewebe aufzulockern, das fetthaltige Unterhautzellgewebe aufzureißen und teilweise zu entfernen, Hautfalten zu öffnen und dadurch die Benetzung der Haut zu erleichtern. Wenn diese Bearbeitung mit Handarbeit auf dem Gerberbaum (siehe Abb. 59) erfolgt, so nennt man sie „Strecken“; heute werden zumeist Streckmaschinen zu diesem Zwecke verwendet. In Amerika pflegt man mit scharfen Eisenklingen das Unterhautzellgewebe wegzuschneiden (Entfleisch- oder Scheermaschinen) und dann den Weichvorgang zu Ende zu führen. In den europäischen Gerbereien ist es üblich, das Entfleischen erst nach dem Äschern und nach dem Enthaaren vorzunehmen.



Abb. 59. Baumarbeit.

Eine zarte mechanische Behandlung, die mehr für gesalzene als für getrocknete Felle in Betracht kommt, da sie nicht auf erweichende Wirkung, sondern auf rasche Entfernung löslicher Stoffe hinzielt, besteht in der Bewegung in einer Lattentrommel (siehe Abb. 60). Wird diese Behandlung in der Lattentrommel ohne Wasserzusatz vorgenommen, so hat sie auf vorgeweichte trockene Häute und Felle eine deutliche, aber schonend weichmachende Wirkung.

Stärker erweichend wirkt die Bewegung im Walkfaß, in das die Häute oder Felle ohne Wasserzusatz gelangen, um bei geringer Umlaufzahl (6—10 Umdrehungen je Minute) mit viertelstündigen Pausen je 5—10 Minuten bewegt zu werden, bis der gewünschte Erweichungsgrad erreicht wird. Diese Behandlung setzt eine vorangegangene Einwirkung von Weichbrühen voraus, da allzu harte („spießige“) Felle durch Brechen von Fasern Narbenbeschädigungen erleiden können. Noch größer ist diese Gefahr bei der Verwendung der Kurbelwalke, die deshalb heute nur noch selten für diesen Zweck in Gerbereibetrieben angetroffen wird. In alten Zeiten pflegte man auch die ungenügend erweichten

Häute zu Bündeln zusammenzubinden und mit langen Hämmern weichzuklopfen; in kleinen Gerbereien des Rheinlandes soll diese Arbeitsweise bis vor kurzem noch üblich gewesen sein.

Eine in Frankreich in Verwendung stehende Maschine ist aus Abb. 61 verständlich; sie wirkt durch Scheiben, welche etwas übereinandergreifen und die zwischengelagerten Häute gelinde biegen.

Jede mechanische Behandlung der Haut verlangt Vorsicht, besonders was die zarteren Teile der Felle (Flanken) betrifft; denn diese können leicht Schaden nehmen, was sich im fertigen Leder in Form „loser Flanken“ äußert.

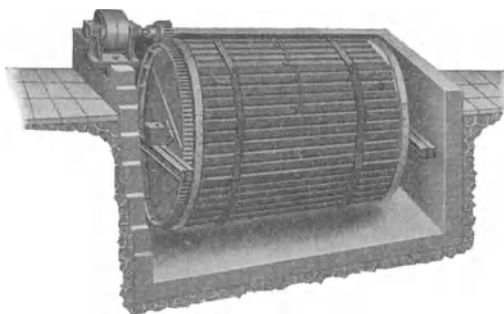


Abb. 60. Lattentrommel.

Zur schonenden Bewegung beim Weichen, Äschern, Beizen und Gerben.

Umdrehungszahl: 12—15 pro Minute.

Die größten Schwierigkeiten bereiten unsachgemäß getrocknete, also minderwertige Rohhäute, bei denen die innere Hautschicht durch Fäulnis oder Erhitzung Schaden genommen hat, ohne daß man dies an den hornartig getrockneten Außenschichten merken könnte. Es kommt vor, daß solche, schwer weich zu bekommende Häute erst während des Weichvorganges den bösen Schaden unrichtiger

Trocknung zeigen. Bei diesen Häuten kann man nur trachten, die bereits vorhandene Schädigung nicht noch zu erhöhen und auszubreiten. Es ist also auf möglichste Fäulnishemmung zu achten. Eine solche wird in weitem Ausmaße schon durch die alkalische Reaktion der angeschärften Weichbrühe bewirkt. Man kann sie auch durch Zusatz von fäulnishemmenden Stoffen (z. B.  $ZnCl_2$ ) zum Weichwasser (ohne Alkalizusatz) oder durch Verwendung saurer Weichen erzielen.

Zur Herstellung der sauren Weichen wird besonders Ameisensäure empfohlen. Man setzt dem Weichwasser pro 1 cbm 1—5 kg Ameisensäure (90%ig) zu und geht bezüglich Unterstützung der Weiche durch mechanische Mittel ebenso vor, wie bei der alkalisch angeschärften Weiche. Man soll trachten, mit dem für die vorliegende Hautsorte ausreichenden Minimum an Säure zu arbeiten, da allzu saure Weichbrühen — besonders durch übermäßige Schwellung der Narbenschicht — auch nachteilige Folgen haben können. So erwähnt G. Abt<sup>1)</sup>, daß bei einprozentigen Ameisensäurebädern unschöne Narbenbildung auftrat, wodurch die Häute entwertet wurden. Auch M. C. Lamb<sup>2)</sup> empfiehlt, mit dem Minimum an Säure auszukommen. Er gibt folgende Arbeitsweise an: Erstes Weichwasser mit einem Gehalt von 140%iger Ameisensäure pro 1 cbm (d. i. ca. n/100); hierin verbleiben die Häute, bis sie genügend weich sind, um sich biegen zu lassen (ca. 24 Stunden); dann werden sie — ohne Wasser — im Faß oder in der Lattentrommel ca. 1 Stunde bewegt, worauf sie

<sup>1)</sup> Coll. 1914, 289.

<sup>2)</sup> loc. cit. S. 14.

in die zweite Weiche gelangen, die ebenso wie die erste Weiche bereitet ist. Der Vorgang wird wiederholt, bis genügend Erweichung eingetreten ist.

Es ist zweckmäßig, die Häute nach der sauren Weiche in reines Wasser zu bringen (wenigstens über Nacht), oder ihnen noch ein weiteres Neutralisationsbad (z. B. aus schwacher Schwefelnatriumlösung) zu geben, um zu vermeiden, daß erhebliche Säuremengen in den Äscher mitgenommen werden. Für schwer weichbare Felle wurde auch empfohlen, nach der ersten sauren Weichbrühe die Felle einzusalzen und gesalzen einige Zeit aufgeschichtet liegen zu lassen, dann 2—3 Tage in mehrmals erneuertem Wasser zu weichen. J. G. Parker<sup>1)</sup> empfiehlt für das Weichen von Häuten mit Ameisensäure folgende Arbeitsweise: Die Häute werden über Nacht in reines Wasser gebracht (Reinigungsbad), dann aufgeschlagen und in eine  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ % ige Ameisensäurelösung (d. i. ca. n/20) eingehängt. Darin werden die Häute unter zweimaligem Aufschlagen 18 bis 24 Stunden belassen. Sie sollen dann 2 Stunden im Walkfaß (bei 8—10 Umdrehungen pro Minute) bewegt werden und kommen sodann über Nacht in

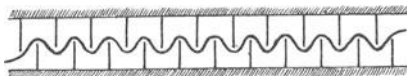


Abb. 61. Schematische Darstellung der Wirksamkeit einer Weichmachmaschine.

reines Wasser, dem etwas Kochsalz zugesetzt wird. A. Rogers empfiehlt einen Zusatz von 5% Ameisensäure (Prozent vom Hautgewicht) und etwas Kochsalz zum Weichwasser; hierin sollen die Felle 1—5 Tage verbleiben, bis sie etwas erweicht sind, worauf sie ins Faß gebracht werden.

Die Ameisensäure hat neben der quellenden Wirkung auch die günstigen Eigenschaften, die Fäulnis einigermaßen zu hemmen und durch Auflösung der Hautpigmente bleichend auf die Rohhaut zu wirken. Diese günstigen Nebenwirkungen hat in noch höherem Grade die schweflige Säure, die man der Bequemlichkeit halber gewöhnlich nicht als solche, sondern in Form von Natriumbisulfit zum Weichen verwendet. Pro 1 cbm Weichwasser werden 5—10 kg Bisulfitlauge (40%ig) empfohlen; dies entspricht 0,12—0,24%  $\text{SO}_2$ ; für Schaffelle ist diese Behandlung besonders günstig, da die Wolle, die durch alkalisch angeschärfte Weichbrühen leiden würde, geschont und auch etwas gebleicht wird. Es wird auch empfohlen, eine  $\frac{1}{2}$ %ige Lösung von Natriummetabisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) zu verwenden, der allmählich, etwa bei jedesmaligem Aufschlagen, etwas Schwefelsäure (im ganzen die Hälfte der Bisulfitmenge) zugesetzt wird. Nach erfolgter Quellung sollen die Häute in Wasser gebracht werden und vor dem Äschen noch in eine schwache Schwefelnatriumbrühe kommen, welche auf die von den Häuten zurückgehaltene Säure neutralisierend und auswaschend wirkt und so die Bildung von Gips in den Äscherbrühen vermeidet. Als besonderer Vorzug der angesäuerten Weichbrühen wird noch angeführt, daß in ihnen die Hautsubstanz noch mehr geschont bleibt als in den alkalisch angeschärften Weichen und daß infolgedessen eine etwas höhere Gewichtsausbeute („Rendement“) des fertigen Leders erzielt werden kann.

<sup>1)</sup> Coll. 1912, 610.

Die Verwendung von Lösungen quellender Neutralsalze ist vom Verfasser wiederholt, besonders zum Weichen scharf getrockneter Ziegenfelle empfohlen worden<sup>1)</sup>. 3—4%ige Natrium- oder Ammoniumrhodanatlösungen würden sich hierzu gut eignen, sind aber zu teuer. Sehr bewährt haben sich kochsalzhaltige Weichbrühen (siehe S. 466).

Ein ganz anderes Prinzip des Weichmachens, das nicht gutgeheißen werden kann, ist in der sogenannten faulen Weiche verwirklicht, die in früheren Zeiten ziemlich allgemein verwendet wurde und auch heute noch gelegentlich anzutreffen ist. Es besteht in einem geringen hydrolytischen Abbau der Außenschichten der Hautfaser durch Fäulnisbakterien und ist nicht ohne mehr oder weniger deutliche Schädigung der Haut denkbar. Wenn sich diese nur in ganz bescheidenen Grenzen hält, so mag der Vorteil des Weichmachens den Nachteil des geringen Hautsubstanzverlustes ausgleichen, besonders wenn die nachfolgende Gerbung diesen Verlust wieder gutmachen kann. Die Gefahr der faulen Weiche besteht aber darin, daß sie nur schwer kontrollierbar ist, und daß gewöhnlich einzelne Teile der Haut noch ungenügend erweicht sind, während bei anderen der Fäulnisprozeß schon bedrohlich weit vorgeschritten ist. Bei warmem Wetter, unsachgemäß konservierten Häuten, fäulniskeimreichem Wasser wird die Gefährdung der Haut besonders groß sein. Man ist deshalb in zeitgemäß geleiteten Betrieben von der faulen Weiche ganz abgekommen.

Die in Weichbrühen überhaupt und in faulen Weichen ganz besonders vorkommenden Bakterien wurden von F. Andreasch<sup>2)</sup> untersucht, der die folgenden Arten fand: *Bacillus fluorescens liquefaciens* (Flügge), *Bacillus megatherium* (de Bary), *Bacillus subtilis*, *Bacillus mesentericus fuscus*, *Bacillus mycoides* (Flügge), *Bacillus liquidus* (Frankland), *Bacillus gasoformans* (Eisenberg), weißer *Bacillus* (Maschek), *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis*, *Bacillus butyricus* (Hueppe), weißer *Streptococcus* (Maschek), wurmförmiger *Streptococcus* (Maschek), grauer *Coccus* (Maschek).

J. A. Wilson<sup>3)</sup> fand, daß Weichwässer bei  $p_H = 5,5-6,0$  die stärkste Bakterienaktivität aufweisen. Bei  $p_H < 3$  und  $p_H > 12$  ist die Bakterientätigkeit stark gehemmt bzw. aufgehoben. Dies ist für die alkalisch und sauer angeschrärfen Weichen wichtig. Geringe Konzentrationen von Kochsalz, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat (1 : 10000 bis 1 : 1000) begünstigen das Bakterienwachstum in Weichbrühen<sup>4)</sup>.

Es ist wahrscheinlich, daß alle, bei Fäulnisvorgängen mitwirkenden Bakterien sich in der Weiche vorfinden können, und da diese sämtlich Hautsubstanz

<sup>1)</sup> In dem D.R.P. 369587 von Röhm & Haas werden ebenfalls empfohlen.

<sup>2)</sup> Der Gerber (1895—1897).

<sup>3)</sup> J. A. Wilson, *Chemie der Lederfabrikation*, 1. Aufl., Deutsche Bearbeitung von H. Loewe. S. 154.

<sup>4)</sup> G. D. McLaughlin und G. E. Rockwell, *J.A.L.C.A.* **20**, 312 (1925); *Coll.* 1927, 262. Von anderen Arbeiten von McLaughlin und Mitarbeitern, die sich mit der Bakteriologie des Weichens verschiedener Haut- und Fellarten beschäftigen, seien genannt: *J.A.L.C.A.* **17**, 325 (1922); *Coll.* 1923, 398; *J.A.L.C.A.* **18**, 324 (1923); *Coll.* 1923, 406. *J.A.L.C.A.* **19**, 286 (1924); *Coll.* 1924, 470. *J. A. L. C. A.* **19**, 297 (1924); *Coll.* 1924, 471. *J.A.L.C.A.* **19**, 369 (1924); *Coll.* 1924, 472. *J.A.L.C.A.* **21**, 280 (1926); *Coll.* 1926, 329. *J.A.L.C.A.* **21**, 274 (1926); *Coll.* 1926, 330.



angreifen, so ist es gefährlich, ihre Mitwirkung heranzuziehen. Wenn es Bakterien gäbe, welche Kollagen nicht angreifen und dennoch das Weichen getrockneter Häute fördern, so könnte man in solchen Reinkulturen ungefährliche Mithelfer beim Weichvorgange erblicken.

McLaughlin hat gezeigt, daß durch Zusatz von Dextrose (3%) die proteolytischen Bakterien gehemmt, die nichtproteolytischen Bakterien aber gefördert werden (wahrscheinlich durch die gebildeten Gärungssäuren) und daß dies auch bei mit Blut verunreinigten Häuten der Fall ist. Bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse erscheint es aber angezeigt, die Wirkung sämtlicher Bakterien der Weiche zu hemmen, also möglichst aseptisch zu arbeiten und das Erweichen durch andere, leichter kontrollierbare Mittel zu bewirken.

Bei der Durchführung der faulen Weiche wurden die Häute in alte, gebrauchte Weichbrühen gebracht, in denen Blut und Lymphe vorher gewechter Häute in Fäulnis geraten waren und einen geeigneten Nährboden für weitere Fäulnisvorgänge abgaben. Zu den ersten Weichen suchte man besonders blut- und kotreiche, grüne Häute aus. Die Häute blieben in solchen, sehr übelriechenden Brühen bis zur vollständigen Erweichung, was gewöhnlich 8—10 Tage in Anspruch nahm. Quellung ist bei diesem Verfahren nicht zu erwarten; die Häute kommen vielmehr in schlaffem, unelastischem Zustand aus der Weiche.

Wie schädlich solche faule Weichen auf die Güte des Endproduktes, des fertigen Leders, wirken, hat schon Hermbstädt<sup>1)</sup> durch folgenden Versuch gezeigt: Ein Hautstück wurde in frischem Wasser geweicht, ein anderes in einer faulen Weiche, deren Fäulnisprozeß nur bis zur Bildung überwiegend saurer Abbauprodukte vorgeschritten war, und ein drittes Hautstück in einer faulen Weiche, die bereits stark ammoniakalisch reagierte. Die gleichmäßig weiter behandelten und gegerbten Hautstücke gleicher Breite zeigten eine Reißfestigkeit von 120 bzw. 100 bzw. 85 Pfund.

Die in faulen Weichen reichlich vorhandenen Fäulnisbakterien werden durch die Häute auch in die Äscher mitgeschleppt und in diesen durch den Kalk nur unvollkommen unschädlich gemacht. Zum Teil passen sie sich nach einiger Zeit an die alkalische Reaktion des neuen Nährbodens an und setzen dann ihre verderbliche Tätigkeit fort. Ferner werden in der faulen Weiche hydrolytische Abbaustoffe gebildet, die nun auch peptolytischen Bakterien (d. h. solchen, welche nicht direkt auf Proteine, sondern nur auf ihre Spaltungsprodukte wirken können) ihre Wirksamkeit ermöglichen, wodurch das Werk der Schädigung fortgesetzt wird.

Die durch Fäulnis bewirkten Schädigungen der Haut machen sich zumeist erst im späteren Gang des Gerbereibetriebes bemerkbar oder sind erst beim fertigen Leder erkennbar. Solche Schädigungen treten vor allem am Narben auf in Form kleiner (meist nur durch die Lupe oder das Mikroskop sichtbarer) Löcher oder ausgefranster Stellen. Bei manchen Ledersorten (z. B. bei weißem Glacéleder) zeigen sich solche leichte Fäulnisschäden an der Glanzlosigkeit des Narbens und an mangelhaftem Zerreißwiderstand (Handschuhe, die an den

<sup>1)</sup> S. F. Hermbstädt, Chem. technol. Grundsätze der gesamten Ledergerberey, 1. Teil, (Berlin 1805), S. 189.

Nähten platzen). Bei anderen Ledersorten verrät sich die Schädigung dadurch, daß beim Gerben, Fetten und Färben größere Anteile des betreffenden Stoffes von dem beschädigten als von dem gesunden Narben aufgenommen werden, so daß ein fleckiges oder rauhes Aussehen entsteht. Der Kollagenverlust, den die Haut auch in ihren mittleren Schichten erleidet, äußert sich in einem dünneren, flacheren, gewichtsärmeren, in besonders schweren Fällen in bleichem oder hornartigem Leder; besonders in den Flanken macht sich solcher Hautsubstanzverlust geltend. Da ähnliche Fehler auch durch andere Ursachen, z. B. durch unsachgemäßes Äschern und Beizen, entstehen können, ist es oft schwer, am fertigen Leder den wahren, so weit zurückliegenden Ursprung der Schädigung nachzuweisen. In manchen Fällen ist es aber unzweifelhaft gelungen, die faule Weiche dafür verantwortlich zu machen.

Trotz diesen schon lange bekannten Gefahren fauler Weichen tauchen immer wieder neue Vorschläge auf, die das Weichen auf dieser bedenklichen Grundlage zum Gegenstande haben. Als Beispiel sei das V.St.-Pat. 789070 erwähnt, wonach man der Weiche 5% (vom Hautgewicht) faulende Eiweißstoffe und 5% Schwefel zusetzen soll.

Die Idee, fermentative Vorgänge zur Förderung des Weichvorganges zu verwerten, aber statt der unkontrollierbaren Wirkung der in steter Vermehrung befindlichen Bakterienfermente die genau dosierbaren Verdauungsfermente zu verwenden, wurde von O. Röhm<sup>1)</sup> verwirklicht, der die bereits für Beiz- und Haarlockerungszwecke erprobten Enzyme der Bauchspeicheldrüse auch zum Weichen von Häuten und Fellen heranzog. Völlige Erweichung wird meist schon nach einem Tag in einer schwach alkalischen Enzymlösung (0,05% Pankreatin und 1% Soda) bei völliger Schonung von Haut und Haar erreicht. Das Verfahren wird besonders zum Weichen von Pelzfellen empfohlen. Auch die Zusammenwirkung von Rhodanaten mit tryptischen Fermenten (in schwach alkalischer Lösung) wird von Röhm und Haas durch das bereits erwähnte D.R.P. 369587 empfohlen. Es ist wichtig, die für das Weichen geeigneten Arbeitsbedingungen genau einzuhalten, da bei anderen  $p_H$ -Werten und längerer Einwirkungsdauer Haarlockerung auftritt.

## 10. Kapitel.

### Die Haarlockerung.

Die geweichte Haut muß einer weiteren Behandlung unterworfen werden, durch welche die Oberhaut derart gelockert wird, daß sie sich zugleich mit den Haaren leicht mechanisch entfernen läßt. Diese Vorgänge, die man gewöhnlich unter dem Namen Haarlockerung zusammenfaßt, können chemischer oder enzymatischer Natur sein und es können beide Wirkungsarten zusammentreffen.

In technischer Beziehung unterscheidet man das Äschern, das Anschwöden und das Schwitzen.

<sup>1)</sup> D.R.P. 288095; Coll. 1915, 462.

Das Äschern erfolgt in den Äscherbrühen, d. h. in Lösungen bzw. Suspensionen der Haarlockerungsmittel, indem die Häute oder Felle in Ruhe oder in Bewegung der Wirkung dieser Stoffe ausgesetzt werden. Dies geschieht in Äschergruben oder Äschergeschirren, im Haspel oder im Faß.

Das Anschwöden besteht aus einem Bestreichen der Häute oder Felle (meist auf der Fleischseite, zuweilen auf der Haarseite) mit einem Brei des Haarlockerungsmittels.

Das Schwitzen erfolgt in besonderen Schwitzkammern, in denen die Häute aufgehängt und einer bakteriellen Einwirkung ausgesetzt werden, die zur Lockerung der Oberhaut führt.

In allen Fällen beruht die Haarlockerung auf einer Hydrolyse der Proteine der Schleimschicht und in einer bis zur Erweichung gehenden Einwirkung auf die Haarbalkkeratine. Die Protoplasmaproteine — und besonders die Proteine der basalen Zellreihe — sind gegen chemische Agentien (vor allem gegen Alkalien, Erdalkalien und Sulfide) sowie gegen Bakterienfermente und Verdauungsfermente wenig widerstandsfähig. Durch ihren hydrolytischen Abbau wird der Zusammenhang zwischen den mehr oder weniger verhornten Teilen der Oberhaut (Hornschicht und Haar) einerseits und dem Corium andererseits gelöst, und es läßt sich, wenn gleichzeitig die keratinösen Gebilde des Haarbalges genügend erweicht sind, eine mechanische Trennung der Oberhaut und der Haare vom Corium leicht vornehmen. Dabei ist es wichtig, daß die hydrolysierenden Stoffe in die Einstülpungen der Oberhaut eindringen. Dies kann von der Fleischseite oder von der Haarseite aus geschehen.

Alle Haarlockerungsmethoden üben außer der Lockerung der Oberhaut noch andere Wirkungen aus, die das Corium betreffen und sich in verschieden starker Schwellung, in der Herbeiführung eines bestimmten Prallheits- bzw. Weichheitsgrades der Haut, in der Entfernung der Fibroblasten und Zellkerne, in der teilweisen Verseifung und Emulgierung des natürlichen Hautfettes und in einer geringen Anpeptisierung der kollagenen Faser äußern. Alle diese Veränderungen sind für die später folgenden Behandlungen der Haut in der Wasserwerkstätte und bei der Gerbung von großer Wichtigkeit.

Man wird also bei den Methoden der Haarlockerung unterscheiden müssen zwischen der Wirkung auf die Oberhaut (eigentliche Haarlockerung) und der Wirkung auf das Corium. Es empfiehlt sich, diese beiden Wirkungsarten getrennt zu besprechen und ihnen auch in der Praxis gesonderte Aufmerksamkeit zu schenken. In der Praxis wird vielfach und mit Recht die eigentliche Haarlockerung von der Coriumwirkung mehr oder weniger vollständig getrennt; so z. B. unterscheidet man einen Haarlockerungsäscher und einen Nachäscher (Schwelläscher). Oder man bewirkt die Haarlockerung durch Anschwöden und läßt nach erfolgter Entfernung der Oberhaut und Haare einen Äscher folgen, der die Wirkung auf das Corium zu besorgen hat; oder man bewirkt die Haarlockerung durch den Schwitzvorgang und bringt die Haut nach der Enthaarung in einen geeigneten Äscher. Diese Trennung von Oberhautwirkung und Coriumwirkung hat den Vorteil, daß man die Arbeitsbedingungen den Einzelzwecken besser anpassen kann. Außerdem kann man hierbei mehr Rücksicht auf die Haare nehmen, die bei zahlreichen Haarlockerungsmethoden stark angegriffen werden, deren Schonung aber in vielen Fällen sehr erwünscht ist.

### Das Äschern.

Je nach der Art des Haarlockerungsmittels kann man die folgenden Äschermethoden unterscheiden:

1. Kalkäscher und andere Hydroxylionenäscher, bestehend aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder Mischungen dieser Basen ein- und zweiwertiger Metalle.

2. Sulfidäscher, bestehend aus  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  oder Sulfiden bzw. Polysulfiden der unter 1. angegebenen ein- und zweiwertigen Metalle. Zu den Sulfidäschern zählt man auch die aus Sulfiden und Hydroxyden der genannten Metalle bestehenden Gemische.

3. Säureäscher, bestehend aus schwefliger Säure, Essigsäure und anderen Säuren, die zu diesem Zwecke vorgeschlagen wurden. Praktische Bedeutung haben die Säureäscher bisher nicht erlangt.

4. Reduktionsäscher. Die haarlockernde Wirkung von Zinnchlorür und die Ansicht, daß eine haarlockernde Wirkung durch reduktiven Cystinabbau eingeleitet wird, berechtigt zur Aufnahme dieser Äschergruppe in die hier gegebene Übersicht. Praktische Bedeutung haben die Reduktionsäscher noch nicht erlangt.

5. Fermentäscher. Hierzu gehören sowohl die auf Fäulnisfermenten wie die durch proteolytische Fermente tierischen und pflanzlichen Ursprungs hervorgerufenen Äscherwirkungen, welch' letzteren voraussichtlich eine wachsende praktische Bedeutung bevorsteht.

Der Kalkäscher ist von allen Äschern — und im besonderen von den Hydroxylionenäschern — als der technisch wichtigste und auch aus historischen Gründen an erster Stelle zu nennen. Denn bis zum zweiten Drittel des vorigen Jahrhunderts hat man fast ausschließlich mit Kalk gearbeitet, wenn man von den Anschärfungsmitteln Pottasche (Asche, daher wahrscheinlich der Name Äschern) und rotem Arsenik absieht. Einige Eigenschaften des Kalks sollen deshalb hier besprochen werden.

#### Eigenschaften und Verhalten eines Äscher-Kalkes.

Von einem guten Kalk für Gerbereizwecke ist zu verlangen, daß er sich leicht und möglichst vollständig löschen läßt, daß vor allem keine ungelöschten Teile zurückbleiben, die sich langsam nachlöschen; ferner, daß die Alkalität der gesättigten Lösung nicht wesentlich höher ist als bei reinem Calciumhydroxyd. Die Güte des Ätzkalks hängt ab von der Reinheit des Kalksteins, aus dem er durch Brennen gewonnen wird und von der Brenntemperatur. Reiner Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) liefert guten (fetten) Kalk. Kalksteine mit beträchtlichen Gehalten an Magnesiumkarbonat und Silikaten liefern schlechten (mageren) Kalk. Magnesiumoxydreiche Ätzkalksorten sind nicht porös, sondern dicht, sie löschen sich nur langsam und unvollständig und geben viel Schlamm. Bei Silikatgehalten kommt zu dem Nachteil der Schlammbildung noch die Gefahr der Einhüllung von Ätzkalkteilchen durch Silikatschmelze (beim Brennen). Ätzkalksorten mit über 40%  $\text{MgO}$  oder über 10%  $\text{SiO}_2$  sind nicht selten.

Die Brenntemperatur soll möglichst niedrig gehalten sein. Bei  $812^\circ\text{C}$  überwindet der Kohlendioxiddruck des nach der Gleichung  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  zerfallenden Calciumkarbonats den Atmosphärendruck. Läßt man einen Strom

von Abzugsgasen über den erhitzten Kalk streichen, so vermindert man den Partialdruck des Kohlendioxyds, reduziert  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  und erniedrigt dadurch die Brenntemperatur. Beim Brennen tritt Sinterung (Volumabnahme) ein; diese ist um so geringer, je reiner der Kalkstein und je niedriger die Brenntemperatur ist. Mit zunehmender Sinterung wird der Löschvorgang erschwert; stark gesinterter Kalk ist „totgebrannt“.

Bei idealem Brennen von reinem  $\text{CaCO}_3$  treten die  $\text{CO}_2$ -Gruppen aus dem Raumgitter des  $\text{CaCO}_3$ -Kristalls; das zurückbleibende Calciumoxyd bleibt in molekular aufgelockerter Form zurück. Durch Sinterung treten die  $\text{CaO}$ -Moleküle zu ultramikroskopischen Aggregaten (Primärteilchen) und weiterhin zu mikroskopischen Aggregaten (Sekundärteilchen) zusammen. Mit zunehmender Sinterung vermindert sich die Dispersität des Kalks und damit seine Oberflächenwirksamkeit und seine Lösbarkeit.

Von Wichtigkeit ist ferner der Löschvorgang und die Art seiner Durchführung.

Der Löschvorgang läßt sich in verschiedene Stufen zerlegen<sup>1)</sup>.

1. Bildung von  $\text{Ca(OH)}_2$  nach der Gleichung:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$   
+ 15175 cal.

Bei dieser Reaktion, die schon bei Berührung des Kalks mit Wasserdampf verläuft, bildet sich unter starker Wärmeentwicklung und unter Zerfall der kompakten  $\text{CaO}$ -Stücke in Pulver ein amorphes Calciumhydroxyd, das sich außer durch den amorphen Zustand auch durch seine Dichte (2,078) von dem in Hexaedern kristallisierenden  $\text{Ca(OH)}_2$  (aus Kalkwasser bei gewöhnlicher Temperatur erhalten;  $d = 2,239$ ) unterscheidet.

2. Bildung von Hydraten des Calciumhydroxyds.

Bekannt und untersucht ist das Hydrat  $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^2)$ ; seine Bildung erfolgt unter Wärmeentwicklung, woraus sich die abnehmende Löslichkeit bei steigender Temperatur erklärt.

3. Bildung von Kalkbrei, Kalkmilch und Kalkwasser.

Kalkbrei und Kalkmilch sind Gemische von festem, gelöschtem Kalk mit Kalkwasser (d. i. gesättigter Kalklösung). Wenn das spez. Gewicht dieses Gemisches größer ist als 1,3, so spricht man von Kalkbrei, andernfalls von Kalkmilch. Der Steifheitsgrad eines Kalkbreis wird vergleichend gemessen, indem man einen 2 kg schweren Piston einsinken läßt und die Eintauchtiefe beobachtet.

Die Durchführung des Löschvorganges erfolgt in verschiedener Weise. Empfehlenswert ist folgende Arbeitsweise: Man begießt den gebrannten Kalk aus einer Gießkanne mit der  $\frac{3}{4}$ -fachen Menge seines Gewichtes Wasser, wartet ab, bis der Löschvorgang zum Zerfallen in Pulver geführt hat, was bei verschiedenen Kalksorten verschieden lange Zeit beansprucht (meist einige Stunden) und verdünnt dann unter gutem Durchrühren bis zur gewünschten Konsistenz. In dieser Form ist der gelöschte Kalk in Gruben aufzubewahren (wobei noch ungelöscht gebliebene Teilchen nachgelöscht werden) und zum Gebrauch entsprechend weiter zu verdünnen. Nach Absitzenlassen von Verunreinigungen wird die so gewonnene Kalkmilch ihrem Verwendungszwecke zugeführt. Es ist nicht ratsam, das Löschen des Kalks in der Äschergrube selbst vorzunehmen.

<sup>1)</sup> Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 159 (1919).

<sup>2)</sup> Kanz, Chem. Ztg. (1898) 38; Herzfeld, Zeitschr. f. d. Deutsche Zuckerindustrie **47**, 817 (1897).

Weniger empfehlenswert sind das „Trockenlöschen“ und das „Naßlöschen“. Beim Trockenlöschen taucht man größere Stücke gebrannten Kalks in Wasser, bis sie sich vollgesaugt haben (1—2 Minuten) und überläßt sie dann sich selbst. Es finden die oben beschriebenen Löschvorgänge unter starker Wärmeentwicklung statt. Bei dichtem, nicht porösem Ätzkalk kann die Wasseraufnahme ungenügend, der Löschvorgang unvollständig und die Erhitzung übermäßig sein; es können ungünstige Teilchenformen auftreten (grießartiger, körniger Kalk und Klumpenbildung). Nachträglicher Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Kalk wirkt nur langsam und unvollständig.

Beim Naßlöschen wirft man den Kalk in Gruben oder Tröge, die mit Wasser beschickt sind, so daß der Kalk vom Wasser völlig bedeckt ist, läßt darin den Kalk einige Tage liegen, rührt dann um und setzt eventuell noch Wasser zu. Dieses Verfahren ist für mageren Kalk ungeeignet, da ein anfänglicher Wasserüberschuß Temperatursteigerungen verhindert und dadurch den Löschvorgang hemmt.

Bei magerem Kalk empfiehlt sich die Verwendung von heißem Wasser zum Löschen; auch Zusätze von Stoffen, die den Löschvorgang beschleunigen (z. B.  $\text{CaCl}_2$ ) sind empfohlen worden.

Guter (fetter) Kalk soll schneeweiß und glitschig sein, keine Einzelteilchen fühlen lassen und die Unebenheiten der Fingerhaut ausfüllen. Magerer Kalk ist häufig graustichig und läßt kleine Körnchen von ungelöschten Anteilen oder Verunreinigungen (Sand) spüren.

Die Gefahr der Karbonisierung durch die Kohlensäure der Luft ist beim Aufbewahren von Kalkbrei nur gering. Denn die in der äußersten Schicht erfolgende Karbonisierung schützt das Innere des Kalkbreis<sup>1)</sup>.

Kalkmilch bildet eine Suspension ungelöster  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Teilchen in Kalkwasser. Eine solche Suspension ist mit einer konzentrierten Lösung einer schwachen Base insofern vergleichbar, als in beiden Fällen die Lösung nur eine mäßige Hydroxylionenkonzentration aufweist und in beiden Fällen bei Verbrauch von Hydroxylionen neue Hydroxylionen gebildet werden. Bei der Kalkemulsion wird dies durch die suspendierten, nun in Lösung gehenden Kalkteilchen, bei der Lösung einer schwachen Base durch Ionisierung der ungespaltenen Anteile bewirkt. Die suspendierten Kalkteilchen bilden ebenso wie die ungespaltenen Moleküle einer schwachen Base das Reservoir, aus dem die Hydroxylionenkonzentration der Lösung konstant erhalten wird. Vorausgesetzt ist hierbei, daß ein Absetzen der suspendierten Kalkteilchen vermieden wird. Dies kann durch Bewegung (häufiges Umrühren in den Äschergeschirren, Bewegen im Faß oder Haspel usw.) geschehen; aber auch andere Einflüsse sind vorhanden, welche die Absatzgeschwindigkeit bzw. die Schwebefähigkeit der suspendierten Kalkteilchen betreffen. Hierzu gehören die Teilchengröße der suspendierten Anteile und der Zusatz gewisser Stoffe.

Die Größe der suspendierten Teilchen hängt von der Herkunft und Herstellungsart der Kalkmilch ab. Der Einfluß von Zusätzen kann die Schwebefähigkeit begünstigen oder das Absetzen beschleunigen. Im letzteren Falle tritt zuerst Flockenbildung (Trübung), dann rasches Absitzen ein; Kochsalz, Natron-

<sup>1)</sup> Whetzel, Coll. 1918, 24.

lauge ( $n/2$  und  $n/1$ ) sowie Natriumacetat ( $n/100$ ) wirken in diesem Sinne<sup>1</sup>). Begünstigend auf die Schwebefähigkeit wirken Calciumnitrat, Calciumchlorid ( $n/64$ ), Ammoniak u. a. Stoffe, ganz besonders aber Abbauprodukte der Hautproteine, wie sich solche in alten Äschern ansammeln.

N. Busvold<sup>2</sup>) hat den Einfluß von Calciumnitrat auf die Schwebefähigkeit von Kalkmilchteilchen näher untersucht und gefunden, daß diese Wirkung bei einem Verhältnis  $2 \text{ CaO} : 1 \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$  ein Maximum aufweist. Dies deutet darauf, daß primär sich ein Doppelsalz der gegebenen Zusammensetzung bildet, das dann wieder durch Wasser in seine Komponenten zerfällt und dabei ein feinkörniges Calciumhydroxyd abscheidet. In der Tat gelang es Busvold, beim Löschen von Kalk mit konzentrierter Calciumnitratlösung weiße Nadeln zu erhalten, die die Zusammensetzung  $2 \text{ Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  hatten und sich bei Wasserzusatz sofort trübten.

MgO-reiche Äscher weisen höhere Schwebefähigkeit der suspendierten Teilchen auf; dies ist aber nicht durch den Kalk, sondern durch die Magnesia verursacht<sup>3</sup>).

Daß in alten Äschern die suspendierten Kalkteilchen viel länger schwebend bleiben als in frischen Äschern, in denen sie sich recht rasch absetzen, beruht auf der Schutzkolloidwirkung der aus der Haut (hauptsächlich aus der Schleimschicht der Oberhaut) in Lösung gegangenen Proteine. Solche Schutzwirkungen auf Suspensionen sind in zahlreichen anderen Fällen bekannt. Für die Wirkung alter Äscher sind diese Schutzwirkungen von Einfluß. Die Eigenschaft dieser Äscher, verfallenmachend und proteinlösend zu wirken, beruht auf Bakterienkolonien, die sich an suspendiert bleibenden Hautsubstanzteilchen entwickeln. Durch Zusatz von frischem Kalkbrei („Zubessern des Äschers“) werden diese Bakterienkolonien zusammen mit den sedimentierenden Kalkteilchen zu Boden gerissen und dadurch der Äscher „aufgefrischt“. Je reicher nun der Äscher an Schutzkolloiden ist, die das Sedimentieren hemmen, desto größer müssen die Kalkteilchen sein, um diese hemmende Wirkung zu überwinden, desto weniger Teilchen des zugesetzten polydispersen Kalkbreis werden also für die Auffrischung des Äschers in Betracht kommen, und desto häufiger wird man den Äscher zubessern müssen. Das häufige Zusetzen von frischem Kalkbrei zu einer Äscherbrühe, die ohnedies mit Kalk gesättigt ist und bereits einen beträchtlichen Bodensatz von ungelöstem Kalk zeigt, hat also eine Berechtigung. Der am Boden angesammelte Schlamm enthält die beim Sedimentieren mitgerissenen Bakterienkolonien und kann für Felle, die zu Boden gefallen sind, gefährlich werden.

Der Kalkgehalt einer Kalkmilch ist durch Spindeln zu ermitteln<sup>4</sup>).

Der wirksame Bestandteil der Kalkmilch ist das Kalkwasser. Infolge der geringen Löslichkeit von Calciumhydroxyd in Wasser bildet gesättigtes Kalkwasser nur eine verdünnte (ca.  $n/21$ ) Lösung. Diese geringe Löslichkeit macht die Verwendung von Kalkmilch, selbst bei stark überschüssigen Zusätzen von Kalkbrei, ungefährlich. Wie aus Tab. 34 ersichtlich, nimmt die Löslichkeit von Kalk mit zunehmender Temperatur ab.

<sup>1</sup>) Kohlschütter und Walther, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 159 (1919)

<sup>2</sup>) Zeitschr. f. anorg. Chem. **98**, 202 (1916).

<sup>3</sup>) G. D. McLaughlin und E. R. Theis, J.A.L.C.A. **20**, 246 (1925); siehe auch Coll. 1925, 431.

<sup>4</sup>) Siehe Anhang S. 571.

Tabelle 34.

Temperatur °C	1 l Wasser löst g CaO	Temperatur °C	1 l Wasser löst g CaO	Temperatur °C	1 l Wasser löst g CaO
5	1,35	25	1,254	50	0,981
15	1,32	30	1,219	70	0,740
20	1,293	40	1,119	100	0,597

Zusatz von Zucker, Gelatine u. a. Stoffen erhöht die Löslichkeit des Kalks. Hierauf beruht die Verwendung zuckerhaltiger Entkalkungsmittel (s. S. 284). Tabelle 35 zeigt, daß mit zunehmendem Zuckergehalt der Kalkgehalt der gesättigten Lösung wächst, daß aber, auf 100 g Zucker gerechnet, der Kalkgehalt in konzentrierteren Zuckerlösungen geringer ist als in verdünnteren<sup>1)</sup>.

Tabelle 35.

g Zucker in 100 ccm Lösung	g CaO in 100 ccm Lösung	g CaO pro 100 g Zucker	g Zucker in 100 ccm Lösung	g CaO in 100 ccm Lösung	g CaO pro 100 g Zucker
0,625	0,447	71,6	4,168	1,259	30,2
0,964	0,515	53,4	6,12	1,476	27,4
2,084	0,750	36,0	8,2	2,239	27,3

Eine 2%ige Zuckerlösung löst etwa sechsmal so viel Kalk wie Wasser.

Etwas löslichkeitserhöhend wirken auch Zusätze von Kochsalz<sup>2)</sup> und von Chlorcalcium. Chlorcalcium hat bis zu einer Konzentration von  $n/2$  keinen nennenswerten Einfluß; stärkere Lösungen erhöhen die Löslichkeit des Kalkes, wie Tabelle 36 zeigt:

Tabelle 36.

Normalität der $\text{CaCl}_2$ -Lösung:	0,0	0,455	0,91	1,36	2,27
g CaO/l:	1,374	1,370	1,661	1,993	1,661

Nach dem Massenwirkungsgesetz sollte man eine Löslichkeitserniedrigung durch Calciumchlorid erwarten. Die entgegengesetzte Wirkung deutet auf die Bildung von Molekülverbindungen. Zahorsky<sup>2)</sup> nimmt die Verbindung  $3 \text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2$  an.

Natronlauge verringert, wie vorauszusehen, die Löslichkeit von Kalk. Diese Wirkung ist aber stärker, als nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten wäre<sup>3)</sup> (s. Tabelle 37).

Tabelle 37.

Normalität der NaOH-Lösung:	0,01	0,125	0,2	0,5
g CaO/l:	0,94	0,18	0,11	0,02

Man wird also in einem Kalkäscher, der mit Soda angeschärft wurde, nur wenig Kalk und hauptsächlich Natronlauge zu erwarten haben.

<sup>1)</sup> J. Weisberg, Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 773 (1899). Chem. Centr. 1899, II, 641.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 34 (1893).

<sup>3)</sup> A. d'Anselme, Bull. soc. chim. (3) **29**, 936 (1903).



Starke Kaustizitätserhöhung wird durch solche Zusätze bewirkt, die unlösliche bzw. wenig lösliche, oder undissoziierte bzw. wenig dissoziierte Calciumverbindungen bilden. In geringem Maße können Verunreinigungen des gebrannten Kalkes in dieser Weise kaustizitätserhöhend wirken; dies ist bei manchen natürlichen, „scharfen“ Kalksorten der Fall; im Gegensatz hierzu spricht man bei reinen Kalksorten von mildem Kalk.

Im allgemeinen kann man bei Verwendung eines reinen, nicht angeschärften Kalkäschers mit einer bestimmten, mäßigen Alkalität rechnen. Die Ungefährlichkeit überschüssiger Kalkzusätze und die Billigkeit dieses Äschermittels sind Vorzüge, die das Beibehalten des Kalkes als Haarlockerungsmittel wahrscheinlich auf lange Zeit hinaus sichern.

Ganz unwirksam sind aber die suspendierten Kalkteilchen nicht, denn die besonders kleinteiligen Anteile dringen in die Poren der Haut ein und verursachen eine größere Kalkaufnahme durch die Haut als bei Verwendung von Kalkwasser zu erwarten wäre. Dies gilt besonders bei kräftiger Bewegung, wie z. B. im Äscherfaß, wobei nicht unbeträchtliche Mengen ungelösten Kalkes in die Haut eingewalkt werden können<sup>1)</sup>.

#### Wirksamkeit des Kalkäschers.

Daß die haarlockernde Wirkung des Kalkes den in Lösung befindlichen Hydroxylionen — und nicht den Calciumionen — zuzuschreiben ist, erscheint a priori selbstverständlich. Und doch sind die Calciumionen nicht ohne Einfluß auf diese Wirkung; denn äquimolare Lösungen von Hydroxyden anderer ein- oder zweiwertiger Metalle stimmen in ihrer Wirkung nicht mit der von Kalkwasser überein. Es läßt sich diesbezüglich die Reihe  $\text{KOH} < \text{NaOH} < \text{Ba}(\text{OH})_2 < \text{Ca}(\text{OH})_2$  als Ausdruck der Erfahrung aufstellen, wonach Kalkwasser besser haarlockernd wirkt als Barytwasser und dieses besser als Natronlauge oder Kalilauge. Da die prallmachende Wirkung in umgekehrter Reihenfolge zunimmt, so liegt es nahe, die abnehmende Haarlockerung mit der zunehmenden Prallmachung in Beziehung zu bringen; es wäre auch schwer einzusehen, warum die Hydrolyse der Schleimschichtproteine durch Kalilauge und Natronlauge weniger rasch oder weniger weitgehend erfolgen sollte als durch Kalkwasser.

In erster Linie ist natürlich die Hydroxylionenkonzentration maßgebend für das Maß der Äscherwirkung. Für reine Kalkäsker ergibt sich daraus die Folgerung, die Lösung stets an Kalk gesättigt zu halten; es ist dies auch wegen der sterilisierenden Wirkung der Hydroxylionen wichtig, worauf noch später zurückzukommen sein wird.

Für Natronlauge- und Kalilaugeäsker kann gesagt werden, daß nur  $> 0,2$  n-Lösungen ausgesprochenes Haarlockerungsvermögen aufweisen.  $< 0,1$  n-Lösungen wirken technisch ungenügend.

<sup>1)</sup> Die Ansicht von Armand Séguin, daß nur die ungelösten Kalkteilchen von der Haut unauswaschbar aufgenommen werden und daß man deshalb mit Kalkwasser und nicht mit Kalkmilch äschern solle, wurde von S. F. Hermbstädt [Chemisch-technologische Grundsätze der gesamten Ledergerberei, 1. Teil, (Berlin 1805), 196] als irrtümlich erkannt. Hermbstädt behandelte Haut mit Kalkwasser und brachte sie nach gründlichem Waschen in Essigsäure. Durch Fällern mit „mildem Ammonium“ (Ammonkarbonat) wies er dann das in Lösung gegangene Calciumazetat nach.

Die Wirkung von Ammoniak als Haarlockerungsmittel erfordert gesonderte Besprechung. Ein Vergleich äquimolarer Lösungen erscheint nicht berechtigt, da Ammoniak als schwache Base nur zum geringen Anteil dissoziiert ist; man müßte Lösungen gleichen  $p_H$ -Wertes vergleichen. Andererseits zeigt aber die Erfahrung, daß Ammoniaklösungen verschiedener Konzentration sich bezüglich Haarlockerung nicht wesentlich von einander unterscheiden. Ein weiterer Unterschied zwischen Ammoniak und den anderen Äscherstoffen zeigt sich darin, daß Ammoniak kein Prallwerden, sondern ein Weichbleiben der Häute bewirkt. Dazu kommt, daß man mit Ammoniak sehr unregelmäßige Versuchsergebnisse erzielt, so daß man häufig geneigt ist, das Ammoniak als das wirksamste Haarlockerungsmittel der Hydroxylionenäsker anzusehen, während man in anderen Fällen ein vollständiges Versagen des Ammoniaks feststellen muß<sup>1)</sup>. Es scheint dies davon abzuhängen, ob die zu behandelnde Haut vollständig frisch ist oder ob sie sich in einem — äußerlich noch nicht notwendig erkennbaren — Zustande der beginnenden Fäulnis befindet. Im letzteren Falle, sowie bei enzymatischer Vorbehandlung sonstiger Art, wirkt Ammoniak offenbar günstig bezüglich Haarlockerung. Die Gegenwart von Elektrolyten (Salze, Kalk) ist von hemmendem Einfluß auf die haarlockernde Wirkung des Ammoniaks. Calciumchlorid und Zinkchlorid zeigen diesen Einfluß sehr deutlich, Kochsalz in geringerem Maße. Aber auch Gegenwart von Kalk wirkt ausgesprochen hemmend. Es ist deshalb nicht richtig, die gute haarlockernde Wirkung alter, ammoniakhaltiger Äscher auf das vorhandene Ammoniak zurückzuführen. Der Versuch bestätigt, daß der Ammoniakgehalt alter Äscher für die Haarlockerung nicht maßgebend ist, denn nach Entfernung des Ammoniaks (durch längeres Durchleiten kohlenstoffreier Luft) bleibt die haarlockernde Wirkung des alten Äschers erhalten. Sie beruht nämlich auf der hydrolysierenden Wirkung der Äscherbakterien auf die Schleimschichtproteine. Das Ammoniak ist ein Produkt dieser Hydrolyse, aber nicht Ursache der Haarlockerung. Auch Mc Laughlin bestätigt, daß ein mäßiger Ammoniakgehalt die haarlockernde Wirkung von Kalkmilch nicht merklich beeinflußt. Mc Laughlin ist der Ansicht, daß Ammoniak eher das Corium als die Epidermis angreift.

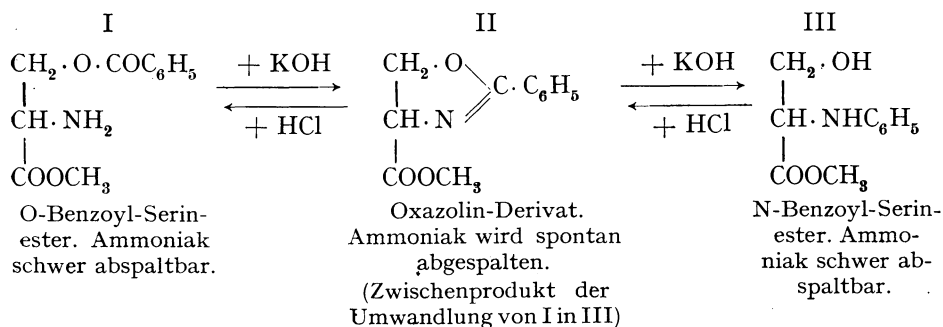
Eine andere Beobachtung, welche den Einfluß der Vorbehandlung der Häute auf die haarlockernde Wirkung von Ammoniak betrifft, wird von J. A. Wilson<sup>2)</sup> mitgeteilt. Eine mit  $n/1$  Essigsäure eine Stunde vorbehandelte Kalbfellhälfte wurde nach dem Waschen und Neutralisieren mit Ammoniak mehrere Stunden in eine  $2n$ -Ammoniaklösung gebracht, ohne daß sich deutliche Haarlockerung einstellte. Die andere Kalbfellhälfte erhielt keine Vorbehandlung mit Essigsäure und ergab mit  $2n$ -Ammoniak Haarlockerung. Es hat den Anschein, als ob durch die Vorbehandlung mit Essigsäure die für die Haarlockerung maßgebenden Hautproteine eine irreversible Veränderung erfahren hätten, so daß dann Ammoniak nicht mehr hydrolysierend auf diese Hautproteine einwirkt. Genaueres über den Chemismus dieser Vorgänge ist nicht bekannt.

<sup>1)</sup> Erfahrungen solcher Art wurden in Deutschland während der Kriegszeit gesammelt.

<sup>2)</sup> J. A. Wilson, Lederfabrikation, 1. Aufl. Deutsche Bearbeitung von H. Loewe. (Leipzig 1925) S. 190.

Im folgenden seien einige Verfahren erwähnt, bei welchen Ammoniak zu Haarlockerungszwecken verwendet wird. Zur Vorbehandlung vor der eigentlichen Enthaarung wird neben anderen Stickstoffbasen Ammoniak (10 l NH<sub>3</sub> 25 %ig pro 1 cbm Wasser) von M. Bergmann und F. Stather<sup>1)</sup> empfohlen. Eine Kombination von Ammoniak- und Trypsineinwirkung bildet den Gegenstand eines Patentes von O. Röhm<sup>2)</sup>. Danach werden Häute und Felle erst mit einem Gemisch von Alkalisalzen und Säure (z. B. auf 100 kg gesalzene Kalbfelle 20 kg Kochsalz und 1 kg Milchsäure) behandelt, dann wird zur neutralisierten Lösung Trypsin zugesetzt, worauf die gespülten Felle mit Ammoniak (4%ige Lösung) nachbehandelt werden. Reine Ammoniakenthaarung wird durch ein Verfahren<sup>3)</sup> geschützt, nach welchem die Felle in geschlossenen Kammern aufgehängt und der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak (ev. unter Druck, bei Gegenwart von Wasserdampf und bei Temperaturen bis zu 45<sup>0</sup> C) drei bis sechs Stunden ausgesetzt werden. Bezüglich der Haarlockerung mit Ammoniak sei noch erwähnt, daß nach Versuchen von R. O. Page<sup>4)</sup> Blößen, die mit Ammoniak enthaart wurden, bei der pflanzlichen Gerbung Leder mit mehr gebundenem Gerbstoff liefern als Blößen, die mit Kalk geäschert waren. Über den Einfluß der Ammoniakäscherung auf die Chromaufnahme liegen keine Versuche vor.

Die Bildung von NH<sub>3</sub> in alten Äschern wird wohl größtenteils auf bakterielle Desaminierung von hydrolytischen Abbauprodukten der Schleimschichtproteine (Aminosäuren) zurückzuführen sein. In einem, wahrscheinlich geringeren Ausmaße könnte Ammoniakbildung auch dadurch zustande kommen, daß am N oder O acylierte Oxyaminosäuren in Oxazolinderivate umgewandelt werden, welche letztere leicht Ammoniak abzuspalten vermögen. Vorgänge dieser Art, für welche M. Bergmann und Mitarbeiter<sup>5)</sup> Modelle (Methylester des Benzoylserins und anderer Acylderivate von Oxyaminosäuren) untersucht haben, lassen sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen:



Es handelt sich hier um NH<sub>3</sub>-Abspaltung aus Derivaten von Oxyaminosäuren (Serin, Aminoxybuttersäure, Oxyprolin), die als Abbauprodukte von

<sup>1)</sup> D.R.P. 482418; Coll. 1929, 659.

<sup>2)</sup> D.R.P. 416407; Coll. 1925, 485.

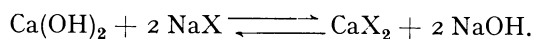
<sup>3)</sup> Patentfellenthaarungs-G. m. b. H. D.R.P. 371029 und 371030; Coll. 1923, 63.

<sup>4)</sup> J.A.L.C.A. **23**, 495 (1928).

<sup>5)</sup> M. Bergmann und A. Miekeley, Coll. 1925, 225; M. Bergmann, A. Miekeley, F. Weinmann und E. Kann, Coll. 1925, 362.

Proteinen in alten Äschern anwesend sein können und deren Umwandlung in die heterozyklische Form wohl zu chemischer  $\text{NH}_3$ -Abspaltung führen kann.

Aus dem obigen Beispiel (S. 230), wonach ein mäßiger Ammoniakgehalt die haarlockernde Wirkung eines Kalkäschers nicht erhöht, geht hervor, daß zwei Äscherstoffe sich in ihrer Wirkung nicht zu addieren brauchen. Dies gilt nicht nur für Kalk und Ammoniak, sondern auch für Kalk und Natronlauge (oder Kalilauge). Hier handelt es sich darum, daß durch Laugenzusatz die Löslichkeit des Kalkes stark (und zwar stärker, als nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten wäre) zurückgedrängt wird. In allen Fällen, in denen ein Kalkäscher durch solche Stoffe angeschärft wird, die eine Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration bewirken, verliert der Äscher die Eigenschaften des Kalkäschers und wird mehr und mehr ein Laugenäscher. Dies ist z. B. der Fall, wenn man mit Soda, Potasche, Glaubersalz, Thiosulfat oder anderen Na- bzw. K-Salzen anschärft, die unlösliche (wenig lösliche) oder undissoziierte (wenig dissoziierte) Calciumsalze liefern:



Ist das entstehende Calciumsalz ( $\text{CaX}_2$ ) vollständig unlöslich ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ), so besteht Proportionalität zwischen Anschärfungsmittel und Kaustizität des Äschers (s. Kurve A in Abb. 62). Ist das entstehende Calciumsalz merklich löslich

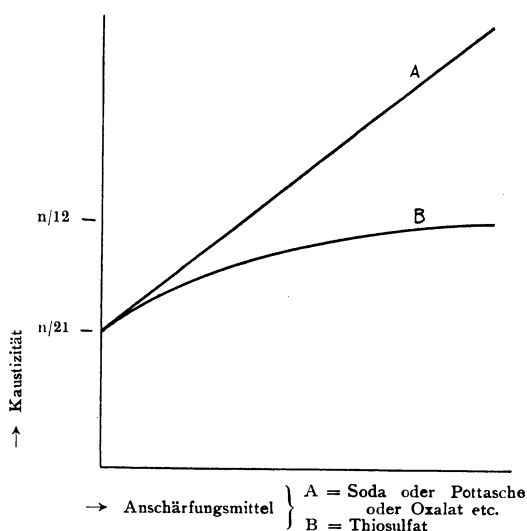


Abb. 62. Äscher-Anschärfungskurven.  
Erhöhung der Kaustizität von Kalkäschern durch Zusätze verschiedener Salze.

( $\text{CaSO}_4$ ) oder in geringem Maße ionisiert [ $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ], so erreicht man bei wachsenden Zusätzen des Anschärfungsmittels bald ein Maximum der Kaustizität. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, das nicht nur von der Löslichkeit bzw. Ionisierbarkeit des Calciumsalzes  $\text{CaX}_2$ , sondern auch von der evtl. Bildung von Doppelsalzen (z. B. zwischen  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) abhängt. Die Äscheranschärfung mit Thiosulfat hat den Vorteil, daß man unter Vermeidung unlöslicher (schlammbildender) Kalksalze eine Erhöhung der Kaustizität (Vermehrung des Schwellungs- und Prallmachungsvermögens) bewirkt, ohne die Gefahr einer übermäßigen Kau-

stizität befürchten zu müssen. Durch Thiosulfatzusatz z. B. läßt sich die Kaustizität eines Kalkäschers höchstens auf das 1,8fache steigern (s. Kurve B in Abb. 62).

Zu den reinen Hydroxylionenäschern gehört auch der wiederholt empfohlene Barytäscher<sup>1)</sup>. Als Vorteil des Barytäschers wird die größere Löslichkeit des

<sup>1)</sup> W. Rautenstrauch, D.R.P. 341276, Coll. 1921, 439; F. Clotofski, Coll. 1922, 347.

Baryumhydroxyds (bei 18° C gesättigte Lösungen sind ca. n/4) gegenüber Calciumhydroxyd (ca. n/21) angegeben. Damit hängt die stärkere bakterizide Wirkung, sowie das größere Prallmachungsvermögen zusammen, was für Unterleder rühmend hervorgehoben wird. Der höhere Preis und die Giftigkeit des Bariumhydroxyds sind als Nachteile anzuführen. Dauernd hat sich der Barytäscher nicht in die Lederindustrie einführen können.

Es wurde oft erwogen, ob die haarlockernde Wirkung eines Kalkäschers chemisch oder bakteriologisch zu erklären sei. Daß unter den Bedingungen der Praxis bakterielle Wirkungen bei nicht oder schwach angeschärften Kalkäschern mitspielen, darf mit Sicherheit behauptet werden. Wieweit dem Kalk selbst daneben ein Einfluß auf die Haarlockerung zukommt, mußte aber durch besondere Versuche entschieden werden. Solche wurden von v. Schroeder und Haenlein, sowie von Schlichte und von G. D. Mc Laughlin und Mitarbeitern angestellt.

J. v. Schroeder und Haenlein<sup>1)</sup> haben Hautstücke (mit I und II bezeichnet) in konzentriertem Kochsalz aufbewahrt und dann zu vergleichenden Versuchen benutzt, bei denen I mit 1 l sterilem Wasser, II mit 10 g Kalk in 1 l sterilisiertem Wasser behandelt wurden. Aus den in Tabelle 38 zusammengestellten Beobachtungen wurde der Schluß gezogen, daß der Kalk sterilisierend (auf die im Hautstück vorhandenen Bakterien) und gleichzeitig haarlockernd (durch chemische Einwirkung auf die Schleimschichtproteine) gewirkt hat.

Tabelle 38.

	I Hautstück + 1 l Wasser	II Hautstück + 10 g Kalk + 1 l Wasser
nach 5 Tagen:	Hautstück weich keine Haarlockerung kein Fäulnisgeruch beträchtliche Bakterienentwicklung (aus der unvollständig sterilisierten Haut)	Hautstück prall Haarlockerung (das Hautstück war leicht enthaarbar) nahezu bakterienfrei
nach 11 Tagen:	Hautstück weich keine Haarlockerung etwas Fäulnisgeruch reichliche Bakterienentwicklung	Hautstück prall sehr leicht enthaarbar kein Fäulnisgeruch nahezu bakterienfrei

Zu dem gleichen Ergebnis gelangte Schlichte<sup>2)</sup>, der Hautstücke mit Sublimat (1:5000) und Ameisensäure (0,5 %ig) vorbehandelte und dann in sterilisierte Kalkmilch brachte. Es trat Haarlockerung ein, und die Äscherbrühe erwies sich noch nach Monaten bakterienfrei.

G. D. Mc Laughlin, G. E. Rockwell und J. H. Blank<sup>3)</sup> machten Äscherversuche bei Gegenwart von Chloroform, ferner bei niederen Temperaturen

<sup>1)</sup> J. von Schröder, Gerbereichemie (Berlin 1898), S. 646.

<sup>2)</sup> J.A.L.C.A. **10**, 526 und 585 (1915).

<sup>3)</sup> J.A.L.C.A. **22**, 329 (1927).

(5° C) und auch mit Haut, die durch sechswöchige Vorbehandlung mit Toluol desinfiziert war. In allen drei Fällen wurde mit sterilen Kalkäschern Haarlockerung bewirkt. Die starke Verzögerung der Haarlockerung durch Chloroformzusatz wird durch eine Reaktion des Chloroforms mit der Haut- bzw. Haarsubstanz erklärt. Gewöhnlich wird diese Verzögerung, die praktisch zuweilen als Verhinderung erscheint, durch die bakterizide Wirkung des Chloroforms erklärt und als Argument für die Ansicht angeführt, daß dem Kalk selbst kein wesentlicher Anteil an der Haarlockerung des Äschers zukommt. Die genannten Autoren haben selbst gezeigt, daß Kalkwasser zwar auf nicht sporenbildende Bakterien tödend wirkt (auf sporenbildende hingegen nicht), daß aber diese Wirkung eine Benetzung der Bakterien durch das Kalkwasser voraussetzt. Die im Inneren der Haut vorhandenen Bakterien, die von der Haut aus der Weiche mitgeschleppt wurden, werden durch Kalkwasser wahrscheinlich ebensowenig getötet, wie dies bei einer Staphylokokkenkultur der Fall war, die in das Innere einer Agarplatte hineingeimpft wurde und trotz Überschichtung der Agarplatte mit Alkali sich gut entwickelte.

Für ausschlaggebende Bakterienwirkung und gegen eine nennenswerte Mitwirkung des Kalkes beim Äschervorgang spricht die Beobachtung, daß das Pullman-Payne'sche Haarlockerungsverfahren nur bei solchen Häuten erfolgreich ist, die eine faule Weiche durchgemacht haben. Bei diesem Verfahren werden die Häute erst 48 Stunden in 2%ige Natronlauge und dann 48 Stunden in 2%ige Chlorcalciumlösung gebracht. Frische Häute aus frischen Weichen erfahren bei dieser Behandlung keine Haarlockerung, so daß das im zweiten Bade gebildete Calciumhydroxyd zur Haarlockerung nicht ausreicht. Auch H. R. Procter<sup>1)</sup> kam zu diesem Ergebnis auf Grund von Versuchen, bei denen ein frisches, sterilisiertes Kalbfell nach zehntägiger Behandlung mit sterilisierter Kalkmilch keine Haarlockerung zeigte, bei dem aber Haarlockerung alsbald eintrat, nachdem eine Bakterienkultur eingeimpft wurde.

J. T. Wood<sup>2)</sup> hat darauf hingewiesen, daß dem Calciumsulfid, das sich bei der Einwirkung von Kalk auf die Keratine des Haares bildet, eine Rolle bei der haarlockernden Wirkung von Kalkmilch zuzuschreiben ist. McLaughlin<sup>3)</sup> machte dagegen geltend, daß es für die Haarlockerung mit Kalkmilch gleichgültig ist, ob mit viel oder wenig Äscherflüssigkeit pro 1 g Haut gearbeitet wird (durch Verdünnung sollte die Sulfidwirkung verringert werden) und ob man durch einen kontinuierlichen Strom von Äscherflüssigkeit das gebildete Calciumsulfid stetig entfernt.

Wie man sieht, gehen die Meinungen darüber, ob reine Kalkäsker durch chemische oder bakterielle Einwirkung Haarlockerung verursachen, weit auseinander. Wenn man aber bedenkt, daß starke (n/1) Natronlauge ausgesprochen haarlockernd und keratinerstörend wirkt und daß bei der Alkalität solcher Lösungen ( $p_H = 14$ ) an Bakterientätigkeit nicht zu denken ist, und wenn man

<sup>1)</sup> Principles, 2. Aufl., 181.

<sup>2)</sup> J. T. Wood und D. J. Law, Journ. Soc. Chem. Ind. (1916) 585; siehe auch Coll. 1917, 327. Die gleiche Ansicht hat auch H. G. Bennett ausgesprochen [J.A.L.C.A. **10**, 569 (1915)].

<sup>3)</sup> G. D. McLaughlin, J. I. Highberger und E. K. Moore, J.A.L.C.A. **22**, 345 (1927).

weiter erwägt, daß mit verringerter Alkalität die zur Haarlockerung führende Hydrolyse der Schleimschicht wohl abnehmen aber nicht plötzlich aufhören wird, so darf man mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß gesättigtes Kalkwasser ( $p_H = 12,5$ ) auch eine — wenn auch nur langsam fortschreitende — Hydrolyse auf die Schleimschichtproteine ausüben wird, daß aber diese Wirkung in alten Äschern von mäßiger Alkalität stark gegenüber der Bakterienwirkung zurücktreten kann. Erst bei Überschreitung einer gewissen Alkalitätsgrenze wird die Äscherwirkung eine rein chemische sein. Man wird die Alkalität dabei nicht allein nach dem  $p_H$ -Werte der Außenflüssigkeit bewerten dürfen, sondern auch beachten müssen, daß die Haut selbst puffernd wirkt und daß die in der Haut vorhandenen Bakterien sich — abgesehen von dem Schutze gegen Benetzung, den das Innere der Haut bietet und auf den Mc Laughlin aufmerksam gemacht hat — auch in einem viel weniger alkalischen Medium befinden, als es die Außenflüssigkeit darbietet. Außerdem gibt es Bakterien, die durch die Alkalität des Kalkäschers nicht getötet werden, sondern sich allmählich daran anpassen, besonders wenn durch eine Anreicherung an gelösten Hautproteinen ein günstiger Nährboden geschaffen wurde.

Auf die meisten der aus der Weiche mitgebrachten Bakterien der Haut wirkt aber gesättigtes Kalkwasser hemmend ein. Diese Wirkung ist nach Ansicht von Mc Laughlin (l. c.) nicht nur auf die Hydroxylionenkonzentration, sondern auch auf den Abschluß von Kohlendioxyd zurückzuführen, das für die Lebenstätigkeit der Bakterien nötig ist.

Die Wirkungsweise eines Kalkäschers bezüglich Haarlockerung läßt sich leicht erkennen, wenn man Hautstücke mit Kalkwasser bis zur beginnenden Haarlockerung behandelt und die Äscherflüssigkeit vor und nach dem Versuch mit Salzsäure titriert. Wenn man die Titrationsen mit Phenolphthalein und mit Methylorange ausführt, so findet man im frischen Kalkwasser gleichen Salzsäureverbrauch, im gebrauchten Kalkwasser aber einen wesentlich höheren Salzsäureverbrauch bei Verwendung von Methylorange. Dies erklärt sich aus der Bildung von Calciumsalzen der Abbauprodukte von Schleimschichtproteinen; denn diese Calciumsalze sind gegen Phenolphthalein fast neutral (ganz schwach alkalisch); sie verbrauchen aber erhebliche Salzsäuremengen, um zerlegt zu werden, und erst ein weiterer Salzsäureüberschuß färbt Methylorange rot. Sei  $H_2N - R - COOH$  als Formel für die Abbauprodukte der Schleimschichtproteine gewählt, so werden die eben geschilderten Vorgänge bei der Titration mit Salzsäure durch folgende Gleichung veranschaulicht:

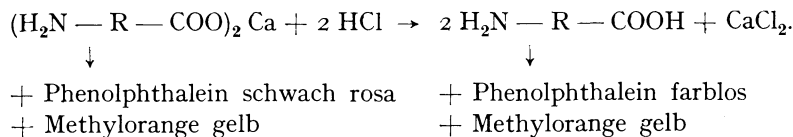


Tabelle 39 enthält die Ergebnisse eines Äscher Versuches<sup>1)</sup>, bei dem 22,35 g Haut mit 200 ccm gesättigtem Kalkwasser sechs Tage (d. h. bis zur Haarlockerung) behandelt wurden.

<sup>1)</sup> E. Stiasny, Der Gerber 1906, 229.

Tabelle 39.

	25 ccm Äscherbrühe ver- brauchten ccm n/10 HCl		25 ccm ent- hielteng CaO	g Ca: g OH	Indikator
	Phenolphthalein	Methylorange			
Vor dem Versuch:	12,3	12,3	0,0338	40:34	Phenolphthalein oder Methylorange
Nach dem Versuch:	4,2	6,3	0,0173	40:23 40:34	Phenolphthalein Methylorange

Die Differenz zwischen der Titration gegen Phenolphthalein und der gegen Methylorange gibt ein Maß für die Menge abgebauter Proteine. Ob es sich hierbei ausschließlich um Proteine der Schleimschicht handelt, oder ob auch Keratine der äußeren Oberhautschichten oder des Haares unter den gelösten Abbauprodukten anzutreffen sind, oder ob auch Coriumproteine, etwa das wertvolle Kollagen, angegriffen waren, läßt sich natürlich aus dem Analyseergebnis nicht erkennen. Der Hauptsache nach handelt es sich jedenfalls um Proteine der Schleimschicht, denn diese werden am leichtesten angegriffen. Ganz unberechtigt ist es, aus der Differenz der beiden Titrations auf die Menge gelösten Kollagens zu schließen, wie dies geschehen ist. Den gleichen Fehler macht man, wenn man aus der Menge der mit Essigsäure und Kochsalz erhaltenen Proteinfällung auf die Menge gelöster, wertvoller Hautsubstanz (d. h. Kollagen) schließt, wie dies ebenfalls vielfach üblich ist.

Eine diesbezügliche, vor dem Kriege in England verbreitet gewesene Methode bestand darin, daß man 50 ccm des klar filtrierten Äschers in einem 100 ccm-Meßzylinder mit Essigsäure neutralisierte (Phenolphthalein), dann einen Überschuß von 5—10 ccm Essigsäure (30 %ig) zugab und mit gesättigter Kochsalzlösung auf 100 ccm auffüllte. Die dabei sich abscheidende Fällung wurde eine Stunde absitzen gelassen und ihr Volumen gemessen. Dieses Volumen galt als Maß für „gelöste Hautsubstanz“, wobei man an gelöstes Kollagen dachte, während es sich doch vorwiegend um wertlose Protoplasmproteine der Schleimschicht handelte. F. C. Thompson und W. R. Atkin<sup>1)</sup> haben überdies nachgewiesen, daß nur die Zwischenprodukte des Keratinabbaus, nicht aber die des Kollagenabbaus in angesäuerter Lösung durch Kochsalz fällbar sind.

Eine Methode, um in einem gebrauchten Äscher zu erkennen, welcher Herkunft die gelösten Proteinabbauprodukte sind, gibt es nicht. Nicht einmal qualitativ, geschweige denn quantitativ läßt sich nachweisen, ob sich Kollagenabbauprodukte im Äscher befinden. Der aus anderen Quellen (Schleimschichtproteine, Keratine, Bindegewebszellen usw.) stammende Stickstoff hat aber für die Betriebskontrolle kein Interesse und es ist deshalb zwecklos, Gesamtstickstoffbestimmungen in gebrauchten Äschern vorzunehmen<sup>2)</sup>.

Die in alten Kalkäschern vorhandenen Calciumsalze von Proteinabbauprodukten wirken, sofern sie ionisiert sind, Löslichkeitsvermindernd auf den Kalk ein. Denn das Löslichkeitsprodukt des Calciumhydroxyds  $[Ca^{++}] \cdot [OH']^2 = L$  wird durch die vorhandenen Calciumionen in der Weise beeinflusst, daß  $[Ca^{++}]$  erhöht,  $[OH']$  erniedrigt wird. Dadurch erklärt sich die geringere Kaustizität alter Kalkächer im Vergleich zu frischen Äschern.

<sup>1)</sup> I.S.L.T.C. 1920, 15; Coll. 1921, 54.

<sup>2)</sup> Über die Analyse von Äscherbrühen und Äscherstoffen siehe Gerberei-chemisches Taschenbuch, 2. Aufl. (Dresden 1929).



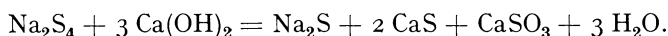
## Sulfidäscher.

Zur Herstellung von Sulfidäschern werden fast ausschließlich Schwefelnatrium und Schwefelcalcium verwendet; letzteres stellt man sich häufig durch die Einwirkung von rotem Arsenik auf Kalk dar (Arsenikäscher).

Schwefelnatrium kommt in kristallisiertem und in geschmolzenem Zustande in den Handel. Das kristallisierte Schwefelnatrium,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , ist etwas hygroskopisch; der Wassergehalt des technischen Produktes entspricht annähernd der Formel  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Gehalt beträgt ca. 30%, so daß man mit einem Mol.-Gew. von ca. 260 zu rechnen berechtigt ist. Als Verunreinigungen kommen die durch Oxydation und Karbonisierung entstehenden Produkte  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Polysulfide in Betracht. Letztere sind in eisenfreien Präparaten die Ursache der schwach gelblichbraunen Farbe des Handelsproduktes, dessen Reinheitsgrad in der Regel sehr befriedigend ist.

Das geschmolzene Schwefelnatrium enthält ca. 60%  $\text{Na}_2\text{S}$ . Sein Wassergehalt entspricht ungefähr der Formel  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , was einem Mol.-Gew. von 126 entsprechen würde. Der niedrige Wassergehalt (verringerte Transportkosten) und der relativ niedrigere Preis haben die Einführung des geschmolzenen oder „konzentrierten“ Schwefelnatriums begünstigt. Der Nachteil des schwierigen Zerkleinerns und Lösens dieses sehr harten Stoffes scheint bei einigen neueren Handelsprodukten<sup>1)</sup> überwunden zu sein.

Wenn man das Schwefelnatrium des Handels — wie dies zuweilen geschieht — dem Kalk während des Lösens zugibt oder mit etwas Kalkmilch kocht, so wird der sonst unwirksame Polysulfidschwefel größtenteils nutzbar gemacht, wie durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



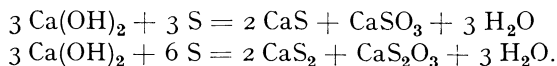
Neben Schwefelnatrium kommt neuerdings auch Natriumhydrosulfid,  $\text{NaSH}$ , (auch Natriumsulfhydrat genannt), in den Handel. Haarlockernde Wirkung besitzt dieser Stoff nur in Gegenwart von Kalk oder einem anderen Hydroxylionenäscher.

Während die Einführung von Schwefelnatrium in die Gerberei erst 1860 durch Wilhelm Eitner erfolgte, ist die haarlockernde Wirkung von Schwefelcalcium schon viel länger bekannt. Böttger berichtete 1838 der Naturforscherversammlung in Freiburg über ein Haarlockerungsmittel, das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch erhalten wird<sup>2)</sup>. Das Schwefelcalcium des Handels ist zumeist industrielles Nebenprodukt. Seine Bildung beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel, ferner beim Zusatz von Schwefelnatrium zu Kalkmilch, beim Mischen von Schwefelnatrium- mit Chlorcalciumlösungen, sowie besonders bei der Einwirkung von Arsensulfid auf gelöschten Kalk verdient eingehendere Besprechung.

Beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefelblumen entsteht Schwefelcalcium und als Nebenprodukt ein Gemisch von Polysulfiden, Calciumsulfid und Calciumthiosulfat. Dies läßt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

<sup>1)</sup> Nach D.R.P. 407073 wird ein 80—85%iges Produkt von guter Löslichkeit gewonnen, indem die 60%ige  $\text{Na}_2\text{S}$ -Schmelze auf einer Vakuumtrommel weiterkonzentriert und hierauf brikettiert wird; siehe Coll. 1925, 210.

<sup>2)</sup> Dingl. Polyt. Journ. **72**, 455 (1839).



Man findet im Schrifttum verschiedene Arbeitsvorschriften, die noch einen Zusatz von Soda enthalten, wodurch der Charakter des Äschers dem eines Schwefelnatrium-Ätznatronäschers genähert wird. Vergleicht man die verschiedenen Arbeitsvorschriften<sup>1)</sup>, so ergibt sich ein molares Verhältnis von 1 Mol CaO : 0,3—1 Mol S : 0,1—1 Mol Soda.

Mäßige Zusätze von Schwefelnatrium zu Kalkmilch führen zu Äschern, die neben Ca(OH)<sub>2</sub> und NaOH noch Ca(SH)<sub>2</sub> und NaSH enthalten. Solche Äscher werden durch die vorhandenen Calciumionen bezüglich Haarlockerung, Schwellung und Prallmachung eine Wirkungsweise erhalten, die der von Schwefelcalciumäschern nahekommt. Ebenso wird eine Schwefelnatriumlösung durch Zusatz von Calciumchlorid weitgehend in einen Schwefelcalciumäschers umgewandelt. Hier handelt es sich um ein Ionengemisch (Na', Ca'', OH', SH', Cl'), das ebenso als eine CaS-NaCl-Lösung wie als Na<sub>2</sub>S-CaCl<sub>2</sub>-Lösung angesprochen werden kann, soweit es sich um stöchiometrische Zusätze handelt. Durch den CaCl<sub>2</sub>-Zusatz wird sowohl die haarlockernde Wirkung wie die schwellende und prallmachende Wirkung gedämpft. Mit Rücksicht auf die Haarlockerung soll man mit dem CaCl<sub>2</sub>-Zusatz nicht über das Verhältnis 1 CaCl<sub>2</sub> : 4 Na<sub>2</sub>S hinausgehen<sup>2)</sup>. Das von Giusiana<sup>3)</sup> ursprünglich empfohlene Verhältnis 1 : 2 dürfte in manchen Fällen Schwierigkeiten bezüglich Haarlockerung bereiten. Von der Gesamtkonzentration (in Prozent vom Flüssigkeitsvolumen) sowie von Kalkzusätzen hängt die zulässige Grenze des CaCl<sub>2</sub>-Zusatzes natürlich ebenfalls ab; diese wird durch Kalkzusätze erhöht.

Die älteste Art der Herstellung eines Schwefelcalciumäschers zeigt der Arsenikäschers, der im Orient seit altersher unter dem Namen Rhusma zum Enthaaren und auch an Stelle des Rasierens Verwendung findet. Daß die Wirksamkeit des Arsenikäschers auf das gebildete Schwefelcalcium zurückzuführen ist, wurde allerdings erst viel später erkannt<sup>4)</sup>.

Der rote Arsenik besteht aus einem Gemisch von Arsendisulfid und Arsentrisulfid (Verunreinigungen: Arsenpentasulfid und Arsenrioxyd). Bei der Einwirkung auf Calciumhydroxyd bilden sich Calciumsulfid und Calciumarsenit. Als Zwischenprodukte entstehen stets Calciumsulfarsenit und Calciumoxysulfarsenite. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen diese Vorgänge für das Arsentrisulfid.

<sup>1)</sup> L. Meunier, La Halle aux cuirs 5. 8. 1917; M. Prevot, Coll. 1919, 273; J. E. Pickles, The Leather World 1916, 455; Coll. 1917, 395; F. Enna, J.A.L.C.A. 12, 547 (1917), Coll. 1918, 52.

<sup>2)</sup> A. Rogers, Practical tanning (New York 1922). S. 96.

<sup>3)</sup> Le Cuir 1912, Nr. 19; siehe auch Coll. 1913, 515.

<sup>4)</sup> Lektor Thaulow (Christiania) nahm eine Verbindung von Calciumsulfid und Arsenisulfid als wirksamen Bestandteil des Rhusma an [Dingl. Polyt. Journ. 79, 226 (1841)]. Bezüglich eingehender Studien über den Arsenikäschers siehe J. v. Schröder und Schmitz-Dumont [Dingler's Polyt. Journ. 301, 90 (1896)]; E. Stiasny, Der Gerber 1906, 272; R. F. Innes, Coll. 1914, 629; E. Stiasny und R. Würtenberger, Coll. 1923, 43.

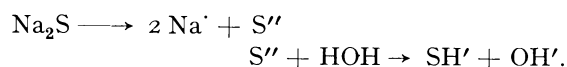


und diese Verbindung des fünfwertigen Arsens gibt ihren Schwefel nicht so leicht ab, wie dies beim primär gebildeten Calciumsulfarsenit der Fall ist. Das Calciumoxydsulfarsenat ist also ein wertloses Nebenprodukt und der darin enthaltene Schwefel für die Zwecke des Arsenikäschers verloren.

Um die Reaktion zwischen Kalk und rotem Arsenik auch bei mäßiger Temperatur (40—50° C) rasch zu Ende zu führen, ist es zweckmäßig, den roten Arsenik in möglichst feiner Verteilung zu verwenden. Dies geschieht am besten, indem man ihn mit wenig Ammoniak anrührt und diese Mischung dem Kalk zusetzt. Ammoniak löst Arsentrisulfid unter Bildung von Ammoniumsulfarsenit und läßt das Arsendisulfid in feiner Verteilung zurück; das gelöste Ammoniumsulfarsenit reagiert ebenfalls rasch und vollständig mit dem Kalk.

Für Haarlockerungszwecke werden heute von Sulfiden fast ausschließlich  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{CaS}$  verwendet. In der Patentliteratur<sup>1)</sup> werden auch die Sulfide des Bariums, Strontiums und Ammoniums empfohlen; letztere haben Aussicht, eingeführt zu werden, da sie Keratine verhältnismäßig wenig angreifen und eine weiche (nicht pralle) Blöße liefern, was für viele Ledersorten erwünscht ist.

Die Wirkungsweise der Sulfidäsker soll zuerst an reinen Sulfidlösungen (ohne Kalkzusatz) besprochen werden. Die Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden sind in wäßriger Lösung weitgehend hydrolysiert.



Da die haarlockernde Wirkung der Sulfide die der äquivalenten Hydroxydlösungen um ein vielfaches übertrifft, so kann man die Sulfidwirkung nicht auf die vorhandenen Hydroxylionen zurückführen. Daß auch die Hydrosulfidionen hierfür nicht verantwortlich sind, ergab sich aus der Beobachtung<sup>2)</sup>, daß Hydrosulfidlösungen allein überhaupt nicht haarlockernd, sowie auch nicht schwellend und prallmachend wirken. Nur die Summe der in den Lösungen der Sulfide vorhandenen Bestandteile übt haarlockernde, schwellende und prallmachende Wirkungen aus. In verdünnten (bis ca.  $n/10$ ) Lösungen werden diese Wirkungen durch einen Überschuß von Hydrosulfiden stark gehemmt; die maximalen Wirkungen zeigen sich bei äquimolarem Verhältnis von Hydroxylionen und Hydrosulfidionen. Tabelle 40 zeigt entsprechende Versuchsergebnisse, die bei Verwendung von Gemischen von  $n/10$  NaOH und  $n/10$  NaSH gewonnen wurden.

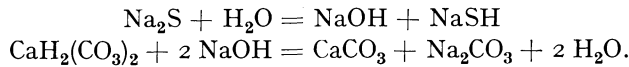
Tabelle 40.

	OH:SH 4:1	OH:SH 2:1	OH:SH 1:1	OH:SH 1:2	OH:SH 1:4
Haarlockerung: Schwellung	gut	gut	gut	ungenügend	sehr gering
(Gewichtszunahme):	54 %	65 %	74 %	48 %	33 %

<sup>1)</sup> M. Bergmann, E. Immendorfer und H. Loewe, D.R.P. 475 301, Coll. 1929, 455; M. Bergmann und F. Stather, D.R.P. 482 418, Coll. 1929, 659.

<sup>2)</sup> E. Stiasny, Der Gerber 1906, 259.

Hiermit in Einklang steht die Beobachtung, daß die haarlockernde Wirkung einer  $n/10$   $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung stark gehemmt wird, wenn zum Lösen des Schwefelnatriums ein Wasser mit reichlicher Karbonathärte verwendet wird. Denn die Bikarbonate des Wassers verbrauchen  $\text{NaOH}$  und verursachen dadurch ein Überwiegen des  $\text{NaSH}^1$ ):



Das Verhältnis von Hydroxylionen zu Hydrosulfidionen ist aber, wie H. B. Merrill<sup>2)</sup> zeigte, nur in verdünnten Schwefelnatriumlösungen von maßgebender Bedeutung für die Äscherwirkung. In konzentrierten Lösungen wirken über die Äquivalenz hinausgehende Zusätze von  $\text{NaSH}$  noch verstärkend auf die haarlockernde

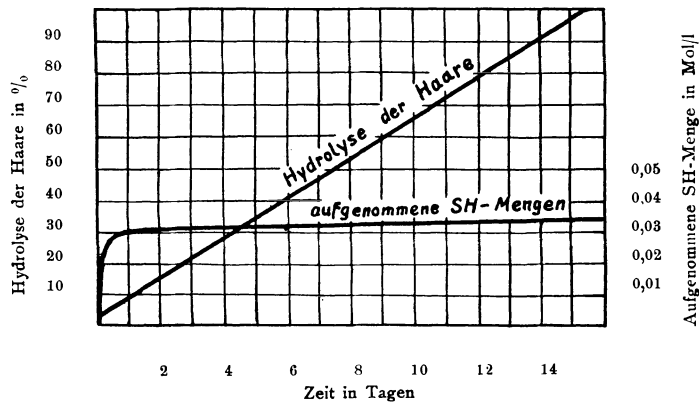


Abb. 63. Einwirkung von 150 ccm von mit Kalk bei  $25^\circ$  C. gesättigter,  $0,136$  n  $\text{Ca}(\text{SH})_2$ -Lösung auf 3 g Haare.

Wirkung. J. A. Wilson weist darauf hin, daß ein Überwiegen von  $\text{SH}'$  in verdünnten Lösungen den  $\text{p}_\text{H}$ -Wert unter das wirksame Maß herabdrückt, während dies in konzentrierten Lösungen nicht der Fall ist. Eine bestimmte  $\text{p}_\text{H}$ -Grenze darf aber nicht unterschritten werden, wenn Haarlockerung erfolgen soll.

Die spezifische Wirkung der Sulfidäsker auf die Keratine des Haares wurde durch die Arbeiten von A. B. Merrill<sup>3)</sup>, M. Bergmann und F. Stather<sup>4)</sup>, W. R. Atkin und F. C. Thompson<sup>5)</sup> aufgeklärt.

Merrill fand, daß Kollagen nicht adsorbierend wirkt auf Sulfide und auch von Sulfiden nicht nennenswert angegriffen wird, daß aber Keratin (Haar) Sulfide verbraucht und von Sulfiden hydrolysiert wird, ohne daß aber eine Bezie-

<sup>1)</sup> Der Gerber 1906, 260; siehe auch M. Kaye und R. H. Marriot, welche die haarlockerungshemmende Wirkung durch Hydroxylionenentziehung auf Verschwinden von  $\text{S}'$ -Ionen (infolge Verschiebung des Hydroxylionengleichgewichtes) zurückführen (siehe S. 109).

<sup>2)</sup> Ind. eng. Chem. **17**, 36 (1925); siehe auch J. A. Wilson, Lederfabrikation, 2. Aufl., Deutsche Bearbeitung von F. Stather und M. Gierth, S. 249.

<sup>3)</sup> Ind. Ing. Chem. **16**, 1144 (1924); **17**, 36 (1925).

<sup>4)</sup> Coll. 1925, 109; 1926, 249; siehe auch F. Stather, Der Gerber **53**, 9, (1927).

<sup>5)</sup> Leather Trades Year Book 1926, S. 56; J. A. Wilson, loc. cit. S. 251.

hung zwischen adsorbierten Sulfidmengen und Hydrolysengrad zu bestehen scheint (siehe Abb. 63). Die Sulfidaufnahme ist nach wenigen Stunden beendet, die Hydrolyse dauert aber tagelang fort. Durch einstündige Einwirkung von Sulfiden wird das Keratin derart angegriffen, daß es durch eine nachfolgende Einwirkung eines Hydroxylionenäschers (Kalk) fast ebenso stark hydrolysiert wird wie durch eine fortgesetzte Wirkung des ursprünglichen Sulfidäschers, Dies wird durch die Bestimmung der in Lösung gehenden Stickstoffmengen bewiesen (siehe Tab. 41).

Tabelle 41.

	Einwirkung von	Dauer	Mole SH im Liter			Gelöste Stickstoffmenge in g		
			vorher	nach 1 Std.	nach 24 Std.	nach 1 Std.	von 1 bis 24 Std.	nach 24 Std.
A	150 ccm $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{SH})_2]$ 1 : 1	24 St.	0,119	0,098	0,098	0,0131	0,0971	0,1102
B	150 ccm $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{SH})_2]$ dann Ersatz von 120 ccm durch Kalkwasser	1 St. 23 St.	0,119	0,098		0,0131		
				0,019	0,019		0,0801	0,0932
C	150 ccm $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{SH})_2]$ 1 : 0,2	24 St.	0,026	0,018	0,018	0,0084	0,0013	0,0097

Der Vergleich von A und B zeigt, daß die Sulfidwirkung nach 1 Stunde beendet war und daß die weitere Einwirkung auf die Keratine durch Kalkwasser erfolgte.

Der Vergleich von B und C zeigt den Unterschied in der Wirkung, wenn keine Vorbehandlung mit unverdünnter Sulfidlösung stattgefunden hat.

Gestützt wird diese Erklärung der Sulfideinwirkung durch Bergmann und Stather, die fanden, daß Sulfide auf die Cystingruppe im Keratin einwirken und daß besonders Diketopiperazine, die durch Cystinbrücken verbunden sind, unter Schwefelentziehung rasch zerlegt werden (siehe S. 111).

Daß die Cystingruppe den Angriffspunkt für die das Haar hydrolysierenden Sulfide bildet, wurde auch von M. Kaye und R. H. Marriott<sup>1)</sup> und von Atkin und Thompson<sup>2)</sup> erkannt; letztere nehmen an, daß das Cystin durch den Sulfidäschers zu Cystein reduziert wird, und daß das Cystein als Sauerstoffüberträger wirkt, indem es durch Luftsauerstoff oxydiert wird und nun wieder oxydierend auf das Keratin einwirkt, so daß dieses allmählich durch Oxydation zerstört wird.

Durch diese Auffassung der Wirkung von Sulfidäschern wird die Beständigkeit des cystinarmeren Kollagens und die Unbeständigkeit des cystinreichen Keratins verständlich, und es wird auch der grundsätzliche Unterschied zwischen der Wirkung eines Sulfidäschers und eines reinen Kalkäschers aufgeklärt.

Eine Bestätigung dafür, daß die Hydrolyse von Keratinen durch eine reduktive Aufspaltung des Cystins eingeleitet wird, brachte H. B. Merrill<sup>3)</sup>, indem er durch andere Reduktionsmittel (Zinnchlorür) bei nachfolgender Alkalibehandlung Haarlockerung bewirkte.

In diesem Zusammenhange muß auch auf eine Arbeit von R. H. Marriott<sup>4)</sup> hingewiesen werden, der zu folgenden Schlußfolgerungen gelangte: Die Ein-

<sup>1)</sup> J.I.S.L.T.C. 9, 591 (1925).

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> J.A.L.C.A. 22, 230 (1927).

<sup>4)</sup> J.I.S.L.T.C. 12, 216. 281. 342 (1928).

wirkung von Hydroxylionenäschern auf das Haar beruht nur zum geringen Teil auf einer hydrolysierenden (peptidbindunglösenden) Hydroxylionenwirkung. Wichtiger ist die Bildung von reduzierenden Stoffen aus Abbauprodukten der Haut, die sich in alten Äschern stets vorfinden (organische Sulphydrylverbindungen) und die durch Aufspaltung der Disulfidbrücke des Cystins entstehen. Diese reduzierenden Stoffe greifen ihrerseits das Keratin an den Cystinbausteinen an. Zusatz von Reduktionsmitteln (Sulfide, Cyanide, in geringem Maße auch Sulfite) erhöht die Äscherwirkung auf das Haar. Oxydierende Stoffe sowie gelöster Luftsauerstoff wirken hemmend. Ordnet man die verschiedenen Hydroxylionenäscher nach ihrer Wirkung auf Cystin, so ergibt sich die gleiche Reihenfolge, die auch für die Äscherwirkung gilt. Kalkmilch bildet bei der Einwirkung auf Haare mehr reduzierende Stoffe als Kalkwasser, wodurch die in der Praxis als notwendig erachtete Verwendung eines Kalküberschusses eine neue Begründung findet. Äscherwirkung kommt nur zustande, wenn neben der Reduktion der Disulfidbrücke des Cystins auch eine Alkalität von  $pH > 11$  gegeben ist. Der wesentliche Unterschied zwischen der Wirkung von Hydroxylionenäschern (z. B. reinem Kalkäscher) und Sulfidäschern beruht darin, daß die mäßig konzentrierten Basen (z. B.  $n/21$  Kalkwasser) hauptsächlich auf die Protoplasmaproteine der Schleimschicht, die Sulfide aber hauptsächlich auf die Keratine des Haares und der verhornten Oberhautschichten einwirken. Eine vollständige Trennung dieser Wirkungsarten läßt sich natürlich nicht durchführen, da Kalk auch etwas auf Keratine wirkt und die dabei gebildeten Sulfidmengen weiter auf die Keratine einwirken, und weil andererseits auch die Sulfide starke Wirkung auf die Schleimschichtproteine ausüben. Aber die Gesamtwirkung der beiden Äscherstoffe (Hydroxyde und Sulfide) läßt sich doch im angegebenen Sinne unterscheiden. Dies wird durch eine mikroskopische Untersuchung von M. Kaye und R. H. Marriott<sup>1)</sup> bestätigt, welche fanden, daß Kalk die basale Zellreihe der Oberhaut, sowie die Zellen der Haarwurzel und der Wurzelscheiden angreift, während konzentrierte Schwefelnatriumlösung die freien Haarschäfte zerstört, so daß sie sich krümmen, spiralig zusammenziehen und an der Oberfläche der Haut abbrechen.

Man wird bei Betrachtungen dieser Art nicht vergessen dürfen, daß es Keratine verschiedener Art und Beständigkeit gibt (vgl. S. 108 u. 113), daß z. B. das Haar von einem Oberhäutchen bedeckt ist, das aus einem besonders widerstandsfähigen Keratin besteht (Keratin A), während das Innere des Haares, sowie die verhornten Schichten der Oberhaut weniger widerstandsfähige Keratine (Keratin B und C), sowie Keratosen enthalten. Das Haar ist also durch die Schutzdecke des Keratins A am stärksten gegen die Äscherbeschädigung geschützt. Ist diese Schutzdecke einmal angegriffen, dann schreitet die Zerstörung des Haares rasch vorwärts, denn dann handelt es sich um weniger widerstandsfähige Keratine, die sich im Haarschaft und Haarmark befinden.

Daß Sulfidäscher die Haare stärker angreifen, die Haut selbst aber mehr schonen als Kalkäscher oder sonstige reine Hydroxylionenäscher, war den Praktikern bereits bekannt<sup>2)</sup>. Man kann diesen Unterschied in der enthaarenden Wirkung von reinen Kalkäschern und Sulfidäschern dahin zusammenfassen,

1) J.I.S.L.T.C. 9, 591 (1925).

2) W. Eitner glaubte dies mikroskopisch nachgewiesen zu haben.

daß man sagt: Der Kalkäsker wirkt von innen (durch Hydrolyse der Schleimschichtproteine), der Sulfidäsker von außen (durch Zerstörung der Keratine des Haares und der Oberhaut). Die Wirkung auf die cystinfreien Coriumproteine (besonders auf Kollagen) ist bei Sulfiden etwas geringer als bei Hydroxyden gleichen Alkalitätsgrades.

Die Frage nach dem wirksamen Bestandteil einer Sulfidlösung war weder im Sinne einer Hydroxylionenwirkung noch einer Hydrosulfidionenwirkung zu lösen. Die Wirkung eines Gemisches dieser beiden Ionen und der Einfluß des Verhältnisses der Komponenten dieses Gemisches blieb lange ohne befriedigende Erklärung. Nun lag es von vornherein nahe, bei der Suche nach dem wirksamen Bestandteile der Sulfidlösungen den Sulfidionen ( $S''$ ) das Haarlockerungsvermögen zuzusprechen; denn von den in Lösung anzunehmenden Bestandteilen:  $Na'$ ,  $S''$ ,  $OH'$ ,  $SH'$  haben sich die beiden letztgenannten einzeln nicht als spezifisch wirksam erwiesen. Diese Schlußfolgerung zu ziehen, ist von älteren Gerbereichemikern öfters erwogen, aber nicht gewagt worden, weil man sich nicht vorstellen konnte, wie  $S''$ -Ionen wirksam sein könnten. Kaye und Marriott<sup>1)</sup> haben aber diesen offenbar richtigen Schluß gezogen, und P. Pulewka<sup>2)</sup> kam — unabhängig — zum gleichen Ergebnis. Hierüber wurde im Abschnitt über Keratine (siehe S. 109) Mitteilung gemacht.

Anschließend hieran sei über die Polysulfidwirkung berichtet. W. Eitner<sup>3)</sup> teilte mit, daß Polysulfide geringere Quellwirkung, aber ebenso gute haarlockernde Wirkung ausüben wie äquivalente Lösungen von Monosulfiden. Er empfiehlt, für bestimmte Zwecke, sowohl zum Äschern wie zum Anschwöden, Natriumpolysulfidlösungen zu verwenden, die durch Lösen von je 32 g Schwefelblumen in 100 g Schwefelnatrium (+ 200 ccm  $H_2O$ ) bereitet werden. H. R. Procter<sup>4)</sup> weist darauf hin, daß Polysulfide eine abgeschwächte Äscherwirkung aber gleichzeitig eine beizenähnliche Wirkung ausüben und glaubt, daß die Polysulfide größere Anwendungsmöglichkeiten besitzen, als bisher ausgenutzt wurde. Die physiologischen Chemiker, die sich viel später als die Gerbereichemiker für das Wesen der Haarlockerung durch Sulfide interessiert haben, sind zu dem Ergebnis gelangt, daß dem Polysulfidschwefel keine spezifische Wirkung auf Keratine zukommt<sup>5)</sup>.

So wie die schwellende und prallmachende Wirkung der Hydroxylionen nicht nur von der  $OH'$ -Konzentration, sondern auch von der Art des Kations der verwendeten Base abhängt, so tritt auch bei den Sulfidäschern der Einfluß des Sulfidkations deutlich in Erscheinung. Es zeigt sich hier die gleiche Reihenfolge der nach Haarlockerung, Schwellung und Prallmachung angeordneten Kationen, nämlich  $K-Na-Ba-Ca-NH_4$ , wobei die Haarlockerung in dieser Reihe zunimmt, Schwellung und Prallmachung aber abnehmen. Aus diesem Grunde wirken  $CaS$ -Äscher milder (weniger prallmachend) als  $Na_2S$ -Äscher, und aus dem gleichen Grunde werden Arsenikäsker für viele Feinleder und Oberleder bevorzugt, da sie eine reine  $CaS$ -Wirkung (ohne Mitwirkung von  $Na$ -Ionen) gewährleisten.

<sup>1)</sup> J.I.S.L.T.C. **9**, 591 (1925).

<sup>2)</sup> Arch. f. exp. Pathologie und Pharmakologie **140**, 181 (1929).

<sup>3)</sup> Der Gerber Nr. 936—939; Coll., 1914, 256.

<sup>4)</sup> Principles of Leather Manufacture, 2. Aufl., S. 213.

<sup>5)</sup> P. Pulewka l. c.



Was die Schwellung der Rind- und Kalbblöße im Äscher betrifft, so sei noch die Beobachtung von G. D. McLaughlin<sup>1)</sup> mitgeteilt, wonach der Fleischspalt (pars reticularis) stärker schwillt als die Gesamtblöße. Die Narbenschicht (pars papillaris) scheint also quellungshemmend zu wirken.

Außer den eigentlichen, bisher besprochenen Äscherwirkungen ist auch die fettverseifende und fettemulgierende Wirkung der Äscher zu beachten. Verseift werden nur die natürlichen Triglyceridfette der Haut, im geringen Maße emulgiert werden aber auch die Cholesterinfette; bei Verwendung von kalkhaltigen Äschern bilden sich unlösliche Kalkseifen, die zum Teil in den Äscher gelangen und darin durch Ansäuern als freigesetzte Fettsäure nachgewiesen werden können, zum Teil aber in der Haut zurückbleiben. Die Verseifung bzw. Emulgierung ist niemals eine vollständige, weil die — vor dem Beizen noch unveränderten — Membranen der Fettzellen schützend auf das Fett wirken; A. Rogers teilt mit, daß im Kalkäscher nur etwa 75% des vorhandenen Hautfettes verseift werden und daß der Verseifungsvorgang nach etwa 24 Stunden beendet ist. G. D. McLaughlin und E. R. Theis<sup>2)</sup> fanden, daß Kalkmilch bei fünftägiger Einwirkung auf das aus Rindshaut extrahierte Fett nicht mehr als 40% dieses Hautfettes verseift. Bei Einwirkung von Natronlauge war schon nach 2 Stunden alles Fett verseift. Gemische von Kalk und Schwefelnatrium wirkten um so rascher verseifend, je größer der Schwefelnatriumansatz war; bei 1% Na<sub>2</sub>S waren nach 5 Tagen 73% des Fettes verseift.

Die in kalkhaltigen Äschern gebildeten Kalkseifen werden zum Teil beim Streichen der geäscherten Blößen, zum Teil erst nach dem Beizen (als Bestandteil des „Grundes“) entfernt. Bei den cholesterinfettreichen Schaffellen bleibt die Hauptmenge des Fettes beim Äschern unverändert im Fell zurück.

Bei chromgaren Ziegenfellen sind Fettausschläge vielfach auf ungenügende Fettverseifung im Äscher zurückzuführen.

#### Praktische Durchführung des Äscherns.

Für die praktische Durchführung der Äscherarbeit ist die Bemessung der Äscherstoffe, die Temperatur und Dauer des Äscherns sowie die Art der Behandlung der Häute (Ruhe oder Bewegung) von Wichtigkeit.

Bei Kalkäschern ist die verwendete Kalkmenge von untergeordneter Bedeutung, da die wirksame Kalklösung nicht stärker als  $n/21$  sein kann. Das häufige „Zubessern“ mit frischem Kalk hat neben der Aufrechthaltung der maximalen Alkalität noch den Zweck, Bakterienkolonien zu Boden zu reißen und unschädlich zu machen (vgl. S. 227). Diese letztere Wirkung kommt nur bei nicht oder mäßig angeschärften Äschern in Betracht. Die Ansicht von R. H. Marriott, daß Kalkmilch bei der Einwirkung auf Haare mehr reduzierende Stoffe liefert, die nun die Haarlockerung begünstigen, wurde bereits erwähnt (siehe S. 243).

Man bezieht die angewandten Kalkmengen zumeist auf das Hautgewicht (Weichgewicht), bei Unterleder zuweilen auf die einzelne Haut, niemals aber

<sup>1)</sup> G. D. McLaughlin, J. H. Highberger, F. Flaherty und E. K. Moore, J.A.L.C.A. **24**, 339 (1929); Coll. 1929, 617.

<sup>2)</sup> J.A.L.C.A. **21**, 551 (1926); Coll., 1927, 166.

auf das Äschervolumen, weil ja ein beträchtlicher Teil des Kalks als ungelöster Schlamm unwirksam ist und man aus Kalkgewicht und Äschervolumen unrichtige Zahlen für die Äscherkonzentration errechnen würde.

Die folgende Zusammenstellung (Tab. 42) zeigt, welche Kalkmengen Verwendung finden würden, wenn man nur die Herstellung von gesättigtem Kalkwasser anstreben würde; ferner welche Kalkmengen von v. Schroeder vorge schlagen wurden (v. Schroeder war ein Gegner größerer Kalküberschüsse), welche Kalkmengen durchschnittlich in der Praxis (bei Grubenäscherung) Verwendung finden und welche Mengen gelegentlich anzutreffen sind. Hierbei sind die Kalkmengen in Prozent CaO vom Weichgewicht, sowie (bei Rindshäuten) in Kilogramm CaO pro Haut und schließlich in Gramm CaO pro Liter Äscherflüssigkeit angegeben (bei 300 % Äscherflüssigkeit).

Tabelle 42.

	% CaO vom Hautgewicht	kg CaO pro Haut	g CaO pro l
Gesättigtes Kalkwasser	0,3—0,6	0,1	1,5
Kalkzusatz nach v. Schroeder	1,2—2,4	0,4—0,5	6
Durchschnittlicher Kalkzusatz	4	1,2—1,6	10—20
Maximal anzutreffende Kalkzusätze	bis 20	6—8	60—100

Für Faß- und Haspelgerbung begnügt man sich in der Regel mit einem geringen Kalküberschuß, weil man hierbei nicht mit alten, bakterienreichen Äscherbrühen arbeitet und weil ein allzureichliches mechanisches Einverleiben von kleinsten Kalkteilchen in die Poren der Haut nicht erwünscht ist.

Bei der Bemessung von Schwefelnatrium ist es zweckmäßig, in erster Linie die Konzentration der Äscherbrühe zu beachten. Es empfiehlt sich also, die Na<sub>2</sub>S-Menge auf Äscherflüssigkeit zu beziehen. Wenn das Verhältnis von Hautgewicht zu Äscherflüssigkeit für einen Betrieb konstant ist, so kann man die Na<sub>2</sub>S-Menge auch auf das Hautgewicht beziehen. Abwegig ist es aber, die Na<sub>2</sub>S-Zugabe in Prozenten des verwendeten Kalks zu bemessen, denn von dem Kalk ist nur ein Teil in Lösung und nur auf diesen Teil sollte sich das Verhältnis zu Na<sub>2</sub>S beziehen. Was hier über Schwefelnatrium gesagt wurde, gilt für alle in der Äscherflüssigkeit vollständig löslichen Anschärfungs- bzw. Äschermittel.

Die Menge (Konzentration) des verwendeten Schwefelnatriums schwankt in verschiedenen Betrieben stark. Bei gelinder Anschärfung genügen 0,5 bis 2,5 g Na<sub>2</sub>S pro Liter, entsprechend  $\frac{m}{500}$  bis  $\frac{m}{100}$  Na<sub>2</sub>S-Lösungen. In diese Grenzen fällt auch die Verwendung von 50—100 g Na<sub>2</sub>S pro Haut, wenn man die Haut zu 30 kg und die Äscherflüssigkeit zu 250% der Hautmenge annimmt. Man findet aber auch viel größere Na<sub>2</sub>S-Zusätze, und zwar bis zu 30—40% vom Hautgewicht, entsprechend einer  $\frac{m}{2}$  Na<sub>2</sub>S-Lösung (bei 300% Äscherflüssigkeit). Auch für die Haspel- und Faßäscherung schwanken die Na<sub>2</sub>S-Mengen stark in

verschiedenen Betrieben, je nachdem, ob die Haare geschont werden sollen<sup>1)</sup> oder nicht, und ob man einen kurzen Haarlockerungsäscher mit evtl. darauf folgendem Schwelläscher dem längeren einheitlichen Äschern mit geringem Na<sub>2</sub>S-Gehalt vorzieht. Die gewählte Na<sub>2</sub>S-Konzentration richtet sich ganz besonders nach der Hautsorte und der Konservierungsart. Getrocknete Häute und Felle erhalten mehr Schwefelnatrium als gesalzene, und hartnaturige Provenienzen mehr als andere. Bei reinen (kalkfreien) Na<sub>2</sub>S-Äschern kann man die Na<sub>2</sub>S-Konzentration auch durch Spindeln feststellen; man findet Lösungen von 2—4<sup>0</sup> Bé in Verwendung. (Eine 3,5<sup>0</sup> Bé-Lösung entspricht einer  $\frac{m}{3}$  Na<sub>2</sub>S-Lösung.)

Allzuhohe Na<sub>2</sub>S-Konzentrationen sind nicht zu empfehlen, da die Haare bald abbrechen und versulzen, die Haarwurzeln aber in der kurzen Einwirkungszeit nicht erreicht werden und auch die Oberhaut mit ihren sonstigen Einstülpungen nicht sauber entfernt wird.

Das Bestreben, die haarzerstörende Wirkung der Sulfide zu hemmen ohne ihre haarlockernde Wirkung zu beeinträchtigen, hat zu verschiedenen Äscherverfahren geführt. Es handelte sich dabei um Zusätze von Zellstoffablauge, von Ammonsalzen und Ammoniak, von organischen Stickstoffbasen oder Alkalisilikaten. In Ergänzung hierzu sind einige Verfahren zu nennen, bei denen die geweichte oder auch ungeweichte Haut zuerst mit einer Na<sub>2</sub>S-Lösung behandelt wird, die durch Zusatz von Salzsäure oder Bisulfit neutralisiert war, worauf als zweites Bad Kalkmilch zur Einwirkung gelangt.

Das Verfahren von P. Pawlowitsch und A. Smetkin<sup>2)</sup> wendet als erstes Bad eine 0,5%ige Schwefelnatriumlösung an, die durch Salzsäure auf  $p_H = 7$  gebracht wurde, und beläßt die Häute in diesem Bade, bis sie vollständig davon durchdrungen sind. Dann wird der ungebundene Anteil durch Auswaschen entfernt und Kalkmilch (1,6—2% CaO) bei 26<sup>0</sup> C zur Einwirkung gebracht. Haarlockerung wurde schon nach einigen Stunden ohne besondere Schädigung des Haares beobachtet. Später wurde das Verfahren vereinfacht, indem die Neutralisierung des ersten Bades und das Auswaschen aufgegeben und die Temperatur des zweiten Bades auf 28<sup>0</sup> C erhöht wurden. Die dadurch bedingte Verschlechterung des Haares wird als unwesentlich bezeichnet. Das Verfahren von Kotelnikoff-Baß<sup>3)</sup> verwendet als erstes Bad eine 0,5%ige Bisulfitlösung ( $p_H = 2,5$ ) und als zweites Bad Kalkmilch und Schwefelnatrium (0,06%ig) bei 28<sup>0</sup> C. Das Verfahren von Ramm<sup>4)</sup>, dem sich Kotelnikoff-Baß später anschlossen, verwendet als erstes Bad eine 0,1%ige Ammonsulfatlösung (bei 15<sup>0</sup> C), als zweites Bad eine 0,06—0,1%ige Natriumsulfidlösung (bei 25<sup>0</sup> C) und als drittes Bad Kalkmilch bei 28<sup>0</sup> C.

P. Pawlowitsch (l. c.) fand, daß Temperaturerhöhung auf 30<sup>0</sup> C beim Äschern mit Kalkmilch keine Erhöhung des Kollagenverlustes, wohl aber Beschleunigung der Haarlockerung und Erhöhung des Keratinverlustes (aus dem

<sup>1)</sup> Nach G. D. McLaughlin und E. R. Theis [J.A.L.C.A. **20**, 246, 1925,] macht sich eine haarschädigende Wirkung erst bei Schwefelnatriummengen von mehr als 0,2 % vom Hautgewicht bemerkbar.

<sup>2)</sup> Russ. P.A. 8210, Coll., 1926, 590; Russ. Pat. 8848; Der Gerber 1930, 97.

<sup>3)</sup> Westnik 1928, 600; siehe P. Pawlowitsch, Der Gerber 1930, 97.

<sup>4)</sup> Westnik 1929, 286; siehe P. Pawlowitsch, Der Gerber 1930, 98.

Haar) bei Verringerung der Festigkeit des Haares verursacht. Schwach angeschärft Äscher (0,06%  $\text{Na}_2\text{S}$ ) bewirken geringeren Kollagen- und Keratinverlust und ergeben ein festeres Haar als reine Kalkächer (bei 17° C beträgt der Festigkeitsunterschied 8%, bei 30° C 15%). Wird die  $\text{Na}_2\text{S}$ -Konzentration auf 0,09% erhöht und für vorhergehenden Schutz durch Bisulfit gesorgt, so erhöht sich die Festigkeit des Haares um 13% (im Vergleich zur kalten Äscherung mit Kalkmilch). Bei der Zweibadäschung (1. Bad  $\text{Na}_2\text{S}$ , neutralisiert mit Bisulfit; 2. Bad Kalkmilch) wird besonders gute Haarfestigkeit erzielt. Das Äschern bei höherer Temperatur (25—28° C) wird nicht nur zur Beschleunigung der Haarlockerung, sondern auch zur Erzielung eines zarten Narbens empfohlen.

Die wichtige Rolle, welche die Äschertemperatur spielt, wurde in früheren Zeiten wenig beachtet; die Äschergruben wurden manchmal ins Freie gelegt, so daß zu verschiedenen Jahreszeiten bei sehr verschiedenen Temperaturen gearbeitet wurde. Es empfiehlt sich, die Äscherungstemperatur der zu behandelnden Hautsorte und den gewünschten Eigenschaften des Leders anzupassen und möglichst genau einzuhalten. Man wird nötigenfalls im Winter die Äschergruben anwärmen und — bei manchen Ledersorten — im Sommer durch Eis kühlen müssen. Bei der Haspel- und Faßäschung bietet die Einhaltung der wünschenswerten Temperatur keine Schwierigkeiten. Unter 10° C und über 30° C wird man wohl niemals zu gehen brauchen. Je praller man die geäscherte Haut wünscht, desto niedriger wird die Temperatur zu wählen sein<sup>1)</sup>. Temperaturen über 30° C sind gefährlich, da Kollagen bei solchen Temperaturen durch alkalische Äscherstoffe angegriffen wird. Aus einigen, von H. B. Merrill<sup>2)</sup> veröffentlichten Versuchen geht nämlich hervor, daß gesättigtes Kalkwasser auf Kalbsblöße in dreitägiger Einwirkung bei Temperaturen bis zu 30° C nicht merklich einwirkt, daß aber bei Temperaturen über 35° C eine rasch zunehmende Hydrolyse unter Bildung löslicher Abbauprodukte einsetzt. Bei Äscherbrühen von höherer Alkalität muß man noch vorsichtiger sein, besonders wenn Wert darauf gelegt wird, die Haare zu schonen, denn die Keratine des Haares sind gegen Alkalien und besonders gegen Sulfide empfindlicher als das Kollagen. Gegen Säuren ist umgekehrt das Kollagen empfindlicher als die Haare<sup>3)</sup>.

Von der haarlockerungsfördernden Wirkung höherer Temperaturen kann man in der Praxis Gebrauch machen, indem man Häute oder Felle, die nur ungenügende Haarlockerung aufweisen, einer Nachbehandlung mit warmem Wasser unterzieht. Hierauf beruht auch ein älteres Verfahren, das sogenannte Buffaloverfahren (für Unterleder), bei dem man absichtlich ungenügend äscherte und dann durch Einlegen in Wasser von 35—40° C Haarlockerung hervorruft. McLaughlin und Theis<sup>4)</sup> geben als Vorteile der Warmwassernachbehandlung leichteres Enthaaren und zartere Narbenbildung, als Nachteile (bei Sohllederhäuten) verringerte Dicke und verringertes Gewicht des fertigen Leders an.

<sup>1)</sup> Das amerikanische Patent 625 638 von Brown, welches empfiehlt, bei 3—5° C zu äschern (und auch zu weichen), ist als verfehlt zu bezeichnen.

<sup>2)</sup> Ind. eng. Chem. **16**, 1144 (1924); siehe auch J. A. Wilson, Lederfabrikation, 2. Aufl., Deutsche Bearbeitung von F. Stather und M. Gierth, S. 245.

<sup>3)</sup> H. B. Merrill l. c.

<sup>4)</sup> J.A.L.C.A. **20**, 246 (1925); siehe auch Coll. 1925, 431.

Auch die Dauer des Äscherns ist der Beachtung wert, da Alkalitäten und Temperaturen von Äscherbrühen, die bei mäßiger Äscherdauer völlig ungefährlich sind, zu Schädigungen der Haut führen können, wenn die Äscherdauer ungebührlich verlängert wird. Aber auch innerhalb der ungefährlichen Grenzen wird sich die Dauer des Äscherns danach zu richten haben, ob man lediglich Haarlockerung und Entfernung der Oberhaut anstrebt, oder ob man der Einwirkung auf das Corium eine größere Rolle zuerteilen will. Für Leder mit großer Dehnbarkeit (Zug), wie Handschuhleder, wird man eine längere Äscherzeit wählen, um eine stärkere Anpeptisierung der Hautfaser zu bewirken, während man bei Sohlleder und bei manchen Chromledersorten (z. B. Lackleder) eine solche Wirkung des länger andauernden Äscherns vermeiden muß. Die Dauer des Äscherns wird sich also nach der Zusammensetzung und Temperatur der Äscherbrühen richten und jedem besonderen Falle angepaßt werden müssen.

Welchen Einfluß die Vorgeschichte der Haut auf die Äscherdauer ausübt, sieht man deutlich aus Versuchen von G. D. McLaughlin, J. I. Highberger und E. K. Moore<sup>1)</sup>, bei denen sich zeigte, daß getrocknete Ziegenfelle, die in 10%iger Kochsalzlösung geweicht wurden, eine um 30% kürzere Äscherdauer verlangten als dieselben Ziegenfelle, die in Wasser geweicht waren. Daß getrocknete Häute und Felle im allgemeinen eine längere Äscherung brauchen als gesalzene, ist eine dem Praktiker bekannte Tatsache.

Überäschung äußert sich in losen Flanken, rinnendem Narben, übermäßiger Zügigkeit des Leders. Ungenügende Äscherung führt zu hartem (spießigem) Leder von ungenügender Geschmeidigkeit. Auch die Gerbstoffaufnahme wird dadurch ungünstig beeinflusst.

Je nach der Zeit, während welcher ein Äscher in Verwendung stand, unterscheidet man frische, mittlere und alte Äscher. Frisch angestellte Kalkäscher, die noch keine Abbauprodukte der Schleimschichtproteine enthalten, sind frei von Bakterien und wirken — bei voller Kaustizität — stark schwellend und prallmachend<sup>2)</sup>. Je länger ein Äscher in Gebrauch war, je mehr Häutepartien ihn durchwandert haben, um so reicher wird er an Proteinabbauprodukten sein, um so günstiger ist der dadurch geschaffene Nährboden für Bakterien und um so geringer ist die Kaustizität des Äschers, da die Ca-Salze der Abbauprodukte löslichkeitsvermindernd auf den Kalk wirken. Alte Äscher wirken deshalb rascher haarlockernd, aber weniger schwellend und vor allem weniger prallmachend als frische Äscher. Die Bakterienentwicklung in alten Äschern kann durch Anschärfen mit Sulfiden stark gehemmt bzw. verhindert werden.

Ein weiterer Punkt, der für die praktische Durchführung der Äscherarbeit von Wichtigkeit ist, betrifft die Behandlung der Häute und Felle in den Äscherbrühen. Hier handelt es sich um eine zweckmäßige Bewegung der Häute oder der Äscherflüssigkeit. Bei der Äscherung im Haspel oder im Faß ergibt sich diese Bewegung von selbst (sie braucht nur reguliert zu werden), bei der Grubenäschung, die bis vor kurzem die alleinige oder weitaus vorherrschende war, mußten aber besondere Einrichtungen getroffen werden.

<sup>1)</sup> J.A.L.C.A. **24**, 339 (1929).

<sup>2)</sup> Über die sterilisierende Wirkung frischer Kalkäscher siehe R. Leslie-Collet, J.I.S.L.T.C. **7**, 418 (1923).

Vor der Mechanisierung der Gerbereien begnügte man sich damit, die Häute, die in geräumige, zementierte, in den Boden der Wasserwerkstätte eingelassene Gruben eingeworfen oder eingehängt werden, „aufzuschlagen“ d. h. herauszuziehen und neben der Äschergrube aufzustapeln, dann die Äscherbrühe durchzurühren und die Häute wieder einzubringen. Hierdurch sollte die über dem abgesetzten Kalkschlamm stehende, durch die Häute weitgehend erschöpfte Kalklösung wieder gesättigt werden, es sollten ferner Druckfalten, Spannungen u. dgl. ausgeglichen und sonstige Unregelmäßigkeiten vermieden werden. Bei

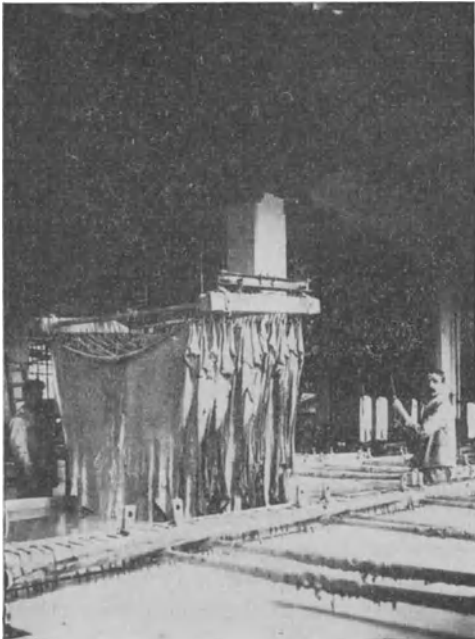


Abb. 64. Bewegung der Häute im Rahmen mit Hilfe von Laufkatzen.

frisch angestellten Kalkäschern wurde — mit Rücksicht auf die rasche Sedimentation des suspendierten Kalkes — das Aufschlagen mehrmals täglich, bei älteren Äscherbrühen, in denen suspendierte Kalkteilchen infolge Schutzwirkung der gelösten Schleimschichtproteine länger im Schwebezustand erhalten blieben, nur einmal täglich vorgenommen. Die Häute wurden dabei mit Äscherzangen erfaßt und aus der Grube gezogen (in älteren Zeiten hatte man Stangen mit gekrümmten Haken, mit denen die Häute verletzt werden konnten), oder es wurden die an Holzleisten befestigten und der Länge nach eingehängten Häute an diesen Leisten herausgezogen.

Heute werden die an Stangen befestigten Häute in einen Rahmen eingeordnet, dieser Rahmen in die Äscherflüssigkeit getaucht, nach gewünschter Zeit wieder aus derselben gehoben und dann mittels Laufkatze

über einen anderen Äscher gebracht und in diesen versenkt. Diese zweckmäßige Einrichtung (siehe Abb. 64) gestattet ein beliebig häufiges Umrühren der Äscher und eine bequeme Durchführung eines Mehräschersystems. Felle pflegt man nicht in Rahmen zu befestigen, sondern in einen Lattenkäfig zu bringen und mit diesem in die Äscherbrühe zu versenken.

Von den zahlreichen anderen Einrichtungen, die den Zweck haben, die Bewegung in den Grubenäschern zu mechanisieren, seien die folgenden kurz erwähnt, weil sie noch gelegentlich in der Praxis anzutreffen sind; keine von ihnen ist aber empfehlenswert.

Drehächer (siehe Abb. 65). In einen zylindrischen, um seine vertikale Achse drehbaren Käfig werden die Häute auf Stangen eingehängt, der Käfig in die Äscherbrühe gebracht und darin zeitweise bewegt. (Heute noch vereinzelt anzutreffen.)

Rührächer mit Schaufelrädern (siehe Abb. 66). Unter einem Lattendoppelboden sind Schaufelräder angebracht, die durch eine in der Mitte der

Äschergrube befindliche senkrechte Achse in zeitweise drehende Bewegung gesetzt werden. Nachteile: Die Rührbewegung ist horizontal statt vertikal, die in der Mitte angeordnete Welle ist für das Ein- und Ausbringen der Häute unbequem.

Rührächer mit Haspelbewegung. System Schmidt (siehe Abb. 67). Am unteren Ende einer Äschergrubenwand ist ein Haspel angebracht, der durch zeitweise Bewegung für vertikale Rührung sorgt. Durch ein Schutzgitter aus Drahtgeflecht werden die eingehängten Häute vor der Berührung mit dem Haspel geschützt. Der Haspelantrieb erfolgt seitlich durch Kette oder mittels durchgehenden Antriebs am Boden des Äschers.

Rühren mit Druckluft. Durch eine Druckluftleitung, deren Ansatzrohre in den Boden der Äschergruben münden, wird zeitweise Luft in die Gruben eingedrückt und dadurch der Schlamm aufgerührt.

Zirkulationsächer System Feith. Durch ein Saugrohr wird Äscherbrühe aus der Grube angesaugt und dann durch ein am Boden der konisch verengten Grube befind-

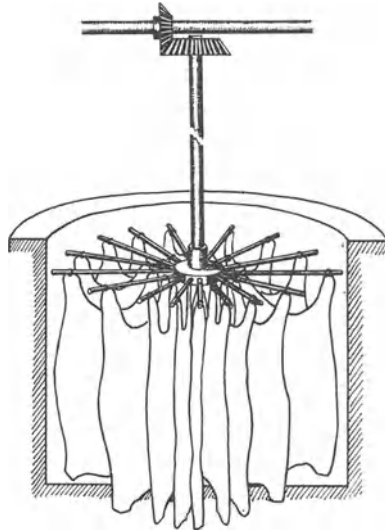


Abb. 65. Drehächer.

liches, mit Löchern versehenes Druckrohr wieder zurückgedrückt; die dadurch verursachte Durchrührung wird mehrmals täglich vorgenommen. Kostspielige Anlage.

An einigen Beispielen soll — für den praktisch unerfahrenen Leser — die Äscherarbeit in ihrer technischen Durchführung gezeigt werden; es handelt sich dabei nicht um allgemeingültige Verfahren, denn jeder Betrieb wird seine eigene Arbeitsweise für seine Zwecke wählen.

1. Beispiel: Dreiäscherverfahren.

Jede von der Weiche kommende Häutepartie gelangt zuerst in den alten (zweimal gebrauchten), dann in den mittleren (einmal gebrauchten) und dann in den frischen Äscher. Die beiden ersten Äscher seien Haarlockerungsächer, der dritte Äscher sei Schwellächer. Die Haarlockerungsächer erhalten einen  $\text{Na}_2\text{S}$ -Zusatz, von dessen Menge die Äscherdauer abhängt.

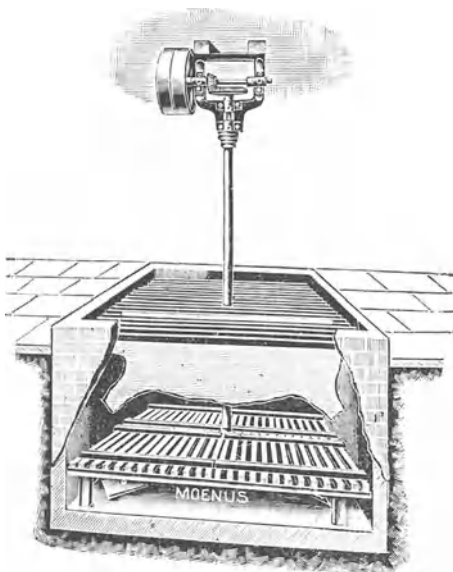


Abb. 66. Rührächer.

Durch die Mitte der Äschergrube ragt eine vertikale Welle, an deren unterem Ende ein Flügel sitzt, der sich unter einem Holzrost bewegt und für zeitweises Aufrühren sorgt. Die Häute werden über Stangen oder an Haken eingehängt. Die Welle ist durch eine Rose geschützt.

Seien I, II und III die drei Äschergruben oder Äschergeschirre, a, m und f die Bezeichnungen für alte, mittlere und frische Äscher und  $H_1$ ,  $H_2$  und  $H_3$  die aufeinanderfolgenden Hautpartien, und sei bei Beginn unserer Betrachtung  $H_1$  seit drei Tagen im frischen,  $H_2$  ebensolange im mittleren,  $H_3$  im alten Äscher, so wird nun folgende Änderung stattzufinden haben:

Alle drei Hautpartien werden aufgeschlagen (bzw. durch den Krahn aus der Äscherbrühe gehoben) und abtropfen gelassen.  $H_1$  verläßt den Äscherbetrieb; der in III befindliche Äscher ist ein mittlerer Äscher geworden und in ihn gelangt  $H_3$  (aus dem alten Äscher). In I ist nun ein dreimal gebrauchter

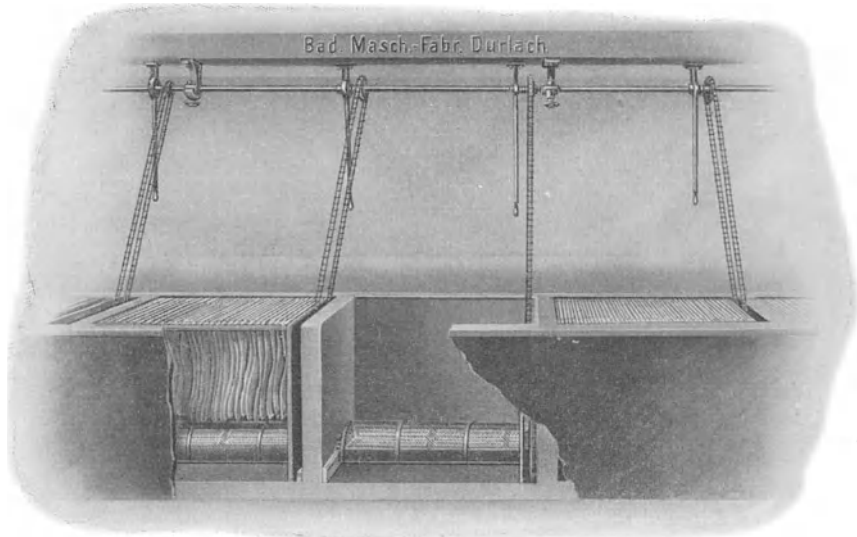


Abb. 67. Rührächer, System Schmidt.

Am Boden der Äschergrube ist ein vierflügeliges Haspelrad angebracht, das durch ein Drahtgeflecht abgedeckt ist und zeitweise in Bewegung gesetzt wird. Der Antrieb erfolgt innerhalb (oder außerhalb) der Äschergrube z. B. durch Kettenantrieb.

Äscher; dieser wird weglaufen gelassen und I mit einer frischen Äscherbrühe gefüllt. Hier hinein gelangt  $H_2$  (aus dem mittleren Äscher). In II ist nun ein alter Äscher, und in diesen wird eine neue Hautpartie  $H_4$  (aus der Weiche) gebracht.

Es ergibt sich demnach folgendes Bild:

Vor dem Wechsel:	I	II	III
	a	m	f
	$H_3$	$H_2$	$H_1$
Nach dem Wechsel:	f	a	m
	$H_2$	$H_4$	$H_3$ .

Nach weiteren drei Tagen wird ein analoger Wechsel vorgenommen und es ergibt sich dann:

m	f	a
$H_4$	$H_3$	$H_5$ .

Der frische Äscher sei — in unserem Falle — ein reiner Kalkächer; bei dem Übergang zum mittleren Äscher erhält er einen Zusatz von Schwefelnatrium.



Ebenso kann der Äscher, ehe er als alter Äscher weiterzuwirken hat, einen nochmaligen Zusatz von Schwefelnatrium erhalten.

Die Enthaarung kann nach dem frischen Äscher oder nach dem mittleren Äscher erfolgen. Man kann die Haarlockerungsächer etwas wärmer halten als den Schwellächer und man kann die Haarlockerung auch nach dem ersten (alten) Äscher erfolgen lassen (durch entsprechenden  $\text{Na}_2\text{S}$ -Zusatz) und die beiden anderen Äscher als Schwellächer wirken lassen; in diesem Falle kann man nach dem alten Äscher enthaaren. Das Entfleischen wird man besser nach dem Schwellächer vornehmen. Für zeitweises Umrühren ist Sorge zu tragen.

Es ist zu empfehlen, das Enthaaren dann vorzunehmen, wenn genügende Haarlockerung erfolgt ist und nicht länger als notwendig damit zu warten; dadurch wird auch eine unnötige Wertverminderung der Haare vermieden. Nach erfolgter Enthaarung muß man die Gefahr der Kalkschattenbildung beachten, indem man längere Berührung mit der Kohlensäure der Luft vermeidet. Denn die im Narben erfolgte  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung gehört zu den unangenehmsten Fehlern der Wasserwerkstätte. Bei Sohllederhäuten ist zu beachten, daß übermäßige Äscherdauer das Blößengewicht verringert und die gelösten Stickstoffmengen vermehrt<sup>1)</sup>.

Wenn jede Häutepartie  $n$  Tage in jedem Äscher verbleibt, so wird nach  $n$  Tagen eine neue Partie aus der Weiche in den Äscher gelangen und eine geäscherte Partie den Äschergang verlassen. Will man täglich eine Partie einarbeiten, so sind  $n$  solche Äschergänge einzurichten.

## 2. Beispiel: Zweiäscherverfahren.

Jeder Äscher dient zweimal als Schwellächer, dann — nach entsprechender Anschärfung — zweimal als Haarlockerungsächer. Die Häute kommen aus der Weiche zuerst in die Haarlockerungsächer und dann in die Schwellächer. Der zweimal gebrauchte Haarlockerungsächer wird entleert und mit frischer Äscherbrühe beschickt. Es ergibt sich folgendes Bild (Bedeutung der Zahlen und Buchstaben:  $a_1$  = zum erstenmal als alter Äscher;  $a_2$  = zum zweitenmal als alter Äscher;  $f_1$  = zum erstenmal als frischer Äscher;  $f_2$  = zum zweitenmal als frischer Äscher; sonst wie im 1. Beispiel).

	I	II
Vor dem 1. Wechsel:	$a_2$ $H_3$	$f_2$ $H_2$
Nach dem 1. Wechsel:	$f_1$ (frisch angestellt) $H_2$	$a_1$ $H_3$ ( $H_2$ verläßt den Äschergang;
„ „ 2. „	$f_2$ $H_3$	$a_2$ $H_4$ tritt neu ein) $H_4$
„ „ 3. „	$a_1$ $H_4$	$f_1$ (frisch angestellt) $H_3$ ( $H_3$ verläßt den Äschergang;
„ „ 4. „	$a_2$ $H_5$	$f_2$ $H_5$ tritt neu ein) $H_4$

<sup>1)</sup> E. Stiasny, Der Gerber 1906, 201 und G. D. McLaughlin und E. R. Theis, J.A.L.C.A. 20, 246 (1925).

Wenn jede Partie  $n$  Tage in jedem Äscher ( $a_2, a_1, f_2, f_1$ ) bleibt, so ist die gesamte Äscherdauer  $4n$  Tage.

Die Enthaarung kann nach erfolgter Haarlockerung (z. B. nach  $a_1$ ) oder nach beendigem Äsbergang erfolgen. Ansonsten gilt das im 1. Beispiel Gesagte.

Die Grubenäscherung wurde in den letzten Jahren weitgehend durch die Haspel- und Faßäscherung verdrängt. Haspeläscherung wird für Felle, Faßäscherung vorwiegend für Häute angewendet.

Die Haspeläscherung (siehe Abb. 68) gestattet, bei schonender Bewegung der Felle und bequemer Einhaltung der gewählten Temperatur (geschlossener

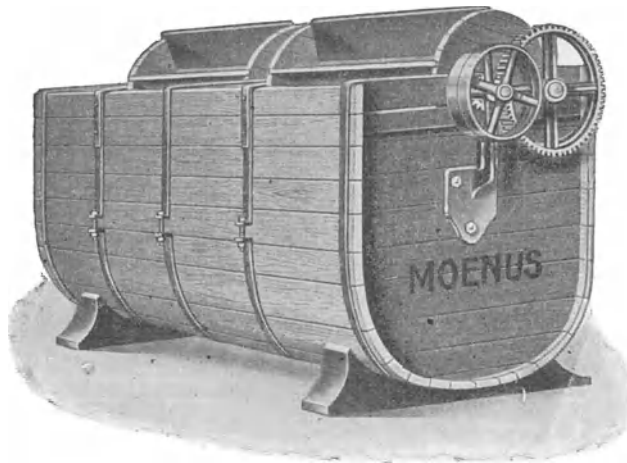


Abb. 68. Haspel.

Das Haspelgefäß ist aus Holz oder Beton. Das Flügelrad ist stets aus Holz. Umdrehungszahl 15—25 pro Minute. Der Haspel dient besonders für Felle zum Weichen, Äschern, Entkälken, Beizen und Gerben.

Haspel) jeden Grad der Haarlockerung und der Einwirkung auf das Corium durch geeignete Art und Menge der Äscherstoffe herbeizuführen. Die Betriebskontrolle und die Einhaltung aller wesentlichen Äscherbedingungen sind erleichtert. Die Haspelbewegung kann durch Ruhepausen beliebig eingeschränkt werden.

Häufig wird die Haspeläscherung nach erfolgter Haarlockerung (z. B. durch Anschwöden) und nach dem darauffolgenden Enthaaren vorgenommen, so daß man nur auf die Erzielung einer Blöße von gewünschtem Schwellungs- und Prallheitsgrad hinzuarbeiten braucht.

Die Faßäscherung (siehe Abb. 69) ist weniger einfach und harmlos; denn die Bewegung von Häuten im Faß bedeutet stets eine Beanspruchung des Faserwebes, besonders in den Flanken. Vielfach wird deshalb die Faßäscherung nur mit dem Abfall (nach dem Crouponieren) vorgenommen. In vielen anderen Betrieben hat sich aber die Faßäscherung durchwegs eingeführt. Es werden dabei gewöhnlich so stark angeschärfte Äscherbrühen verwendet, daß die Haare mit der Oberhaut im Faß zerstört (versülzt) und entfernt werden. Der Verlust der Haare wird durch Ersparnis an Arbeit und Zeit ausgeglichen. Es ist wichtig, die Faßbewegung in schonenden Grenzen zu halten und besondere Prallheit der Häute zu vermeiden, um eine Beschädigung der Häute durch Reiben am Faß zu verhindern. Zu diesem Zwecke wird die Umdrehungszahl des

Äscherfasses niedrig gehalten (ca.  $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  pro Minute), und das Faß so groß gewählt, daß die Häute sich ausbreiten können; es werden ferner häufige und längere Pausen in der Faßbewegung eingeschaltet, so daß z. B. auf 10—15 Minuten langes Rotieren  $\frac{1}{2}$ —1stündiges Ruhen des Fasses folgt. Im weiteren Verlaufe der Faßäscherung genügt es, nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündigen Pausen 5—6 Faßumdrehungen vorzunehmen. Um den gewünschten Schwellungs- und Prallheitsgrad nicht zu übersteigen, gibt man der Äscherbrühe häufig Kochsalz zu. Über die Wirkung des Kochsalzes liegen Versuche von McLaughlin<sup>1)</sup> vor. Danach hemmt Kochsalz die Zerstörung der Oberhaut und verlangsamt die Haarlockerung.

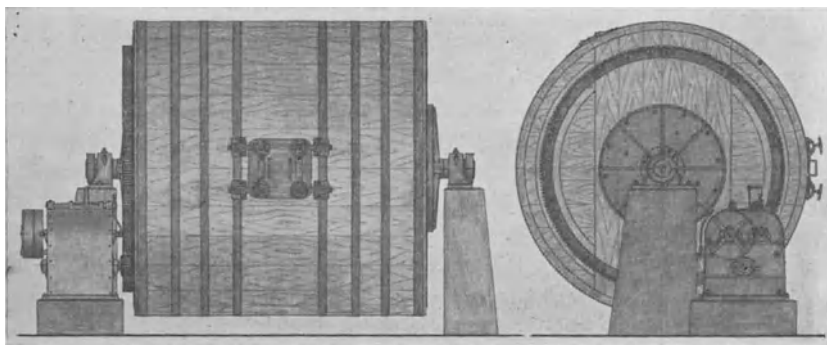


Abb. 69. Äscherfaß.

Übliche Größen: 2,0 × 2,0 bis 3,0 × 3,0 m.

Umdrehungszahl: Zum Äschern 0,75 bis 1,5 pro Minute; zum Nachwaschen 4 bis 6 pro Minute.

Innenausrüstung: Zapfen und niedrige Schaufeln.

Zur Außenausrüstung gehören ein dichtschießender Deckel (zum Äschern) und ein Lattendeckel (zum Auswaschen).

Die Mengenverhältnisse der Äscherstoffe schwanken in verschiedenen Betrieben stark. Als Beispiele aus dem Schrifttum seien angeführt (in Prozent vom Hautgewicht):

3—5% Na <sub>2</sub> S	2% Na <sub>2</sub> S	4—6% CaS	2,5% Na <sub>2</sub> S
3—5% NaCl	5% Ca(OH) <sub>2</sub>	200% H <sub>2</sub> O	3,5% CaCl <sub>2</sub>
200—300% H <sub>2</sub> O	200% H <sub>2</sub> O		1,5% Ca(OH) <sub>2</sub>
			200% H <sub>2</sub> O

Es werden aber auch viel stärkere Sulfidkonzentrationen angewandt.

Unmittelbar nach erfolgter Äscherung werden die Häute im gleichen Faß bei geöffneter Türe mit zu- und ablaufendem Wasser gründlich gespült; hierbei wird die Tourenzahl des Fasses zweckmäßig auf 4—6 erhöht.

Es ist wiederholt erwähnt worden, daß man Haarlockerung und Vorbereitung des Coriums für die Gerbung zweckmäßig trennt, und daß man dies durch Anschwöden (zwecks Haarlockerung) und nachfolgendes Äschern besorgen kann. Das Anschwöden geschieht durch Aufstreichen eines Haarlockereungsbreies auf die Fleischseite, oder — wo das Haar nur geringen Wert besitzt — auf die Haarseite. Der Anschwödebrei besteht aus einer Lösung von

<sup>1)</sup> G. D. McLaughlin, J. T. Highberger und E. K. Moore, J.A.L.C.A. **22**, 345 (1927).

Natriumsulfid (seltener Calciumsulfid), die mit Kalk zu der gewünschten Konsistenz gebracht wird. In manchen Fällen wird auch ein dem Arsenikäscher entsprechender Schwödebrei verwendet. Rindshäute werden einzeln mit dem Schwödewedel (Stöcke, an deren einem Ende lange Fäden sich befinden, die in den Schwödebrei getaucht werden) bestrichen, dann auf Stapel gelegt und bis zur eingetretenen Haarlockerung liegen gelassen. Kalb-, Schaf- und Ziegenfelle werden in breiten Haufen, mit der Fleischseite nach oben, aufgestapelt und mit dem Schwödebrei bestrichen, dann zusammengefaltet und liegen gelassen. In manchen Betrieben werden die zusammengefalteten Felle in einer Grube dicht aufgeschichtet und dann mit Wasser überdeckt. Neuerdings wird das Anschwöden auch mechanisch besorgt, indem die auf einer Platte ausgebreiteten Felle unter einer Spritzvorrichtung vorbeigeführt und mit Enthaarungsbrei bedeckt werden<sup>1)</sup>.

Je nach der verwendeten Sulfidkonzentration läßt man die Felle kürzere oder längere Zeit (zwischen 1 und 24 Stunden) liegen, ehe sie zur Enthaarung bereit sind. Man verwendet durchschnittlich 10—20 kg Schwefelnatrium (krist.) auf 100 l Schwödebrei, was  $\frac{1}{24}$ — $\frac{1}{12}$  molaren  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösungen entspricht. Es ist besser, milde und langsam, als scharf und rasch zu arbeiten. Beim Anschwöden ist Berührung des Schwödebreies mit den Haaren (Wolle) zu vermeiden, und es sind die Rückenpartien dicker zu bestreichen als die Flanken.

Es würde zu weit führen, die praktische Durchführung des Äscherns für alle Ledersorten (schwere und leichte Sohlleder, Riemen- und Blankleder, schwere und leichte Oberleder, Feinleder, Sämischleder und Glacéleder) einzeln zu besprechen. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß man um so weniger Prallheit bzw. um so mehr Weichheit der geäscherten Blöße anstrebt, je weiter man in der angegebenen Reihenfolge vom Sohlleder zum Feinleder fortschreitet. Man wird also z. B. bei der Grubenäscherung von Sohlleder nach erfolgter Haarlockerung prallmachende Schwelläscher verwenden. Der frische Kalkäscher wird in diesen Fällen eine Anschärfung mit Hydroxylionen bildenden Zusätzen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  u. dgl., siehe S. 232) erfahren können. Umgekehrt wird man es bei Oberleder und Feinleder vermeiden, nach erfolgter Haarlockerung stark zu schwellen und prall zu machen; man pflegt zu diesem Zwecke dem frisch angestellten Kalkäscher, um seine prallmachende Wirkung zu mäßigen, etwas von einem alten Äscher zuzusetzen (man läßt z. B. beim Entleeren des gebrauchten Äschers etwas von der alten Äscherbrühe zurück, ehe man im gleichen Geschirr den frischen Äscher herrichtet). Man kann die gleiche Wirkung auch durch Zusatz mäßiger Mengen von Ammonsalzen erreichen und die weichmachende Wirkung dem dabei gebildeten Ammoniak überlassen. Die Äschertemperatur wird im allgemeinen um so höher gewählt, je mehr man sich in der obigen Reihe dem Feinleder nähert, wobei man aber die Grenze von 30° C nicht überschreiten soll. Auch die Dauer des Äscherns richtet sich nach der Ledersorte. Äscherzusammensetzung, Temperatur und Dauer des Äscherns sind aber nicht nur mit Rücksicht auf die gewünschte Prallheit bzw. Weichheit der Blößen, sondern auch im Hinblick auf den Grad der Anpeptisierung der Hautfaser zu wählen, der von großem Einflusse ist auf die Eigenschaften des fertigen Leders.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. D.R.P. 452 578, Maschinenfabrik Turner und P. Schneider (1924).

Die gelinde Anpeptisierung der Hautfaser bildet den wichtigsten Vorgang beim Beizen der Felle (siehe 12. Kapitel), und daraus ergibt sich, daß Äscherungsmethode und Beizbedingungen einander angepaßt werden müssen.

Die Besprechung der Hydroxylionenäsker und der Sulfidäsker wurde etwas ausführlicher vorgenommen, weil diese Äscher heute noch fast ausschließlich in Gebrauch sind. Andere Äscherverfahren (Säureäsker, Reduktionsäsker, Fermentäsker und sonstige Äscher) sollen nur kurz besprochen werden.

#### Säureäsker.

J. T. Wood<sup>1)</sup> beobachtete, daß ein mit Sublimat und Ameisensäure sterilisiertes Kalbfell nach achttägiger weiterer Einwirkung von Ameisensäure Haarlockerung zeigte. U. Thuau<sup>2)</sup> fand, daß schweflige Säure bei gesalzenen Fellen Haarlockerung bewirkt, daß diese aber ausbleibt, wenn das Kochsalz vorher weggespült wurde. Die schwellungshemmende Wirkung des Kochsalzes wird hierbei als wesentlich angesehen. E. Nihoul<sup>3)</sup> hingegen erhielt auch bei Abwesenheit von Kochsalz Haarlockerung durch schweflige Säure, sowie auch durch andere Säuren. R. H. Marriott<sup>4)</sup> erzielte Haarlockerung bei Einwirkung von Essigsäure ( $\frac{1}{4}\%$ ) und Kochsalz (1,4 g/l), gleichgültig, ob Sublimat gegenwärtig war oder nicht. Er schließt daraus, daß die Haarlockerung nicht durch bakterielle Ursachen, sondern durch Säurewirkung (Hydrolyse der Schleimschichtproteine) zustande kommt. Es ist aber auch die Mitwirkung vorgebildeter Bakterienfermente zu erwägen. Bei der haarlockernden Wirkung alter Säurebrühen könnte es sich ebenfalls neben Fermentwirkung um Säurewirkung handeln. (Die durch wiederholtes kaltes Auslaugen von Gerbstoff weitgehend befreite Versatzlohe gibt bei weiterer Behandlung an Wasser Säure ab, und diese Säurebrühen wurden in alter Zeit zur Haarlockerung von Unterlederhäuten verwendet<sup>5)</sup>). Praktische Bedeutung haben die Säureäsker nicht gewonnen, denn es hat sich gezeigt, daß nach den bisher vorgeschlagenen Methoden die Haarlockerung nur ungenügend ist, daß die Grundhaare nicht entfernt werden und daß die Oberhaut nicht so gründlich wie wünschenswert entfernt werden kann.

#### Methylamin-Äsker.

Größeres Interesse verdient die Haarlockerung mit Methylamin. G. D. McLaughlin<sup>6)</sup> fand, daß primäre Amine bei Gegenwart von Kalk stark haarlockernd wirken, während sekundäre und tertiäre Amine diese Wirkung nicht ausüben. Es ist also möglich, daß ein geringer Gehalt von Methylamin in alten Äschern für die bevorzugte Haarlockerung solcher Äscher verantwortlich ist. Die Gegenwart von Aminen in alten Äschern wurde von den genannten Ver-

<sup>1)</sup> Siehe J. A. Wilson, Lederfabrikation, 2. Aufl., Deutsche Bearbeitung von E. Stather und M. Gierth, S. 293.

<sup>2)</sup> Coll. 1908, 362.

<sup>3)</sup> Bourse aux Cuirs de Liege (1908), Nr. 38.

<sup>4)</sup> J.I.S.L.T.C. 5, 2 (1921).

<sup>5)</sup> Heinzerling, Grundzüge der Lederbereitung S. 68 (Braunschweig 1882).

<sup>6)</sup> G. D. McLaughlin, J. T. Highberger und E. K. Moore, J.A.L.C.A. 22, 345 (1927).

fassern mit der Hoffmann'schen Carbylaminreaktion nachgewiesen. Die Bildung der Amine wird durch die dekarboxylierende Wirkung der Fäulnisbakterien auf die Abbauprodukte der Proteine (Aminosäuren) erklärt. Diese Bildung von Aminen erfolgt schon während der post mortem-Vorgänge und erfährt eine deutliche Steigerung in der Weiche (besonders bei Temperaturen über 20° C.). Der Amingehalt der Äscher stammt größtenteils aus jenen Aminen, die aus der geweichten Haut in die Äscherflüssigkeit hinausdiffundierten. Da der Äscher die Tätigkeit der Fäulnisbakterien stark hemmt, so findet im Äscher auch keine nennenswerte Neubildung von Aminen statt<sup>1)</sup>.

Eine wie vielfach stärkere Wirkung Methylamin im Vergleich zu Ammoniak ausübt, geht aus Tabelle 43 hervor, welche die Wirkung bei 27° C und bei Abwesenheit von Kalk zeigt .

Tabelle 43.

CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	o,01 molar	p <sub>H</sub> = 10,6	Haarlockerung nach 18 Stunden
„	0,1 „	„ = 11,6	„ „ 1 „
„	0,5 „	„ = 12,1	„ „ 1/2 „
NH <sub>3</sub>	0,15 „	„ = 11,2	„ „ 18 „
„	5 „		„ „ 1 „

Noch stärker tritt die Überlegenheit von Methylamin bei Gegenwart von Kalkmilch hervor. Hier zeigt eine 0,001 molare Lösung von Methylamin die gleiche Haarlockerungsbeschleunigung wie eine 5 molare Lösung von Ammoniak. McLaughlin teilt ferner mit, daß Methylamin die Oberhaut stärker angreift als Sulfide dies tun, daß aber das Corium von Methylamin schwächer angegriffen wird als von Sulfiden. Es scheint nur eine Frage der Herstellungskosten zu sein, ob Methylamin eine wichtige Rolle in der Wasserwerkstätte der Gerbereien spielen wird oder nicht. Auch Äthylendiamin beschleunigt stark die Haarlockerung. Die Verwendung von Äthylendiamin (sowie von Pyridin, Piperidin, Harnstoff und anderen Stickstoffbasen) zur Vorbehandlung vor der eigentlichen Enthaarung war bereits Gegenstand des D.R.P. 482 418 (vgl. S. 231).

P. Pawlowitsch<sup>2)</sup> fand, daß die haarlockernde Wirkung von Methylamin durch Erhöhung der Äschertemperatur wesentlich gesteigert wird. Er erreichte bei 30° mit 1 g/l Methylamin in 24 Stunden Haarlockerung, während die 7—8fache Methylaminkonzentration notwendig war, um bei gewöhnlicher Temperatur in 24—48 Stunden Enthaarung zu bewirken.

Von ausschließlich theoretischem Interesse ist die Beobachtung H. B. Merrills<sup>3)</sup>, daß alkalische Lösungen von Zinnchlorür haarlockernd und haarzerstörend wirken. Diese Wirkung tritt sowohl dann auf, wenn Zinnchlorür und Kalkwasser hintereinander, wie wenn sie gleichzeitig zur Einwirkung gelangen. In beiden Fällen verursacht eine 1%ige Zinnchlorürlösung nach 48 Stunden Zerstörung der Haare. Der p<sub>H</sub>-Wert der Stannitlösung muß über 11,4 liegen, wenn Haarlockerung stattfinden soll. Bei p<sub>H</sub> = 11,8 bewirkt eine 0,1%ige Zinnchlorürlösung in zwei Tagen Haarlockerung. Kalkmilch, die 0,5 g/l SnCl<sub>2</sub> ent-

<sup>1)</sup> G. D. McLaughlin, J. T. Highberger und E. K. Moore, J.A.L.C.A. **23**, 318 (1928).

<sup>2)</sup> Der Gerber 1930, S. 97.

<sup>3)</sup> J.A.L.C.A. **22**, 230 (1927); Coll. 1927, 458.

hält, verursacht Haarlockerung in zwei Tagen; bei einem Gehalt von 5 g/l wird das Haar zerstört, aber die Haarwurzeln bleiben zurück. Die Wirkung äquivalenter Mengen von Zinnchlorür und Schwefelnatrium ist in bezug auf Haarlockerung und Keratinabbau die gleiche. Merrill wurde zu seinen Versuchen mit Zinnchlorür durch seine Auffassung über das Wesen der Sulfidwirkung auf Keratine geführt; die Annahme, daß es sich hierbei um einen reduktiven Eingriff auf die Cystinbausteine des Keratins mit nachfolgender Hydrolyse durch alkalische Äscherflüssigkeiten handelt, wurde durch das Verhalten der Stannosalze bestätigt. Stannosalze sind wirkungslos.

#### Ferment-Äscher.

Von praktisch großer Bedeutung werden sich voraussichtlich die Ferment-äischer erweisen. Diese beruhen auf der Tatsache, daß die Protoplasmaproteine der Schleimschicht durch manche Fermente hydrolysiert werden, während die Keratine des Haares und der Hornschicht der Oberhaut gegen dieselben Fermente resistent sind. Das gleiche Prinzip gilt für den Schwitzvorgang (siehe S. 262), bei dem Bakterienfermente die haarlockernde Wirkung ausüben und bei alten, nicht oder mäßig angeschärften Kalkäschern, bei denen die Mitwirkung von Bakterienfermenten angenommen werden darf. Auch die durch Fäulnis verursachten haarlässigen Rohhautstellen bieten Beispiele für Haarlockerung durch Bakterienfermente. Während es sich hierbei aber um schwer oder gar nicht kontrollierbare Fermentwirkungen handelt, bildet die von O. Röhm<sup>1)</sup> 1913 eingeführte Haarlockerung mit tryptischen Verdauungsfermenten ein planmäßiges Verfahren, bei dem sich die Fermenttätigkeit in den gewünschten Grenzen halten läßt.

Bei allen auf diesem Grundsatz aufgebauten Haarlockerungsverfahren wird die Haut in gequollenem Zustande der Fermentwirkung ausgesetzt. Dies steht in Übereinstimmung mit der alten Erkenntnis, daß Proteine durch Quellung für den fermentativen Abbau geeigneter gemacht werden.

Nach D.R.P. 268 873 (1910) werden die gewickelten Felle 1—3 Tage mit einer Schwellauge behandelt, die 2—3 g NaOH pro Liter enthält (d. i.  $n/20$ — $n/13$ ); dann gelangen die Felle zwecks Verringerung ihrer Alkalität auf einige Stunden in eine ca.  $n/10$  Bikarbonatlösung, und schließlich werden sie mit einer Trypsinlösung behandelt, die zwecks Sterilhaltung einen Zusatz von Kresolseife erhielt. In diesem „Araäscher“ bleiben die Felle 24 Stunden; sie erfahren dabei Haarlockerung und gleichzeitig Beizwirkung.

Zur Milderung der Schwellwirkung verwendete O. Röhm<sup>2)</sup> später als Schwellbrühe eine Mischung von Natronlauge und Natriumsulfat. Durch Zusammenschmelzen von Ätznatron und Natriumsulfat wurde ein Schwellstoff („Arapali“) erhalten, dessen Lösungswärme zur Anwärmung des Bades auf die gewünschte Temperatur ausgenützt wird.

Als Vorteile des „Araäschers“ sind anzuführen: Das Vermeiden des Kalkes und der mit der Verwendung von Kalk verbundenen Fehlerquellen (Kalkschatten). Das Vermeiden unkontrollierbarer Bakterienwirkungen, wie sie in

<sup>1)</sup> Coll. 1913, 374.

<sup>2)</sup> D.R.P. 389354, Zusatz zu D.R.P. 386017, Coll. 1924, 141.

alten Äschern von mäßiger Alkalität vorkommen. Das Vermeiden aller die Haare angreifenden Hilfsstoffe (Sulfide). Erhöhte Sauberkeit und Vereinfachung der Arbeiten der Wasserwerkstätte und Erleichterung der Abwasserreinigung. Schonung der Hände der Arbeiter (keine „Kalklöcher“). Ferner werden als Vorteile erhöhtes Blößen- und Ledergewicht sowie Schonung der Hautsubstanz (volle Flanken) hervorgehoben.

J. A. Wilson und A. F. Gallun<sup>1)</sup> haben in planmäßigen Versuchen die Wirkung des Araäschers nachgeprüft; sie fanden, daß bei genügender Trypsinkonzentration Haarlockerung auch unter Toluolabschluß, also ohne bakterielle Mitwirkung stattfindet und daß es gleichgültig ist, ob die in der Vorbehandlung erfolgende Schwellung durch Säure (n/20 HCl) oder Alkali (n/20 NaOH) bewirkt wird; in beiden Fällen ergab 24stündige Nachbehandlung mit Trypsin (1 g/l) vollständige Haarlockerung. Ohne quellende Vorbehandlung tritt Haarlockerung nur bei hoher Fermentkonzentration (10 g/l) auf.

Dem Araäscher sind bald andere Fermentätscher gefolgt, von denen einige hier erwähnt seien:

Die chemische Fabrik Haltingen<sup>2)</sup> hat sich ein Verfahren patentieren lassen, bei welchem man dem Weichwasser ein Kotpräparat (aus alkalisch vergohrenem Hunde- oder Hühnerkot; zum Beizen ungeeignete Kotsorten sollen besonders wirksam sein), sowie etwas Alkali zwecks Quellung zugibt. Haarlockerung erfolgt nach den Angaben des Patentes in 1—2 Tagen unter Schonung von Haaren und Haut.

Unter dem Namen Sojal (früher Piltan genannt) erscheint ein Präparat der Soc. Lengrand, Krall & Co.<sup>3)</sup> im Handel, das eine auf Reis gezüchtete Kultur von *Aspergillus oryzae* enthält, die auf einen mit Keratin, Elastin und Hautsubstanz versetzten Reis übertragen wurde. Die Felle werden mit Sodalösung 24 Stunden vorbehandelt, dann gewaschen, mit Bikarbonat abgestumpft und mit dem Fermentpräparat behandelt.

Ein anderes Verfahren<sup>4)</sup> verwertet die Fermente von *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum*. Der aus stärkehaltigen Samen (Mais, Soja, Rizinus, Lein usw.) bestehende Nährboden wird einer Milchsäuregärung unterworfen und erhält Zusätze von Aktivatoren und Fettemulgatoren; dann werden die Pilzsporen eingesät und die Milchsäure neutralisiert. Die erst alkalisch (oder sauer) vorgeschwellten, dann mit Bikarbonat (bzw. Ammoniak) entquellten und gewaschenen Felle werden auf der Fleischseite mit dem Fermentpräparat bestrichen.

Marcell Massin<sup>5)</sup> verwendet Kulturen von Mikrokokken, Diplokokken und Streptokokken, die in wäßriger Lösung bei 20—25° C auf die Fleischseite der Felle gestrichen werden und nach 12—48 Stunden Haarlockerung bewirken sollen.

Auf Fermentwirkung beruht auch, nach Ansicht von P. Pawlowitsch<sup>6)</sup>, die haarlockernde Wirkung der gewöhnlichen Äscher. Die aus der Weiche in den

<sup>1)</sup> Chemistry of Leather Manufacture, 2. Aufl., 1. Bd., S. 313.

<sup>2)</sup> D.R.P. 391314, Coll. 1924, 180.

<sup>3)</sup> Franz. Pat. 558132 (1922).

<sup>4)</sup> Le Petit, Franz. Pat. 609316 und Engl. Pat. 250907.

<sup>5)</sup> Franz. Pat. 622704. <sup>6)</sup> Der Gerber 51, 18 (1925).



Äscher mitgebrachten Bakterien werden durch die Äscheralkalität getötet (schon halbgesättigtes Kalkwasser hemmt die Bakterientätigkeit), so daß nur die gebildeten Bakterienfermente wirksam bleiben. Der Kalk selbst wirkt aktivierend (roofach) auf diese Fermente, ohne daß er selbst — als Alkali — genügend befähigt wäre, durch Hydrolyse der Schleimschicht haarlockernd zu wirken.

Im Anschluß an die obigen Haarlockerungsverfahren seien noch — als Ergänzung zu den schon erwähnten Methoden — folgende Verfahren mitgeteilt:

- S. Nordenflycht<sup>1)</sup> verwendet  $\text{Na}_2\text{S}_2$  mit einer zur Überführung in  $\text{Na}_2\text{S}$  ungenügenden  $\text{NaOH}$ -Menge.
- H. C. Roß, H. C. Marris und W. Walker<sup>2)</sup> empfehlen eine Äscherbrühe, die durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel und Zusatz von Ammoniak zu der auf  $s = 1,12$  gestellten dunkelorange gefärbten Lösung bereitet ist.
- P. Pawlowitsch und A. Smetkin<sup>3)</sup> behandeln zuerst mit einer Sulfidlösung bei  $p_{\text{H}} = 7$  oder  $< 7$  (dies kann die Weiche ersetzen) und nach dem Auswaschen mit einem Gemisch von Natronlauge, Kalk oder Wasserglas<sup>4)</sup>.
- J. E. Weisberg<sup>5)</sup> äschert in großen Fässern ( $3 \times 3$  m), indem er erst mit einer 2%igen Schwefelnatriumlösung bei  $30^\circ \text{C}$  laufen läßt ( $n = 4$ ), dann kurz wäscht und schließlich Kalkmilch oder Natronlauge ins Faß zulaufen läßt.
- Fritz Ullmann<sup>6)</sup> empfiehlt Äscherbrühen aus Kalk mit weniger als 1%  $\text{NaSH}$ .
- H. Benfly<sup>7)</sup> leitet die Abgase von Schwefelkohlenstofföfen in eine Mischung von Schwefelnatrium und Ätzkalk und empfiehlt das Produkt als Enthaarungsmittel.
- Otto Murtfeld<sup>8)</sup> empfiehlt Zusätze pflanzlicher Gerbstoffe zu alkalischen Äscherbrühen. Das „Protektol“ soll auf gleicher Grundlage beruhen.
- E. Bohon, E. Maillard und P. Maillard<sup>9)</sup> arbeiten mit einer heiß bereiteten Mischung von Seife, Phenol und Natronlauge.
- U. J. Thuau und Marcel Massin<sup>10)</sup> enthaaren mit flüssiger Luft (bei  $-180^\circ \text{C}$ ). Ob dabei die ganze Oberhaut mit Haarwurzeln und Grundhaaren entfernt wird, erscheint zweifelhaft.
- Louis Houben<sup>11)</sup> verwendet für je 35 Häute 30 kg Kalk und 10 kg Schwefelnatrium und setzt 6 l Salzsäure zu. Zweckmäßiger wäre es wohl, Kalk und Schwefelnatrium mit Chlorcalcium und Kochsalz zu versetzen.
- F. Ossipenko erreicht rasche und restlose Enthaarung durch Vorbehandlung mit Glukose und Sulfit und 18stündige Behandlung mit Kalk.

<sup>1)</sup> Engl. Pat. 191431, Coll. 1925, 644.    <sup>2)</sup> Engl. Pat. 241666, Coll. 1927, 368.

<sup>3)</sup> Russ. Pat. 8210, Coll. 1926, 590.

<sup>4)</sup> Die Verwendung von Wasserglas zum Schutz der Haare gegen Schwefelnatrium bildete den Gegenstand des D.R.P. 434569 von M. Bergmann, E. Immen-dörfer und H. Löwe, Coll. 1926, 586.

<sup>5)</sup> Russ. Pat. 9500, Coll. 1926, 590.

<sup>6)</sup> Engl. Pat. 246114; das Gleiche empfiehlt H. Benfly im D.R.P. 436150, Coll. 1927, 54.

<sup>7)</sup> D.R.P. 436149, Coll. 1927, 54.

<sup>8)</sup> Der Gerber 51, 131 (1925); Coll. 1927, 168.

<sup>9)</sup> Franz. Pat. 590901.

<sup>10)</sup> Franz. Pat. 552889, Coll. 1926, 96; ein gleiches Verfahren wurde von Louis Stern patentiert, U.S.P. 1019854.

<sup>11)</sup> Le Cuir 1922, Coll. 1923, 143.

### Das Schwitzen.

Diese Art der Haarlockerung beruht auf der Zerstörung der Stachelschicht durch Bakterien. Es wird eine gelinde, möglichst kontrollierbare Fäulnis eingeleitet, bei der man anstrebt, daß sie nur die Proteine der Oberhaut nicht aber die wertvollen Bestandteile des Coriums angreift.

Diese Art der Haarlockerung ist die älteste und wurde allmählich durch das Äschern und Anschwöden verdrängt. Für manche Ledersorten wird das Schwitzen aber auch heute noch verwendet; dies gilt vor allem für gewisse Arten von Sohlleder („geschwitzte Sohlleder“) die heute noch in der Rheingegend und in den Vereinigten Staaten hergestellt werden und für Schaf- und Lammfelle, die in Frankreich, Italien, England, Neuseeland usw. noch in großen Mengen geschwitzt werden.

In früheren Zeiten wurde das Schwitzen so durchgeführt, daß man die geweichten Häute in Haufen übereinanderschichtete und zugedeckt solange liegen ließ, bis durch einen spontan einsetzenden Fäulnisvorgang Haarlockerung eintrat. Dabei waren natürlich die im Innern des Haufens befindlichen Häute mehr gefährdet, als die äußeren, und es mußten die Haufen täglich 1—2 mal umgeschichtet werden; die haarlässig gewordenen Häute wurden ausgeschieden. Manche Gerber haben die Dauer der Haarlockerung verkürzt, indem sie den Haufen mit warmem Dünger bedeckten; dadurch wurde natürlich die Gefahr von Fäulnischäden erhöht. Andere Gerber bestreuten die Fleischseite mit Salz oder bestrichen sie mit Salzlösung und verlangsamten dadurch den Vorgang der Haarlockerung bei gleichzeitiger Verringerung der Fäulnisgefahren.

Eine Verbesserung bedeutete es, als man die Häute der Länge nach mit dem Haar nach außen zusammenlegte und in Gruben oder in sog. Schwitzkästen brachte, wo sie 30—40 Stunden unter täglich ein- bis zweimaliger Besichtigung belassen wurden. Im Sommer war aber auch dieser Vorgang, selbst bei Salzbehandlung der Fleischseite, nicht ungefährlich, weshalb mancher Gerber im Sommer überhaupt keine Häute einarbeitet. Später hat man auch von alten Weißbeizen Gebrauch gemacht, d. h. von Gerstenschrot- oder Kleienbeizen, die zur Säureschwellung gedient hatten, und bei denen die saure Gärung schon mehr oder weniger in eine faule Gärung umgeschlagen hatte.

Der eigentliche Schwitzvorgang, bei dem die Häute einzeln in Schwitzkammern aufgehängt werden, um eine leichte Fäulnis der Stachelschicht zu erleiden, stammt erst aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts (Dellert, 1858).

Die Schwitzkammern sind meist unterirdisch angebrachte Räume, welche eine gleichmäßige Jahrestemperatur einzuhalten ermöglichen. Dies kann auch in oberirdischen, mit hölzernen Doppelwänden und Doppeltüren versehenen Räumen erreicht werden, deren Zwischenräume ausgefüllt sind mit schlechten Wärmeleitern wie Sägemehl, ausgelaugter Lohe, Schlacke u. dgl.; häufig läßt man eine dicke (etwa 20 cm) Schicht von Erde über den Schwitzkammern, zu denen man von einem unterirdischen Zugang mit Doppeltüre gelangt. Manchmal führen Türen von einem Mittelgang in die einzelnen Kammern.

Die Häute müssen möglichst dicht aber ohne sich zu berühren aufgehängt sein. Sie werden entweder an Haken aufgehängt, die in geeigneter Entfernung voneinander angebracht sind und ein Umhängen der Häute nach teilweise ein-

getretener Haarlockerung gestatten, oder es werden die Häute längsseitig, mit dem Haar nach außen zusammengefaltet und über Stangen gelegt; durch Verschieben der Häute wird gleichmäßige Haarlockerung angestrebt.

Die Atmosphäre muß feucht sein. Dies wird bei der „kalten Schwitze“ durch Berieselung der Wände und des Bodens oder durch Zerstäuben von Wasser erreicht. Bei der älteren, „warmen Schwitze“ oder Dampfschwitze wird zeitweise Dampf oder warmes Wasser unter den durchlocherten Doppelboden eingeleitet. Bei der warmen Schwitze wird die Temperatur auf 20—25° C gehalten und die Haarlockerung in 1—2 Tagen bewirkt. Bei der viel ungefährlicheren, kalten Schwitze ist die Temperatur 8—16° C und die zur Haarlockerung erforderliche Zeit 1—2 Wochen. Die Wasserberieselung hat auch den Zweck, die Temperatur, die durch die beim Schwitzvorgang freiwerdende Wärme steigen würde, tief zu halten. Hierzu dient auch eine zeitweise Durchlüftung, die aber nicht zu stark sein soll, damit das beim Schwitzvorgang gebildete, die Haarlockerung unterstützende  $\text{NH}_3$  nicht zu weitgehend entfernt wird.  $\text{NH}_3$ -Dämpfe sind an und für sich ein gutes Haarlockerungsmittel, und man kann den Haarlockerungsvorgang beschleunigen, wenn man  $\text{NH}_3$  in die Schwitzkammern einleitet. (Dies empfahl H. R. Procter<sup>1)</sup> bei Schaffellen.)

Auch die kalte Schwitze erfordert tägliche Beaufsichtigung; es müssen jene Häute oder Felle, welche genügend Haarlockerung zeigen, aus der Kammer entfernt und in kaltes Wasser gebracht werden. Wenn das Weichwasser reich an Fäulniskeimen war, oder wenn die Häute nicht ganz frisch zur Einarbeitung gelangten, so erhöht sich auch die Gefahr des Schwitzvorganges. Wenn andererseits die Häute durch Konservierung gegen den Angriff von Fäulnis widerstandsfähig gemacht sind, so kann die Entwicklung des Schwitzvorganges gehemmt sein.

Eine ältere Abart der warmen Schwitze stellt das „Schwitzen im Rauch“ vor. Dabei wird in der Mitte des Raumes, in dem die Häute frei aufgehängt sind, ein Feuer aus getrockneter Lohe angemacht, das durch Bedecken mit feuchter Lohe (glimmende Lohziegel) die Bildung von Rauchgasen verursacht; damit wurde wahrscheinlich neben einer mäßigen Temperatursteigerung eine Fäulnis- hemmung durch die Produkte der unvollständigen Verbrennung bewirkt.

Für die haarlockernde Wirkung beim Schwitzen sind wahrscheinlich zahlreiche Bakterienarten verantwortlich, die sich in der Rohhaut vorfinden oder aus dem Weichwasser in diese gelangen und sich beim Eintreten günstiger Bedingungen rasch entwickeln. Sterile Häute gibt es im Handel nicht. Ob es unter den Bakterien der Schwitzkammer solche gibt, die haarlockernd wirken, ohne eine Gefahr für das kollagene Bindegewebe zu bedeuten, ist nicht mit Sicherheit bekannt. W. Eitner<sup>2)</sup> nimmt an, daß nur die anaeroben Bakterien gefährlich sind, indem sie gelatineverflüssigend und kollagenlösend wirken, während die aeroben Bakterien die Stachelschicht hydrolysieren, ohne Gelatine zu verflüssigen; daraus gehe hervor, daß man die Häute frei aufhängen soll und daß die Räume kühl und ventiliert sein sollen. Da die haarlockernde Wirkung der aeroben Bakterien auch bei Temperaturen unter 15° C befriedigend verläuft, während die anaeroben Bakterien bei solchen niederen Temperaturen stark gehemmt sind,

<sup>1)</sup> Principles, 2. Aufl. (London 1922), S. 166.

<sup>2)</sup> Der Gerber, 39, 239 (1903).

so ist die kalte Schwitze der warmen Schwitze vorzuziehen. Auch T. Palmer unterschied zwischen nützlichen und schädlichen Schwitzbakterien. Er fand daß man durch xanthogensaures Kali die schädlichen Bakterien hemmen kann, ohne die nützlichen in der haarlockernden Wirkung zu hindern. Diese Behauptung scheint niemals nachgeprüft worden zu sein. F. Andreasch macht keinen wesentlichen Unterschied zwischen Schwitzbakterien und Fäulnisbakterien; nach seinen Untersuchungen haben *Proteus vulgaris* und *Proteus mirabilis* den Hauptanteil an der Zerstörung der Stachelschicht.

Villon<sup>1)</sup> hat einen Bazillus, *bacterie pilline*, gefunden, dem er beim Schwitzen und beim Äschern eine spezifisch haarlockernde Wirkung unter Bildung von Ammoniak zuschreibt. Er beschreibt ihn als einen aeroben, Gelatine nicht verflüssigenden, aber die Proteine der Stachelschicht hydrolysierenden Bazillus. J. T. Wood<sup>2)</sup> isolierte zwei Bakterien, die er *bac. d* und *bac. e* nannte, indem er von Schaffellen, die sich in der Schwitzkammer befanden, Wolle abschnitt, diese mit Wasser von 35° C durchrührte, die Flüssigkeit abpreßte und Plattenkulturen anlegte. Er fand, daß der *bac. d* dem Villon'schen Bakterium — soweit dies aus der unvollständigen Beschreibung des letzteren geschlossen werden kann — ähnlich sei, und daß die beiden Bazillen *d* und *e* einzeln nur geringe haarlockernde Wirkung ausüben, zusammen aber rasch und stark wirken.

Neben der Bakterienwirkung ist für die Haarlockerung jedenfalls auch das durch Hydrolyse der Stachelschichtproteine gebildete Ammoniak von Bedeutung. Durch die alkalische Reaktion, welche das gebildete Ammoniak der Haut verleiht, werden wahrscheinlich auch manche gelatineverflüssigende Bakterien, die einen sauren Nährboden bevorzugen, in ihrer Wirksamkeit gehemmt. Die von W. Eitner geäußerte Ansicht, daß der Schwitzvorgang so geleitet werden sollte, daß nur eine saure Reaktion (durch aerobe Bakterien) eintritt, während  $\text{NH}_3$  entwickelnde Fäulniserreger (anaerobe Bakterien) ausgeschlossen werden sollen, dürfte sich kaum aufrecht erhalten lassen.

Durch den Schwitzvorgang werden Häute und Felle in einen schlaffen, unelastischen, nicht gequollenen und nicht prallen, sondern dem gebeizten Felle ähnlichen Zustand versetzt. Will man eine geschwellte oder pralle Haut in die Gerbung bringen, so muß eine Nachbehandlung erfolgen, die bei Sohllederhäuten in einem sauren Schwellfarbengang besteht. Der Unterschied zwischen geschwitztem und geäschertem Sohlleder besteht nun vor allem darin, daß die geschwitzten Häute keine alkalische Schwellung erfahren haben, während die aus einem Schwellläscher kommenden Häute eine Umwandlung der alkalischen in die saure Schwellung durchmachen müssen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß in der Schwitzkammer die unvermeidlichen Produkte eines beginnenden Abbaus von Coriumproteinen in der Haut bleiben und nicht, wie beim Äschern, herausgewaschen werden. Diese Abbauprodukte werden durch die sauren Schwellbäder und durch die pflanzlichen Gerbbrühen gefällt, so daß sie für die Gewichts- bildung des Leders nicht verloren gehen<sup>3)</sup>. Tatsache ist, daß die geschwitzten, schweren Sohlleder auch heute noch wegen ihres höheren Gewichtes und ihrer Güte geschätzt werden. Bei den Schaffellen hat das Schwitzen den Vorteil,

<sup>1)</sup> Villon, *Traité pratique de la fabrication des cuirs* (Paris 1889), S. 484.

<sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, 990.

<sup>3)</sup> H. R. Procter, *Principles*, 2. Aufl., S. 168.

daß die Wolle geschont wird. Um dies möglichst vollkommen zu erreichen, soll man den Ammoniakgehalt der Schwitzkammern niedrig halten, denn das Ammoniak wirkt entfettend und verursacht „leere“ Wolle. Wenn man allmählich von dem Schwitzen der Schaffelle abkommt und das Anschwöden mehr und mehr einführt, so liegt dies an der ungenügenden Sorgfalt, die dem Schwitzen geschenkt wurde. In Neusüdwaales entsteht viel Schaden an den Schaffellen, weil diese in den Schwitzkammern zu nahe aneinander hängen, weil die Kammern zu wenig durchlüftet werden und weil die Wände und Böden nicht berieselt werden. Die

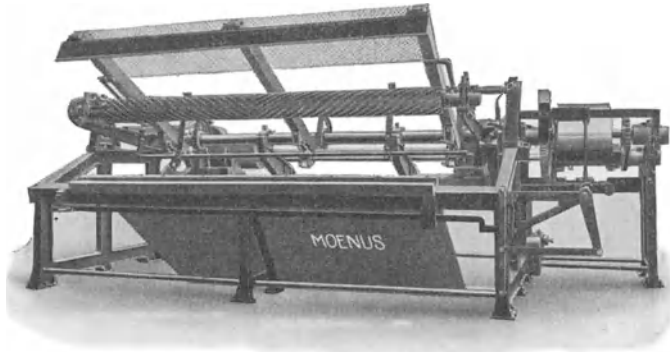


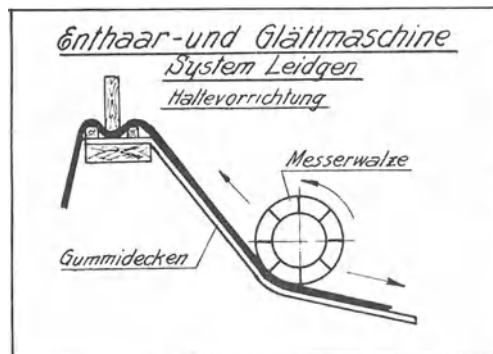
Abb. 70 und 70a.  
Leiden-Enthaarmaschine.

Eine Werkzeugwalze wird über die auf schräger Gummidecke liegende Haut auf- und abbewegt. Durch Wasserspülung wird die abgelöste Oberhaut (samt Haaren) entfernt.

Umdrehungszahl der Reckerwalze:  
ca. 180 pro Minute.

Transportgeschwindigkeit der Reckerwalze:  
ca. 2 Sekundenmeter.

Arbeitsbreite der Maschine: 1,8 oder 2,7 m.



Temperatur von 18—26° C ist nicht ungefährlich und wird bei den dortigen heißen, trockenen Westwinden wahrscheinlich noch überschritten<sup>1)</sup>. Auch in Mazamet, wo vor dem Kriege jährlich ca. 25 Millionen Schaffelle durch Schwitzen enthaart wurden, gingen viele Felle zugrunde.

Der Vorschlag von Lamb<sup>2)</sup>, erst mit Kalk anzuschwöden und dann zu schwitzen, hat wenig Aussicht, durchgeführt zu werden. Viel wichtiger ist die umgekehrte Kombination von Schwitzen und Äschern. Da nämlich beim Schwitzen lediglich für Haarlockerung gesorgt wird, das Fasergewebe der Haut aber nicht für die Gerbung vorbereitet wird, so lassen manche Sohlledergerber die geschwitzten Häute nach dem Enthaaren in einen Schwelläscher gelangen, in dem die Schwitzbakterien getötet und die Haut für die Gerbung vorbereitet wird.

<sup>1)</sup> Coombs, Swinbourne und Gall, Journ. Soc. Chem. Ind. 1916, 227.

<sup>2)</sup> Journ. of the Leeds University Textile Students Association.

### Enthaaren und Entfleischen.

Die geäscherten oder angeschwödeten oder geschwitzten Häute, bei denen die Haardecke wohl gelockert aber noch nicht entfernt ist, gelangen nun zur Enthaarung, d. h. zur mechanischen Befreiung von der Oberhaut mit allen, in ihren Einstülpungen befindlichen Bestandteilen. In vielen Fällen geht dem Enthaaren ein mehr oder weniger gründliches Spülen mit Wasser voraus.

Das Enthaaren (auch Haaren oder Pählen genannt) wurde früher ausschließlich durch Handarbeit besorgt, und auch heute noch findet diese sogenannte Baumarbeit Verwendung in kleinen Betrieben und für besondere Zwecke. Die Baumarbeit

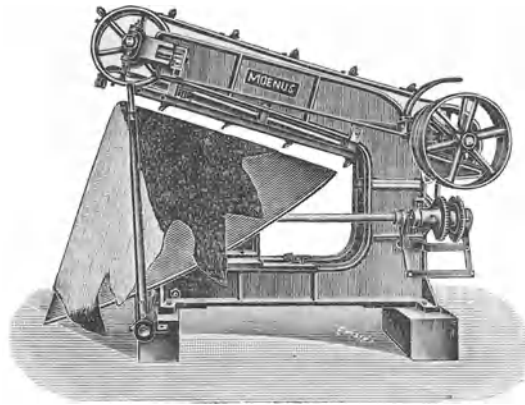


Abb. 71. Conus-Enthaarmaschine.

Ca. 12 cm breite Stahlschlicker sind auf einem endlosen Gummiriemen befestigt und besorgen die Enthaarung der Haut, die auf einer drehbaren und umsteuerbaren, kegelförmigen Holzunterlage (unter Benutzung einer „Baumhaut“) ruht.

Transportgeschwindigkeit der Stahlschlicker: ca. 1,7 Sekundenmeter.  
Drehgeschwindigkeit des Kegels: ca. 0,20 Sekundenmeter (am Umfang).

(s. Abb. 59) beruht darauf, daß man die Haut (oder das Fell) auf eine schräge, halbkreisförmig geformte Holzunterlage bringt, die mit einer geeigneten Decke versehen ist, und daß man mit einem „Haareisen“ (siehe Abb. 76) unter Anwendung leichten Druckes Oberhaut mit Haaren entfernt. Als Decke dient für unempfindliche, schwere Häute eine Zinkplatte, für empfindlichere Häute und für Felle eine Gummiplatte. Man findet wohl auch noch die alte Arbeitsweise, wonach man die geeignete Arbeitsunterlage durch eine Haut oder mehrere Felle schafft, die durch diese Beanspruchung natürlich etwas leiden.

Heute wird das Enthaaren in überwiegenderem Maße durch Maschinen besorgt, von denen die wichtigsten kurz beschrieben seien.

Die Leidgen-Enthaarungsmaschine (s. Abb. 70 und 70a) ist heute am meisten in Gebrauch und gilt als die beste Enthaarmaschine. Die Arbeitswalze ist mit gekrümmten Messern versehen, die teils hohe Steigung (zum Enthaaren), teils geringe Steigung (zum Ausbreiten der Häute und Felle) besitzen und mit einer Tourenzahl von ca. 180/min rotieren. Die Arbeitswalze bewegt sich als Ganzes kreisförmig nach abwärts (Transportgeschwindigkeit ca. 2 m/sec) und drückt dabei auf die Haut, die sich auf einer gespannten, elastischen Gummidecke befindet. Die Nachgiebigkeit dieser Gummidecke ermöglicht ein ziemlich gleich-

mäßiges Arbeiten auf dicken und dünneren Stellen. Eine Spritzvorrichtung bringt stetig Wasser auf die bearbeitete Haut. Der Arbeiter übersieht die Arbeitsfläche und kann einzelne Stellen nachholen.

Die Konus-Enthaarmaschine (s. Abb. 71,) ist heute nur noch wenig in Gebrauch; sie zeigt die interessante Entwicklung, die bei sämtlichen Gerbereimaschinen zu beobachten ist, insofern sie die Nachahmung der Handarbeit als ersten Schritt zur Mechanisierung der Arbeit erkennen läßt. Die weitere Entwicklung führt dann dazu, das Ziel des betreffenden Arbeitsvorganges auf selbständige Weise

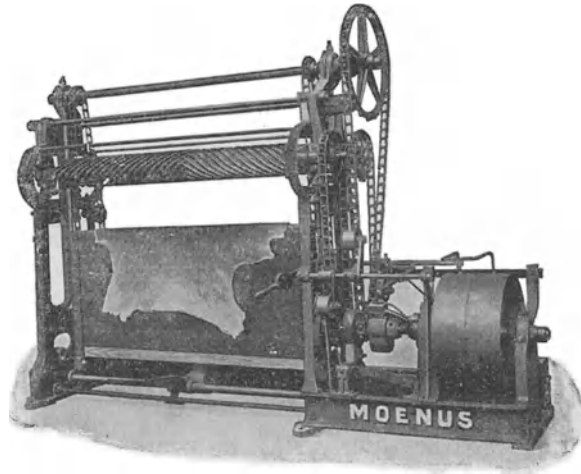


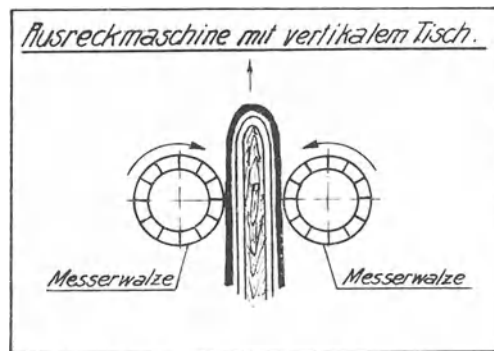
Abb. 72 und 72a.

Vertikale Eintischmaschine zum Enthaaren.

Das Fell wird auf einen mit Filz- oder Lederdecke versehenen vertikalen Tisch gelegt und mit diesem zwischen zwei mit spiralförmigen Metallreibern besetzte Werkzeugwalzen hindurchbewegt. Durch Fußtritt wird der Arbeitsdruck erzeugt. Durch Handhebel wird die Tischbewegung ein- und ausgeschaltet. In der höchsten Stellung rückt der Tisch selbsttätig aus und fällt in seine Anfangsstellung zurück.

Umdrehungszahl der Werkzeugwalzen:  
ca. 0,75 pro Minute.

Tischgeschwindigkeit: 0,175 Sekundenmeter.



zu erreichen. Bei der Konus-Enthaarmaschine bilden 12 cm breite, etwas schräg gestellte Stahlschlicker die dem Handwerkzeug nachgebildete Arbeitsvorrichtung. Diese Stahlschlicker sind auf einem endlosen Transportband aus Gummi befestigt und bewegen sich unter leichtem Druck über die Haut, die auf einer hölzernen Kegeloberfläche und zwar über einer als „Baumhaut“ wirkenden Haut als Unterlage ausgebreitet ist.

Die Tisch-Enthaarmaschine (s. Abb. 72 u. 72a,) dient nur für Felle. Diese werden über einen vertikalen Tisch gelegt, der mit Filzdecke und Lederdecke versehen ist; der Tisch bewegt sich nach aufwärts zwischen zwei rotierenden

mit gekrümmten Messern versehenen Walzen, die das Enthaaren besorgen. Bei Mehrtischmaschinen (s. Abb. 73.) ist die Leistungsfähigkeit erhöht.

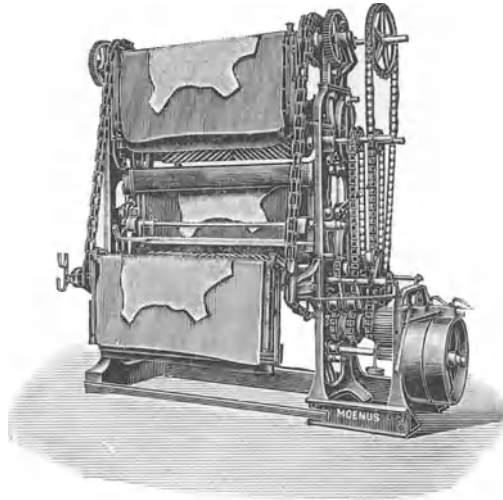


Abb. 73. Vertikale Mehrtischmaschine zum Enthaaren.

Zwei Paare von Reckwalzen sind in einem der Tischhöhe entsprechenden Abstand übereinander angeordnet; sie stehen unter regulierbarer Gewichtsbelastung. Die Tische (3 bis 6, je nach Maschinengröße) sind mit einer Filzdecke und mit einer Lederdecke belegt; letztere ist umsteuerbar und wird nach dem Durchgang durch das untere Walzenpaar um etwa 15 cm verhängt, so daß beim Durchgang durch das obere Walzenpaar der auf dem Tischrücken gelegene Teil des Werkstückes nachgeholt wird.

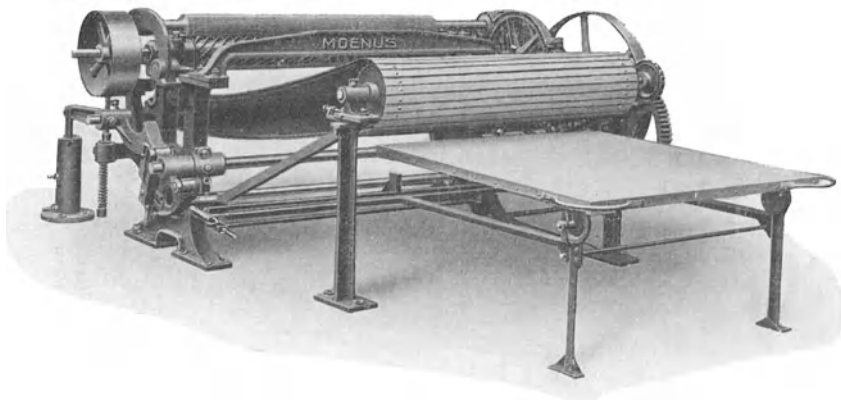


Abb. 74. Entwollmaschine.

Als Fellaufgabe dient eine weiche Gummiwalze, als Werkzeugwalze eine mit Metallreclern besetzte Walze. Die durch die Werkzeugwalze abgenommene Wolle fällt mit den Haarwurzeln nach oben auf ein Transportband und von diesem auf den Sortiertisch.

Umdrehungszahl der Werkzeugwalze: 160 bis 200 pro Minute.

Transportgeschwindigkeit: 0,25 bis 0,3 Sekundenmeter.

Auch Walzen-Enthaarmaschinen, bei denen die Häute (Felle) zwischen Zuführungswalze mit Messern versehene Arbeitswalze durchgeführt werden, sind in Gebrauch.



Entwollmaschinen (s. Abb. 74) haben den weiteren Vorzug, daß sie gestatten, die Wolle, die als zusammenhängendes Flies auf endlosem Band weggeführt wird, nach Farbe und Qualität zu sortieren.



Abb. 75. Enthaareisen.



Abb. 76. Scheerdeggen.

Das Arbeiten mit Häuten und Fellen während des Äscherns und Enthaarens verlangt den Schutz der Hände durch Gummihandschuhe; dies um so mehr, je sulfidreicher die Äscherbrühe bzw. der Anschwödebrei angestellt war.

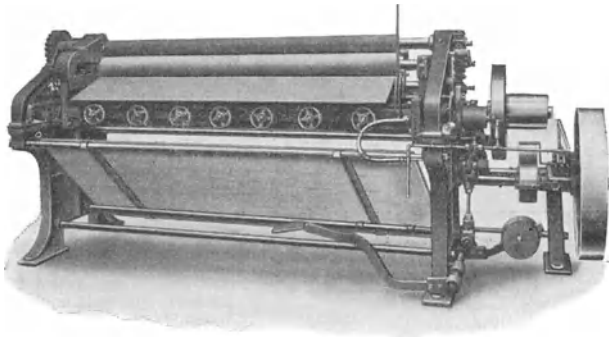


Abb. 77 und 77a.

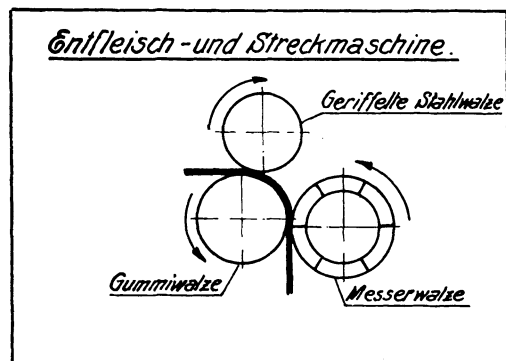
#### Entfleischmaschine für Felle.

Als Hautauflage dient eine Gummiwalze, als Werkzeugwalze eine mit scharfen Messern versehene Messerwalze. Transportwalzen sorgen für die gleichmäßige Zuführung des Werkstückes.

Umdrehungszahl der Messerwalze:  
1500 pro Minute.

Schnittgeschwindigkeit: ca. 17 Sekundenmeter.  
Transportgeschwindigkeit:  
ca. 0,25 Sekundenmeter.

Leistung der Maschine: 200—250 Felle pro Stunde (je nach Fellgröße).



Nach dem Enthaaren werden die Häute (Felle) gut gespült; der für das nun folgende Entfleischen notwendige Prallheitsgrad wird — bei Häuten — wenn nötig durch ein vorgeschaltetes kaltes Bad erzielt.

Das Entfleischen oder Scheren wurde früher — und auch heute noch gelegentlich — durch Handarbeit auf dem Gerberbaum besorgt; hierzu dient bei Fellen das Schabeisen siehe Abb. 75, bei Häuten der Scherdegen (s. Abb. 76). Der Scherdegen ist scharf geschliffen und schneidet das Unterhautzellgewebe ab, während das Schabeisen, das dem Enthaareisen ähnlich sieht, stumpfer ist und durch Abschaben das Corium freilegt.

Für maschinelle Arbeit sind vor allem die Walzenentfleischmaschinen zu nennen (s. Abb. 77, 77a, 78 u. 78a).

Erwähnt sei noch, daß in manchen Betrieben die Häute vor dem Äschern vorentfleischt werden; dies hat den Vorteil, daß der Äscher rascher wirkt und daß der vom Entfleischen herrührende Abfall wertvoller ist, als wenn er nach dem Äschern abfällt. Auch kann aus dem Abfall durch Aussieden Fett gewonnen werden. Der Abfall eignet sich nicht nur besser für die Gelatinefabrikation, sondern kann auch dem Schweinefutter beigemischt werden.

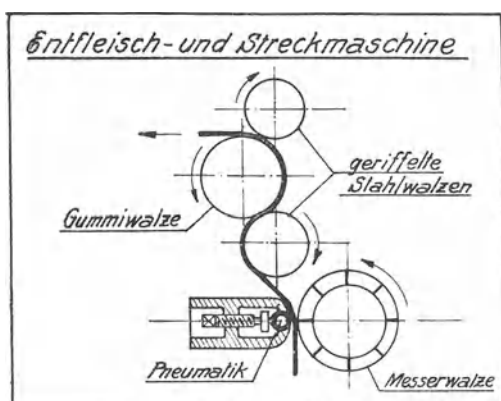
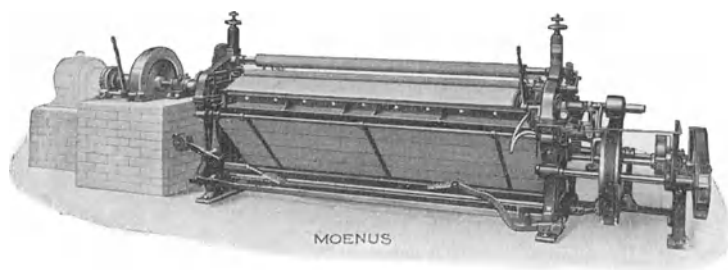


Abb. 78 und 78a.

Entfleischmaschine mit pneumatischer Hautauflage für Häute. Bei Großhäuten müssen zum Ausgleich der Dickenunterschiede an Stelle von Gummiwalzen pneumatische Hautauflagen verwendet werden. Diese bestehen aus einem unter 0,5 bis 1,5 Atm. stehenden Luftschlauch, der von einem Mantel aus Gummi mit Stoffeinlagen umgeben ist. Den Transport besorgen eine geriffelte Gummiwalze und zwei geriffelte Stahlwalzen. Die Messerwalze wird durch einen Schleifapparat scharf erhalten.

Umdrehungszahl der Messerwalze:  
1500 pro Minute.

Transportgeschwindigkeit: 0,3 Sekundenmeter.

Leistung der Maschine: 40 bis 90 Häute  
pro Stunde.

Die Maschine wird wegen ihres großen Kraftbedarfs gewöhnlich mit direktem Motorantrieb versehen.

## 11. Kapitel.

### Das Entkälken.

Die geäscherten, enthaarten und entfleischten Häute und Felle müssen von den gebundenen und von den kapillar aufgenommenen Äscherstoffen befreit werden, ehe sie zur Gerbung gelangen. Die Notwendigkeit dieses Vorganges,

den man gewöhnlich Entkälken, oder auch Entäschern nennt, ergibt sich aus den Schwierigkeiten und Nachteilen, welche entstehen würden, wenn die alkalisch geschwollenen kalk- und sulfidhaltigen Blößen in die Gerbbrühen gelangen würden. Für die Chromgerbung, die allein hier in Betracht gezogen sei, würde dies nicht nur Gipsabscheidung im Narben, sondern sehr üble Folgen bezüglich der Eigenschaften und des Aussehens des fertigen Leders bedeuten.

In der Praxis findet man den Vorgang des Entkälkens zumeist stufenweise durchgeführt, d. h. auf verschiedene Operationen der Wasserwerkstätte verteilt; so z. B. wird für Ober- und Feinleder zum Teil vor dem Beizen, zum Teil während des Beizens und zum Teil nach der Beize (im Pickel) entkälkt. Es gibt auch praktische Fälle, wo die Entkalkung selbst dann noch nicht vollständig erfolgt ist und die Blöße noch kalkhaltig in die Chrombrühe gelangt<sup>1)</sup>. In anderen Betrieben strebt man möglichst vollständige Entkalkung vor dem Einbringen der Blößen in die Beizbrühe an. Da es von grundsätzlicher Bedeutung ist, ob die vor dem Beizen stattfindende Entkalkung eine vollständige oder unvollständige (oberflächliche) ist, so soll bei den im folgenden zu besprechenden Entkalkungsmethoden jeweils darauf hingewiesen werden, ob sich die Methode nur zur oberflächlichen oder auch zur vollständigen Entkalkung eignet.

Bei der Beurteilung einer Entkalkungsmethode ist nicht nur die Entfernung der Äscherstoffe aus der Haut zu beachten, sondern es sind auch die damit verbundenen Veränderungen der Blöße zu berücksichtigen.

Jede Entkalkung der Blöße ist von einer Änderung des Schwellungs- und Prallheitsgrades begleitet. Die Änderung der Schwellung erklärt sich aus der Verringerung der Alkalität der Blöße; denn die Blöße ist im alkalischen Medium, und zwar besonders bei Abwesenheit von Salzen, stark geschwollen. Durch Neutralisation (Verminderung der Alkalität unter Bildung von Neutralsalzen) wird diese Schwellung zurückgedrängt.

Je nach dem Grade der Neutralisierung, mit welchem der Entkalkungsvorgang verknüpft ist, und je nach dem Verlaufe der Entkalkung (ob schichtenweise von außen nach innen oder gleichmäßig durch die ganze Dicke des Schnittes), wird man daher verschieden starke und verschieden geartete Änderungen des Schwellungsgrades zu unterscheiden haben. Dazu kommt je nach Wahl des Entkalkungsmittels auch die Art der bei der Entkalkung gebildeten Stoffe, sei es, daß diese löslich oder unlöslich sind und mehr oder weniger stark gebunden und unauswaschbar in der Blöße verbleiben, sei es, daß sie durch ihre eigene schwellende oder peptisierende Wirkung verschieden auf die Blöße einwirken.

## Entkalkungsmethoden.

### 1. Entkälken mit Wasser.

Durch Waschen der geäscherten Blößen mit Wasser läßt sich ein großer Teil aber nicht die Gesamtmenge der Äscherstoffe entfernen. J. T. Wood<sup>2)</sup> hat

<sup>1)</sup> Als Vorteil einer solchen Arbeitsweise wurde von einem erfahrenen Gerberei-chemiker behauptet, daß eine alkalische Mittelschicht die Bildung hochbasischer Chromsalze verursacht, die im Innern des Leders füllend wirken, während der vollständig entkalkte Narben die Vorteile einer sauren Gerbung aufweist.

<sup>2)</sup> J. T. Wood, Das Entkälken und Beizen von Fellen, Deutsche Ausgabe von J. Jettmar (Braunschweig 1914), S. 4.

bei Versuchen im Betriebsmaßstabe gefunden, daß nach 6stündigem Waschen von gekälkten Schafnarbenspalten etwa  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Kalkes entfernt werden, und daß durch 24stündiges Wässern die in der Blöße verbleibende Kalkmenge nicht wesentlich verringert wird.

A. Küntzel und R. Biedermann<sup>1)</sup> fanden, daß Trockenkollagen (aus dem Mittelspalt einer Rindshaut; s. S. 101) bei der Behandlung mit Kalkwasser zunehmender Konzentration wachsende  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Mengen aufnimmt und bei Verwendung von 0,01 n Kalkwasser eine maximale Kalkaufnahme von 0,108  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Äquivalenten pro 1 g Kollagen erfährt. Bei dieser Kalkwasserkonzentration findet auch das Maximum der Kollagenquellung statt, wie Abb. 79 zeigt. Durch 48stündiges Waschen im Koch'schen Auslageapparat<sup>2)</sup> wurde  $\frac{3}{4}$  des gebundenen Kalks entfernt. Dadurch wird die Wood'sche Beobachtung bestätigt, daß mit Wasser nur eine sehr unvollständige Entkalkung erzielbar ist. Man sieht dies auch beim Betupfen eines frischen Schnittes mit Phenolphthalein.

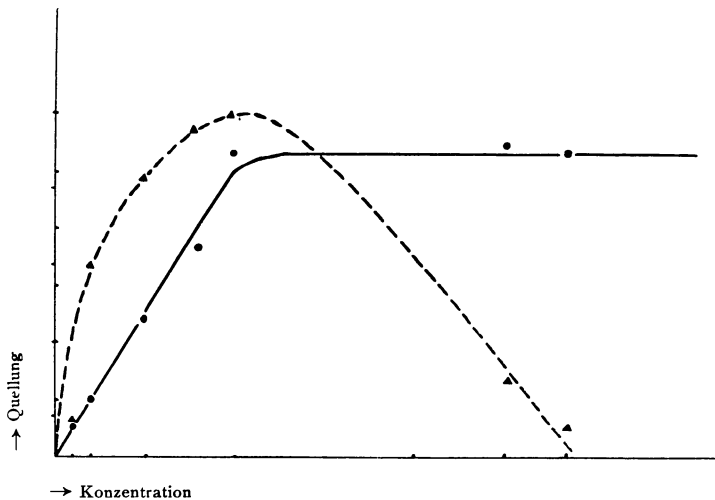
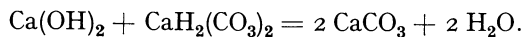


Abb. 79.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufnahme und Quellung von Kollagen in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen.

Durch wiederholte mechanische Behandlung (Streichen der Blößen am Baum, Ausrecken (Glätten) mit der Maschine oder Ausquetschen mit Keulen) und abwechselndem Wässern läßt sich die Entkalkung wohl noch etwas weiter treiben, vollständig wird sie aber niemals. Ist das zum Waschen verwendete Wasser reich an Karbonathärte, so wirkt es wohl durch diesen Bikarbonatgehalt entkalkend, die Verwendung solchen Wassers ist aber abzulehnen, weil das bei der Einwirkung auf den Blößenkalk entstehende Calciumkarbonat zu den gefürchteten Kalkschatten und zu rauhem Narben führt, insofern diese Abscheidung sich an der Narbenoberfläche bildet.



In der Praxis pflegt man solchem Wasser vor der Verwendung Kalkmilch (oder Äscherbrühe) zuzusetzen. Dieser Zusatz sollte nur soweit erfolgen, daß Phenol-

<sup>1)</sup> Coll. 1931.

<sup>2)</sup> Siehe Gerbereichemisches Taschenbuch, 2. Aufl. (Dresden 1929), S. 76.

phtaleinzusatz zu einer Probe eben Rosafärbung hervorruft. Die Art des zum Waschen verwendeten Wassers ist auch insofern von Einfluß auf das Aussehen und die Eigenschaften der Blöße, als weiches, chloridreiches und fäulniskeimhaltiges Wasser eine stärker verfallennmachende, der Beizwirkung ähnelnde Wirkung auszuüben vermag als frisches Brunnenwasser. Auch die Temperatur des verwendeten Wassers spielt bei dem Vorgange des Waschens in dieser Hinsicht eine nicht unwichtige Rolle, denn erhöhte Temperatur begünstigt jene beizähnlichen, eine glatte, verfallene Blöße erzeugenden Wirkungen, über welche später noch ausführlicher gesprochen werden soll. Solche verfallene Blößen geben leichter als pralle Blößen ihren Kalk an Wasser ab.

Die praktische Durchführung des Wässerns der geäscherten Blößen geschieht zumeist im Haspel bei zu- und ablaufendem Wasser. Auch im langsam rotierenden Faß (mit geeignetem Verschuß [Gittertüre] oder geöffneter seitlicher Einwurfoffnung) oder in der Lattentrommel wird dieser Vorgang durchgeführt. Allzukräftige Bewegung soll mit Rücksicht auf die Beschaffenheit der Flanken im fertigen Leder vermieden werden. Auch starke Temperaturschwankungen sind zu vermeiden.

## 2. Entkälken mit Salzsäure.

Salzsäure wird zum Entkälken gern verwendet, weil sie billig ist und ein leichtlösliches Kalksalz bildet. Das Entkälken mit Salzsäure muß aber mit großer Vorsicht geschehen, weil die Gefahr der Säurequellung bereits entkalkter Außenschichten besteht. Säurequellung der Blöße und besonders des Narbens ist aber für Ober- und Feinleder durchaus zu vermeiden, da sie zu einer erhöhten Empfindlichkeit der gequollenen Schichten gegen tryptische Fermente<sup>1)</sup> in der Beize und zu unschöner Narbenbildung im fertigen Leder führt.

Die Arbeit von A. Küntzel und R. Biedermann (l. c.) hat den Verlauf der schichtweise von außen nach innen vorrückenden Salzsäureentkalkung deutlich aufgezeigt. Bei portionenweisem Zusatz von Salzsäure werden zuerst die Außenschichten neutralisiert. Das dabei gebildete Calciumchlorid wird, wie besondere Versuche zeigten, 4 mal weniger reichlich vom Kollagen gebunden als der Kalk<sup>2)</sup>; es wird also der größte Teil (aber nicht alles)  $\text{CaCl}_2$  in die Außenflüssigkeit diffundieren. Weiter nachdringende Salzsäure verdrängt dann auch diesen gebunden gebliebenen Teil des Calciumchlorids und bewirkt eine Säurequellung dieser äußeren Blößenschicht. Erst durch weiteres Vordringen neuer Salzsäuremengen (wobei die Quellung das Vordringen verlangsamt) wird eine neue Blößenschicht erreicht und neutralisiert. Nun wiederholt sich der beschriebene Vorgang, indem  $\frac{3}{4}$  des neugebildeten Calciumchlorids in die Außenflüssigkeit diffundiert und der Rest durch weiter eindringende Salzsäure verdrängt wird, wobei die Säurequellung eine weitere Schicht ergreift. Schließlich wird die ganze Blöße durch und durch neutralisiert und zum größten Teil gequollen sein. Ein Bild dieser Vorgänge ist in Abb. 80 gegeben.

Man sieht daraus, daß man Blößen mit Salzsäure nicht vollständig entkälken kann, ohne Säurequellung in Kauf nehmen zu müssen. Man sieht auch,

<sup>1)</sup> F. Nauen, Coll. 1931, 12. Kapitel.

<sup>2)</sup> Dies geht aus Tab. 44 hervor, in der die gebundenen und die kapillar aufgenommenen CaO-Mengen angegeben sind, die bei Einwirkung von 0,01 n Lösungen verschiedener Calciumsalze ermittelt wurden. Die CaO-Aufnahme aus verschiedenen

daß man mit einer Salzsäuremenge, die dem in der Blöße vorhandenen Kalk äquivalent ist, keine völlige Entkalkung erzielen kann, da ein Teil der verwendeten Salzsäure von den entkalkten Außenschichten gebunden wird und dort verbleibt, wenn auch das Innere noch kalkhaltig ist. Dies geht besonders deutlich auch aus den Zahlen der Tabelle 45 hervor, welche zeigen, daß bei Zusatz der zur Kalkneutralisation berechneten Säuremenge (Entkalkungsgrad 1) erst 72,8% des vorhandenen Kalks entfernt sind. Dabei hat, wie die Quellgewichte zeigen, schon Säurequellung stattgefunden, die größer ist, als die ursprüngliche Alkali-quellung, an deren Stelle sie getreten ist.

Tabelle 45.

Entkalkungsgrad. HCl in Äquivalenten, bezogen auf Kalk im Kollagen	Quellgewicht (nach 6 Std. Entkäl- ken ohne Waschen)	% CaO nach dem Auswaschen (1,82% CaO = 100)	% CaO entfernt
0	2,20	100	—
1/3	2,14	52,2	47,8
2/3	2,22	42,6	57,4
1	2,25	27,2	72,8
1 1/2	2,28	19,7	80,3
2	2,56	10,1	89,9

In der Praxis pflegt man mit Salzsäure nur oberflächlich zu entkalken und dabei nur  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{4}$  des vorhandenen Kalks zu entfernen. Als Beispiel sei die von J. T. Wood<sup>1)</sup> beschriebene Arbeitsweise angeführt, wonach zur Entkalkung von 1000 kg Schafnarbenspalten — nach einstündigem Waschen mit Wasser — 4 l Salzsäure (18° Bé) in stark verdünntem Zustande langsam (innerhalb  $\frac{1}{2}$

Calciumsalzen ist ziemlich gleich, aber wesentlich geringer als die CaO-Aufnahme aus Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung.

Tabelle 44.

Aufnahme von CaO aus 0,01 n-Lösungen von Ca(OH)<sub>2</sub> und verschiedenen Calciumsalzen (1 g Trockenkollagen + 200 ccm).

	mg CaO gebunden	mg CaO gebunden + kapillar aufgenommen
Ca(OH) <sub>2</sub>	3,02	3,85
CaCl <sub>2</sub>	0,78	0,99
Ca(HCOO) <sub>2</sub>	0,67	0,92
Ca(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,67	0,89
CaSO <sub>4</sub>	0,78	1,02
CaSO <sub>3</sub>	0,53	0,90
Ca(BO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,56	0,91

Die gebundenen CaO-Mengen sind aus der Konzentrationsänderung der Außenflüssigkeit, die gebundenen + kapillar aufgenommenen CaO-Mengen durch Veraschung der behandelten Kollagenstücke ermittelt (A. Küntzel und R. Biedermann, Coll. 1931).

<sup>1)</sup> l. c. S. 7.

Stunde) durch ein perforiertes Bleirohr in den Haspel laufen gelassen werden. Für 1000 kg Blöße werden demnach (da Salzsäure von 18° Bé einem Gehalt von 28% HCl entspricht)  $4 \cdot \frac{28}{100} = 1,12$  kg HCl verwendet. Nimmt man einen Kalkgehalt der Blöße von 0,4% CaO (auf nasse Blöße berechnet) an, so würde zur vollständigen Entkalkung  $4 \cdot \frac{73}{56} = 5,2$  kg HCl notwendig sein. Die tatsächlich verwendete Salzsäure bewirkt also nur eine 21,5%ige Entkalkung, da  $\frac{1,12 \cdot 100}{5,2} = 21,5$ .

Ein Laboratoriumsversuch<sup>1)</sup>, bei dem ein 60 Stunden gekalktes Rindsblößenstück nach 1stündigem Wässern mit  $\frac{2}{3}$  der zur Neutralisation des vorhandenen Kalks berechneten Salzsäure behandelt wurde, zeigte, daß die (mit der Fortuna-Anschärfmaschine erhaltenen) Außenspalte weitgehend entkalkt waren, während die Mittelschichten noch reichlich Kalk enthielten.

Narben . . . . .	2,7% CaO	}	(% vom Gesamt-CaO-Gehalt der Blöße)
Mittelschichten . . . . .	37,9% CaO		
Fleisch . . . . .	6,9% CaO		

### 3. Entkälken mit Schwefelsäure.

Für das Entkälken mit Schwefelsäure gelten die gleichen Überlegungen wie für die Salzsäure-Entkalkung. Außerdem ist noch zu beachten, daß man stets bei solchen Verdünnungen arbeiten soll, bei denen der gebildete Gips gelöst bleibt. Es empfiehlt sich deshalb, vor dem Zusatz von Schwefelsäure möglichst weitgehend mit Wasser zu entkälken und im Haspel mit reichlichem Wasserüberschuß zu arbeiten. Es handelt sich hauptsächlich darum, durch das Waschen eine Gipsabscheidung im Narben zu vermeiden. Die Verwendung von Schwefelsäure anstatt von Salzsäure hat aber bei empfindlichem Häutematerial doch auch einen Vorteil. Es wird nämlich die gelinde peptisierende Wirkung vermieden, welche das bei der Entkalkung entstehende Calciumchlorid am Orte seiner Bildung auf die kollagene Faser ausübt. Diese Wirkung kann, entsprechend der lokalen Konzentration des in der Blöße gebildeten Salzes, deutlich merkbar werden und sich besonders in einer Auflockerung des Fasergewebes in den Flanken äußern. Sulfate (im vorliegenden Falle Calciumsulfat) üben eine solche peptisierende Wirkung nicht aus, und aus diesem Grunde kann in manchen Fällen die Schwefelsäure der Salzsäure als Entkalkungsmittel vorzuziehen sein. Schwefelsäure erweist sich auch als brauchbar bei der Regeneration organischer Säuren in gebrauchten Entkalkungsbädern (s. später).

### 4. Entkälken mit schwachen organischen Säuren (Milchsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Essigsäure).

Entsprechend der geringeren Stärke dieser Säuren (im Vergleich zu den eben besprochenen Mineralsäuren) gelingt es, eine weitergehende Entkalkung bei ge-

<sup>1)</sup> A. Küntzel und R. Biedermann l. c.

ringerer Gefahr einer Säurequellung der Außenschichten zu erzielen. Es handelt sich aber nur um graduelle Unterschiede und nicht um grundsätzliche Verschiedenheiten in der Wirkungsweise der Säuren. Bis vor kurzem nahm man wohl allgemein an, daß die schwachen organischen Säuren bei vorsichtiger Verwendung (bei portionenweisem Zusatz der zur Entkalkung nötigen Menge) gegenüber den starken Mineralsäuren den großen Vorteil haben, daß sie mit dem bei der anfänglichen Entkalkung gebildeten Kalksalz Puffer bilden<sup>1)</sup> und daß durch diese Puffer die Schwellgefahr weiterer Säurezusätze vermieden wird. Diese Auffassung hat sich als unrichtig erwiesen; denn die Haut nimmt aus einem Säure-Salzpuffer die Säure bevorzugend auf und wird durch diese aufgenommene Säure auch dann gequellt, wenn der  $p_H$ -Wert des Puffers über 4 liegt, wenn also — nach der früheren Auffassung — eine Quellung nicht zu erwarten wäre. Die quellungshemmende Wirkung des Salzes in einem Säure-Salzgemisch ist eine Pickelwirkung und nicht eine Pufferwirkung, worauf bereits im 7. Kapitel hingewiesen wurde.

Dies wird durch die in Tabelle 46 mitgeteilten Ergebnisse von Versuchen<sup>2)</sup> bewiesen, bei denen Milchsäure-Natriumlaktat-Puffer und Essigsäure-Natriumazetat-Puffer zur Entkalkung von Kollagenstücken verwendet wurden. Die angewandte Säuremenge entsprach  $1\frac{1}{2}$  Äqu. pro 1 Äqu. CaO. Säurequellung wurde bei salzarmen Puffern auch dann beobachtet, wenn der  $p_H$ -Wert des Puffers über 4 lag; eine Verdinderung der Säurequellung zeigte sich erst bei größeren Salzzusätzen infolge Pickelwirkung.

Tabelle 46.

Entkalkungsversuch mit Milchsäure-Natriumlaktat-Puffern  
( $1\frac{1}{2}$  Äquivalente Säure auf 1 Äquivalent CaO).

Milchsäure : Na-Laktat	Quellgewicht	$p_H$		
		vorher	nachher	
I : 0	4,48	2,42	3,76	} deutliche Säurequellung trotz $p_H > 4$
I : 1	4,43	3,77	4,10	
I : 3	4,36	4,26	4,81	
I : 5	4,21	4,58	4,98	} Keine Säurequellung infolge Pickelwirkung
I : 10	4,14	4,88	5,45	

Entkalkungsversuch mit Essigsäure-Natriumazetat-Puffern  
( $1\frac{1}{2}$  Äquivalente Säure auf 1 Äquivalent CaO).

Essigsäure : Na-Azetat	Quellgewicht	$p_H$		
		vorher	nachher	
I : 0	4,42	2,89	4,87	} deutliche Säurequellung trotz $p_H > 4$
I : 1	4,41	4,67	5,32	
I : 3	4,38	5,13	5,59	
I : 5	4,26	5,36	5,79	} keine Säurequellung infolge Pickelwirkung
I : 10	4,20	5,70	6,10	

<sup>1)</sup> Siehe Anhang S. 546.

<sup>2)</sup> A. Küntzel und R. Biedermann, loc. cit.



Daß die Entkalkung mit organischen Säuren sich grundsätzlich nicht von der Entkalkung mit Mineralsäuren unterscheidet, geht auch aus der Beobachtung des Schnittes bei stufenweiser Entkalkung (s. Abb. 80) und aus Tabelle 47 hervor. Man sieht aus den Zahlen dieser Tabelle, daß nur eine graduelle Abweichung von der Salzsäureentkalkung vorliegt. Das Quellungsminimum liegt bei  $\frac{2}{3}$  Entkalkung. (und nicht bei  $\frac{1}{3}$  Entkalkung wie bei HCl); die Säurequellung ist weniger stark und tritt erst bei höheren Säurezugaben auf. Man merkt aber nichts von einer Quellungsverhinderung durch Pufferung.

Tabelle 47.

Entkalkungsgrad HCOOH in Äquiva- lenten bezogen auf CaO im Kollagen	Quellgewicht	% CaO nach dem Auswaschen (1,82 % CaO = 100)	% CaO entfernt
0	2,20	100	—
$\frac{1}{3}$	2,14	58	42
$\frac{2}{3}$	2,12	43,3	57,5
1	2,16	33,4	66,6
$1\frac{1}{2}$	2,21	21,1	78,9
2	2,35	15,2	84,8

Auch die Kalkverteilung in den verschiedenen Schichten (Spalten) eines Blößenstückes, das mit  $\frac{2}{3}$  der zur Neutralisation des vorhandenen Kalks berechneten Milchsäuremenge behandelt wurde, zeigt weitgehende Ähnlichkeit zwischen Salzsäure- und Milchsäureentkalkung:

Narben . . . . .	6,7 % CaO	} (% vom Gesamt-CaO- Gehalt der Blöße).
Mittelschichten . . . . .	{ 36,5 % CaO	
	{ 52,1 % CaO	
Fleisch . . . . .	4,7 % CaO	

5. Entkälken mit Borsäure.

Borsäure gehört zu den ganz schwachen Säuren, deren Lösungen nicht imstande sind, Kollagen zu quellen. Im allgemeinen gilt dies für alle jene Säuren, deren Dissoziationskonstanten kleiner sind als  $10^{-7}$ . Denn nach dem Massenwirkungsgesetz<sup>1)</sup> ist  $k [HX] = [H'] \cdot [X'] = [H']^2$ , also  $k = \frac{[H']^2}{[HX]}$ . Setzt man nun für  $[H'] = 10^{-4}$ , d. i. die Grenze der Schwellungsazidität für reine Säuren (aber nicht für Puffer), und für  $[HX] = 0,05$ , d. i. die für Entkalkungssäuren ungefähr in Betracht kommende Konzentration<sup>2)</sup>, so ist  $k = \frac{10^{-8}}{0,05} = 2 \cdot 10^{-7}$ .

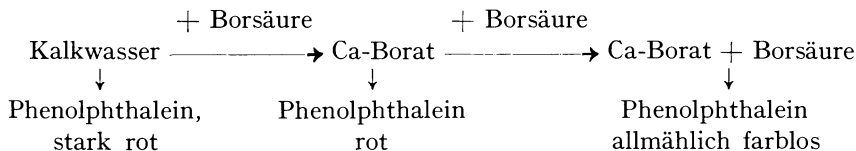
1) Siehe Anhang S. 541.

2) Sei für je 100 kg Blöße 0,5 kg CaO, d. i.  $\frac{500}{28} = 18$  Grammäquivalente CaO zu entfernen, so sind hierfür 18 Grammäquivalente Säure nötig. Da diese Säuremenge auf ca. 350 l Haspelflüssigkeit (je 100 kg Blöße) verteilt ist, so ergibt sich eine Säurekonzentration von  $[HX] = \frac{18}{350} = \text{ca. } 0,05$ , entsprechend einer ca. n/20 Säure.

Zu dieser Gruppe von Säuren gehören außer Borsäure ( $k = 6,6 \cdot 10^{-10}$ ) noch Kohlensäure ( $k_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ ), Schwefelwasserstoff ( $k_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ ), Blausäure ( $k = 4,7 \cdot 10^{-10}$ ) und Phenol ( $k = 1,3 \cdot 10^{-10}$ ). Praktisch in Betracht kommt von diesen aber nur die Borsäure, und diese wird in manchen Betrieben (besonders im Ausland) zur weiteren Entkalkung der mit Salzsäure vorentkalkten Blößen verwendet<sup>1)</sup>.

Die entkalkende Wirkung der Borsäure ist viel weniger weitgehend als die der bisher besprochenen Säuren. Das Bild des Schnittes (s. Abb. 80) ist ganz verschieden von demjenigen, das man bei der Entkalkung mit Salzsäure oder Milchsäure beobachtet. Die Rotfärbung (mit Phenolphthalein) wird über die ganze Schnittfläche allmählich blasser, und es tritt keine schichtenweise Entkalkung ein.

Die allmähliche Abnahme der Rotfärbung ist nicht auf Bildung von Ca-Borat zurückzuführen, da Ca-Borat stark hydrolysiert ist und infolgedessen Phenolphthalein rötet, sondern auf die Zurückdrängung der hydrolytischen Spaltung von Ca-Borat durch überschüssig vorhandene Borsäure:

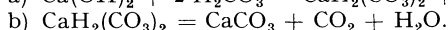
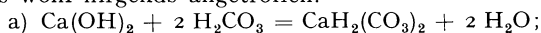


Die Zahlen der Tabelle 48 zeigen, daß die Borsäureentkalkung unvollständig ist, und daß Quellung der Außenschichten auch bei Anwendung eines Borsäureüberschusses nicht zu befürchten ist; denn die Quellgewichte nehmen, entsprechend der abnehmenden alkalischen Quellung stetig ab.

Tabelle 48.

Entkalkungsgrad. B(OH) <sub>3</sub> in Äquiva- lenten, bezogen auf Kalk im Kollagen	Quellgewicht (nach 6 Std. Entkälken ohne Waschen)	% CaO nach dem Auswaschen (1,82 % CaO = 100)	% CaO entfernt
0	2,20	100	—
1/3	2,14	67,27	32,73
2/3	2,13	66,10	35,90
1	2,12	61,40	38,60
1 1/2	2,11	62,12	37,88
2	2,11	59,40	40,60

<sup>1)</sup> Auch Kohlensäure wurde in besonderen Apparaten, welche Druckeinwirkung gestatten, vorgeschlagen; dabei sollte der Kalk in das lösliche Calciumbikarbonat verwandelt werden (siehe Gleichung a). Wird dieses aber nicht vollständig entfernt, ehe unter Kohlensäureabgabe das unlösliche, Kalkschatten bildende Calciumcarbonat entsteht (siehe Gleichung b), so ist die Methode unbrauchbar. Tatsächlich wird sie in der Praxis wohl nirgends angetroffen.



(Engl. Pat. 7744 und 12681, 1886; siehe auch H. R. Procter, Principles, 2. Aufl., S. 211.)

Auch die in den Spaltschichten der mit Borsäure entkalkten Blöße nachweisbare CaO-Verteilung zeigt deutlich den Unterschied zwischen Borsäure-entkalkung und Salzsäure- (oder Milchsäure-) Entkalkung:

Narben . . . . .	28,6% CaO	}	(% vom Gesamt-CaO-Gehalt der Blöße).
Mittelschichten . . . . .	24,8% CaO		
Fleisch . . . . .	19,7% CaO		

Die nach der Borsäurebehandlung in der Blöße zurückgebliebenen CaO-Mengen (ca. 1% CaO vom Gewicht des Trockenkollagens) sind größtenteils auf das gebildete unlösliche Calciumborat, zum Teil aber auch auf an Kollagen gebundenes CaO zurückzuführen. Es ist nämlich anzunehmen, daß die schwache Borsäure nur imstande ist, den kapillar aufgenommenen Kalk zu neutralisieren, nicht aber mit dem gebundenen Kalk zu reagieren, d. h. diesen aus der Verbindung mit Kollagen zu verdrängen. In diesem Zusammenhange soll gezeigt werden, daß sich kapillar aufgenommener von gebundenem Kalk dadurch unterscheidet, daß nur der erstere durch Phenolphthalein gerötet wird. Dies wird durch folgenden Versuch bewiesen<sup>1)</sup>:

1 g Pulvergelatine wurde in 100 ccm 0,005 n-, 0,01 n- und 0,02 n-Ca(OH)<sub>2</sub> gelöst. Dann wurde die Lösung gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Normalität der Ausgangslösung	HCl-Verbrauch von 100 ccm vor dem Zusatz von Gelatine in ccm n/10 HCl	HCl-Verbrauch der Gelatinelösung in ccm n/10 HCl	Differenz
0,005	5,00	2,78	2,22
0,01	10,00	7,48	2,54
0,02	20,00	15,70	4,30

Die Differenz von 4,30 ccm n/10 HCl entspricht dem an Gelatine gebundenen Kalk und stimmt mit der maximalen Kalkadsorption (entsprechend 5 ccm n/10 HCl pro 1 g Gelatine) befriedigend überein. So wie an Gelatine gebundene HCl nicht mit Methylorange reagiert (Procter), so reagiert an Gelatine gebundenes Ca(OH)<sub>2</sub> nicht mit Phenolphthalein. Mit Phenolphthalein erkennt man also nur den kapillar vorhandenen Kalk, nicht aber den gebundenen.

Da die kapillar aufgenommenen CaO-Mengen weitaus größer sind als die gebundenen CaO-Mengen, und da bei der Entkalkung mit Salzsäure, Milchsäure und vielen anderen Entkalkungsmitteln angenommen werden darf, daß mit dem kapillar aufgenommenen auch der gebundene Kalk entfernt sein wird, so behält die Phenolphthaleinreaktion als Kontrolle des Entkalkungsvorganges ihren praktischen Wert bei.

### 6. Entkälken mit Natriumbisulfit.

Von sauren Salzen kommt für die Praxis nur das Natriumbisulfit in Betracht. Dieses kommt als Bisulfitlauge (38—40° Bé, d. i. ca. 40%) und in fester, anhydridischer Form als Natriummetabisulfit (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in Handel. Letzteres ist

<sup>1)</sup> A. Küntzel und R. Biedermann l. c.

wegen der bequemen Versendung und Handhabung, sowie wegen der größeren Reinheit vorzuziehen. In wässriger Lösung sind beide Stoffe identisch, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaHSO}_3$ .

Man kann das Natriumbisulfit als eine sehr schwache Säure (siehe Borsäure) auffassen; denn die zweite Dissoziationskonstante der schwefligen Säure ist  $1 \cdot 10^{-7}$ . Ein Überschuß von Natriumbisulfit wirkt also nicht schwellend.

Die entkalkende Wirkung des Bisulfits beruht auf folgendem Vorgange:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{NaHSO}_3 = \text{CaSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Das hierbei gebildete Calciumsulfit ist — wie man aus Löslichkeitstabellen entnehmen kann — nur sehr wenig löslich; durch Abscheidung von  $\text{CaSO}_3$  erklärt sich der beträchtliche CaO-Gehalt der vollständig entkalkten, d. h. nicht mehr gegen Phenolphthalein alkalisch reagierenden Blößen. Eine Schädigung des Narbens ist aber durch diese  $\text{CaSO}_3$ -Abscheidung nicht beobachtet worden.

In einem Überschuß von Natriumbisulfit ist das Calciumsulfit erheblich löslich; man wird also bei Verwendung größerer Bisulfitmengen eine weitergehende Kalkentfernung erzielen, als bei Verwendung der äquivalenten Bisulfitmenge. Den gleichen Zweck erreicht man durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zum Entkalkungsbad nach beendigter Bisulfitwirkung<sup>1)</sup>.

Die Entkalkung mit Natriumbisulfit zeigt ein ähnliches Bild wie die mit Borsäure (vgl. Abb. 80 und Tabelle 49).

Tabelle 49.

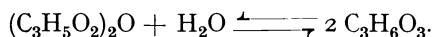
Entkalkungsgrad. $\text{NaHSO}_3$ in Äquivalenten, bezogen auf Kalk im Kollagen	Quellgewicht	% CaO nach dem Auswaschen (1,82% CaO = 100)	% CaO entfernt
0	2,20	100	—
$\frac{1}{3}$	2,17	65,01	34,99
$\frac{2}{3}$	2,12	63,50	36,50
1	2,11	64,10	35,90
$1\frac{1}{2}$	2,11	62,00	38,00
2	2,10	61,42	38,58

Auch die Verteilung des zurückbleibenden Kalks auf die verschiedenen Blößenschichten ist etwa die gleiche wie bei Borsäure:

Narben . . . . .	25,1 % CaO	} (% vom Gesamt-CaO-Gehalt der Blöße).
Mittelschichten . . . . .	{ 20,2 % CaO	
	{ 29,1 % CaO	
Fleisch . . . . .	25,6 % CaO	

### 7. Entkälken mit Säureanhydriden<sup>2)</sup>.

Hier kommen nur die anhydridischen Formen der Milchsäure in Frage, die in wässriger Lösung allmählich Milchsäure bilden, so zwar, daß das Gleichgewicht zwischen Anhydrid und freier Säure stark zugunsten des Anhydrids verschoben ist.



<sup>1)</sup> E. Giusiana, Coll. 1910, 14.

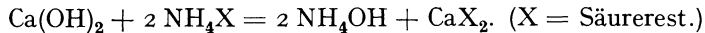
<sup>2)</sup> Vgl. G. Eberle, Coll. 1910, 372; sowie D.R.P. 222670, 1908.

Demzufolge ist die Lösung des Anhydrids nur sehr schwach sauer; wird aber die freie Säure durch den Entkalkungsvorgang verbraucht, so bildet sie sich — da sich obiges Gleichgewicht wiederherstellt — immer wieder nach. Im Anhydrid liegt also eine Säurereserve vor, die nur im Ausmaß des Säureverbrauches wirksam wird. Bei entsprechend billigem Preise würde es sich hier um ein zweckmäßiges Entkalkungsmittel handeln.

Ein Gemisch von Milchsäureanhydrid und Ammonlaktat wurde von C. H. Böhringer vorgeschlagen<sup>1)</sup>.

### 8. Entkälken mit Ammonsalzen.

Während die bisher beschriebenen Entkalkungsverfahren auf einer Neutralisation des in den Blößen vorhandenen Calciumhydroxyds beruhen, läßt sich die Entkalkung mit Ammonsalzen auf eine Umwandlung einer starken, nicht flüchtigen, schwellenden und prallmachenden Base (Calciumhydroxyd) in eine schwache, flüchtige, weniger schwellende aber weichmachende Base (Ammoniak) zurückführen.



Das Verfahren ist schon lange bekannt (Pat. Zollikofer 1838), aber erst seit Einführung der künstlichen Beizen (Oropon) allgemein in Verwendung gekommen.

Ein Überschuß von Entkalkungsmittel (Ammonsalz) bildet mit dem entstandenen Ammoniak einen Puffer, dessen Alkalität noch wesentlich geringer ist als beim ungepufferten Ammoniak.

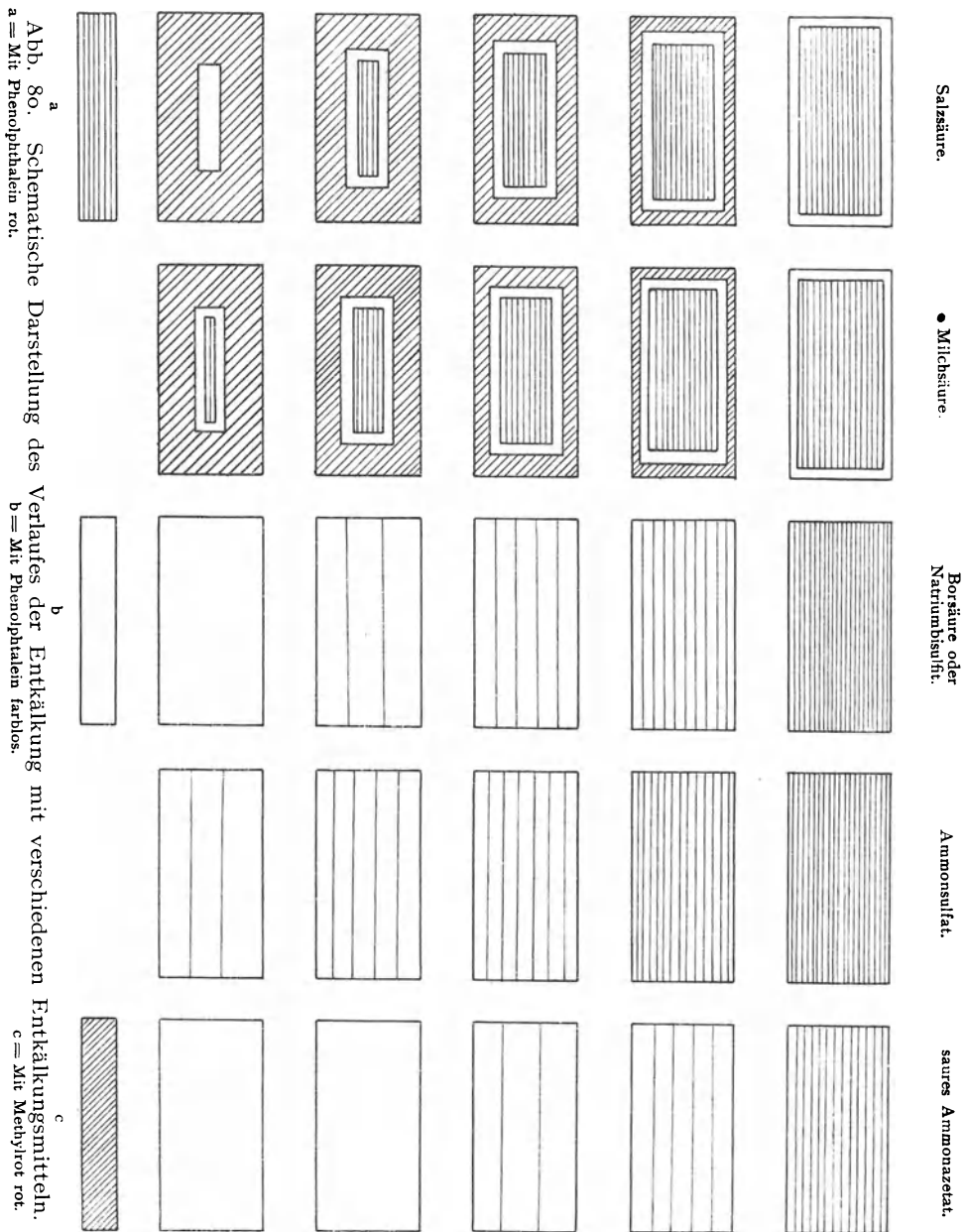
Von Ammonsalzen findet man ursprünglich nur das Chlorid, heute vorwiegend das Sulfat in Verwendung. Außerdem werden das Laktat, Butyrat und vielleicht noch andere Ammonsalze als Bestandteile verschiedener künstlicher Beizen verwendet. So z. B. enthält das bekannte Beizmittel „Purgatol“ Ammonlaktat, das heute wohl kaum noch verwendete „Phosphorbutyralin“ Ammonbutyrat.

Die Konzentration des Entkalkungsbades beträgt bei Ammonchlorid und Ammonsulfat zumeist 1—2%. Dieser Wert ergibt sich auch aus folgender Überlegung: Sei der Kalkgehalt (auf nasse, ca. 1 Stunde gespülte Blöße berechnet) 1% CaO und die im Haspel verwendete Flüssigkeitsmenge 400% (vom Blößen-gewicht), so ergibt sich für je 100 kg Blößen  $1 \cdot \frac{132}{56} = 2,35$  kg Ammonsulfat in 400 l Wasser, entsprechend einer ca. 0,6%igen Ammonsulfatlösung. Ein mäßiger Überschuß von Ammonsulfat, der zwecks Pufferbildung erwünscht ist, erhöht die Konzentration auf ca. 1%. Wird die Entkalkung im Faß mit ca. 200% Flüssigkeitsmenge vorgenommen, so erhöht sich die Konzentration auf 2%. Diese Angaben beziehen sich auf vollständige Entkalkung. Bei oberflächlicher Entkalkung genügen geringere Konzentrationen.

Die Wahl zwischen Ammonchlorid und Ammonsulfat hängt nicht nur von der Kostenfrage ab, sondern wird auch von den Eigenschaften und Wirkungen des bei der Entkalkung gebildeten Calciumsalzes beeinflusst. Chlorcalcium ist leicht löslich, übt aber eine peptisierende Neutralsalzwirkung auf Blöße aus,

<sup>1)</sup> D.R.P. 234584; Coll. 1912, 24.

was sich besonders dann, wenn Entkälken und Beizen gleichzeitig durchgeführt wird, in einer übermäßigen Auflockerung der Flanken äußert. Bei dem weniger löslichen Calciumsulfat ist diese peptisierende Wirkung nicht zu befürchten.



Die Entkalkung mit Ammonsulfat zeigt ein ähnliches Bild wie die mit Bisulfid und Borsäure, wie aus Abb. 80 und Tabelle 50 hervorgeht.

Tabelle 50.

Entkalkungsgrad. Ammonsulfat in Äqui- valenten, bezogen auf Kalk im Kollagen	Quellgewicht	% CaO nach dem Auswaschen (1,82% CaO = 100)	% CaO entfernt
0	2,20	100	—
1/3	2,12	62,70	37,30
2/3	2,10	54,23	45,77
1	2,09	54,10	45,90
1 1/2	2,09	53,48	46,52
2	2,09	52,90	47,10

Auch die Verteilung des zurückbleibenden Kalks auf die verschiedenen Blößenschichten ist etwa die gleiche wie bei Bisulfit und Borsäure:

Narben . . . . .	25,3 % CaO	} (% vom Gesamt-CaO- Gehalt der Blöße).
Mittelschichten . . . . .	{ 23,6 % CaO	
Fleisch . . . . .	{ 20,9 % CaO	
	30,2 % CaO	

Gegenüber Ammonchlorid, dessen peptisierende Nebenwirkungen (durch gebildetes Calciumchlorid) unerwünscht sein können und Ammonsulfat, das den Kalk nur unvollständig aus den Blößen entfernt, haben die Ammonsalze der organischen Säuren (Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure) den Vorteil, daß die gebildeten Calciumsalze leicht löslich sind und keine nennenswerte peptisierende Wirkung (besonders auf die Flanken) ausüben. A. Küntzel und R. Biedermann (l. c.) haben besonders mit Ammonazetat günstige Erfahrungen gemacht. Das technische Produkt ist eine Molekülverbindung von  $1 \text{ NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2^1$ . Seine entkalkende Wirkung wird durch Abb. 80 und Tabelle 51 gezeigt.

Tabelle 51.

Entkalkungsgrad. Ammonazetat in Äqui- valenten, bezogen auf Kalk im Kollagen	Quellgewicht	% CaO nach dem Auswaschen (1,82% CaO = 100)	% CaO entfernt
0	10,00	100	—
1/3	9,90	59,24	40,76
2/3	9,75	53,86	46,14
1	9,50	47,72	52,28
1 1/2	9,30	36,47	63,53
2	9,20	31,22	68,78

Man erkennt die Überlegenheit der Wirkung (im Vergleich zu Ammonsulfat) in dem raschen Verschwinden der Phenolphthaleinfärbung und in der weitergehenden Entfernung des Kalkes (69% gegenüber 47%).

<sup>1)</sup> Der Essigsäuregehalt des technischen Produktes bedingt etwas Vorsicht; es wird sich in manchen Fällen empfehlen, einen Zusatz von Ammoniak zu geben, um Säureschwellung zu vermeiden. Man wird sich das Ammonazetat gewünschter Zusammensetzung am billigsten selbst herstellen, indem man Essigsäure mit Ammoniak bis zum gewünschten Neutralitätsgrade versetzt. Von anderen organischen Ammoniumsalzen verdient das billig herstellbare Ammoniumformiat besondere Empfehlung.

Die Verteilung des zurückbleibenden Kalks auf die verschiedenen Blößen-schichten war:

Narben . . . . .	24,9 % CaO	} (% vom Gesamt-CaO-Gehalt der Blöße).
Mittelschichten . . . . .	12,6 % CaO	
Fleisch . . . . .	13,5 % CaO	
	9,0 % CaO	

Einen übersichtlichen Vergleich des Entkalkens mit Salzsäure, Borsäure und Ammonazetat gibt auch Abb. 8

in Abb. 8 sieht man aus dem Verlauf der Entkalkungs-

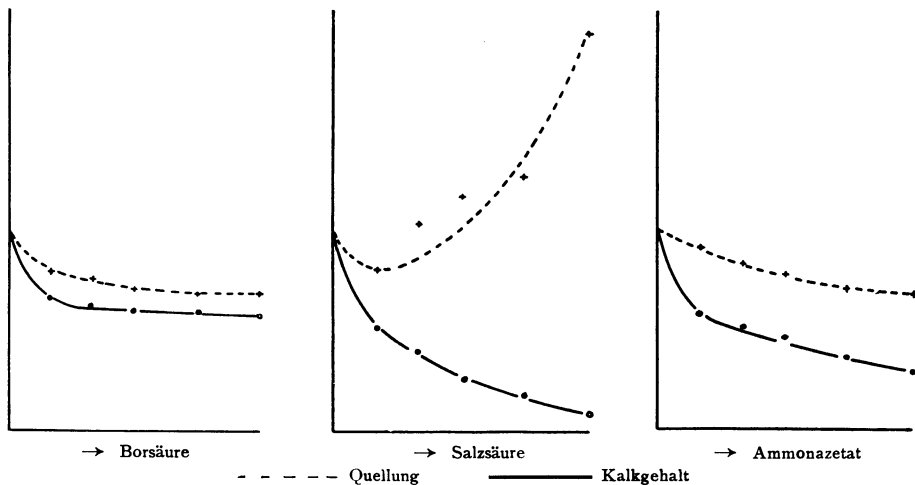


Abb. 8r.

und Schwellungskurven, daß Salzsäure stark entkalkt und stark schwellt, daß Borsäure wenig Kalk entfernt und nicht schwellt, daß essigsäure Ammonazetat-lösung gut entkalkt, ohne zu schwellen.

### 9. Entkälken mit zuckerhaltigen Lösungen.

Dieses Verfahren beruht auf der Bildung von Calciumsaccharaten und dementsprechend auf der größeren Löslichkeit von Calciumhydroxyd in Zuckerlösungen im Vergleich zu Wasser. Ein Überschuß des Entkalkungsmittels ist harmlos.

Zu einer Zeit, als die Melasse nicht oder weniger weitgehend als heute entzuckert wurde, empfahl Turnbull (1840) Melasse zu Entkalkungszwecken. Und auch heute bildet Melasse den Bestandteil mancher künstlichen Beizen. Bei dem alten Verfahren der Mauren, die ihr Maroquinleder, und der Türken, die ihr rotes Bockleder mit gärenden Honigbädern behandelten, war neben den Gärungssäuren auch der unvergorene Zucker wirksam. Aus neuerer Zeit seien noch als Beispiele ein amerikanisches Patent (Norris) erwähnt, daß Zucker, Schwefelwasserstoff (als schwache, aber des Geruchs und der Giftigkeit wegen ungeeignete Säure) und Schwefelblumen (als unverständlichen Bestandteil) empfiehlt, sowie ferner eine Mitteilung von Ssadirow, der einen Zusatz von 0,5 % Zucker zu Kotbeizen für günstig hält.

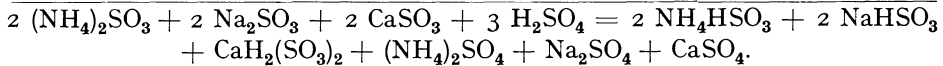
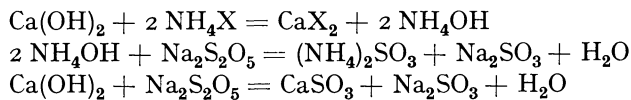


## 10. Kombinierte Entkalkungsverfahren.

Zu dieser Gruppe gehört ein in der Praxis vielfach übliches Verfahren, bei dem Säure zu dem aus Ammonsalzen bestehenden Entkalkungsbad allmählich zugesetzt wird, um das bei der Entkalkung gebildete Ammoniak wieder in Ammonsalz zu verwandeln.

Hierher gehört auch das Entkälken mit Säuregemischen. Ein Gemisch von Salzsäure und Borsäure wirkt ähnlich wie eine Verwendung dieser Komponenten nacheinander, indem die Salzsäure (die nur für oberflächliche Entkalkung dosiert ist) rascher auf den vorhandenen Kalk wirkt als die Borsäure und auch gebildetes Calciumborat wieder in Calciumchlorid und Borsäure zu zerlegen vermag. Mit solchen Salzsäure-Borsäure-Kombinationen sind gute Erfahrungen gesammelt worden, besonders auch in bezug auf zarte Narbenbildung. Statt Salzsäure können auch andere Säuren (Ameisensäure, Milchsäure usw.) mit Borsäure kombiniert werden<sup>1)</sup>. Ein Gemisch von Natriumbisulfat und wenig Borsäure wurde vor längerer Zeit unter dem Namen „Borol“ in den Handel gebracht.

Ein anderes kombiniertes Verfahren wurde von H. R. Procter<sup>2)</sup> vorgeschlagen und betrifft die Verwendung von Metabisulfit, Ammonsalz und Mineralsäure (Schwefelsäure). Dieses Verfahren wird besonders für jene Fälle empfohlen, bei denen vollständige Entkalkung ohne starke Verringerung der Prallheit erwünscht ist, also bei schwereren Ledersorten. Das Bisulfit wirkt neutralisierend auf den Kalk und auf das durch die Ammonsalzeinwirkung gebildete Ammoniak; die hierbei gebildeten Sulfiten werden durch die zugesetzte Schwefelsäure — wenigstens zum Teil — in Bisulfite zurückverwandelt.



Das Bisulfit wirkt also puffernd auf Alkali und auf Säuren; im ersteren Falle bilden sich Bisulfit-Sulfitgemische, im letzteren Falle Bisulfit-Schwefligsäuregemische. Das Verfahren ist theoretisch einwandfrei und verdient praktische Anwendung.

## 11. Umwandlung des Calciumhydroxyds in unlösliche, in der Blöße verbleibende Calciumverbindungen.

Bei der Besprechung der Entkalkung mit Säuren, sauren Salzen und Ammonsalzen wurde gezeigt, daß man vollständig kalkfreie Blößen auch dann nicht erhält, wenn die gebildeten Calciumsalze löslich sind, daß aber der Kalkgehalt der entkalkten und nachher gespülten Blößen in jenen Fällen besonders groß ist, in denen die gebildeten Calciumsalze unlöslich sind. Auch durch das folgende Beizen werden diese Kalksalzabscheidungen nicht beseitigt, wenn auch vermindert; erst durch das Pickeln werden diese Kalksalze — sofern sie in der Pickelsäure löslich sind — völlig entfernt.

<sup>1)</sup> Siehe auch M. C. Lamb, Die Chromlederfabrikation, Deutsche Bearbeitung von E. Mezey, (Berlin 1925) S. 61.

<sup>2)</sup> H. R. Procter, Principles, 2. Aufl. S. 210.

Es gibt nun Entkalkungsverfahren, bei denen die Umwandlung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in unlösliche Calciumsalze geradezu angestrebt wird. H. R. Procter<sup>1)</sup> vermutet, daß solche Verfahren sich für Unterleder gut eignen würden, er empfiehlt außer Natrium- oder Ammoniumphosphat auch Natrium- oder Ammoniumoxalat, Zinksulfat (Bildung von Zinkhydroxyd neben Calciumsulfat) u. dgl. Man wird aber bei der Wahl des „Entkalkungsmittels“ wohl unterscheiden müssen, ob das gebildete unlösliche Calciumsalz im amorphen oder kristallinen Zustande abgeschieden wird. Im letzteren Falle dürfte eine Abscheidung im Narben durchaus unerwünscht sein, weil der Narben durch kristalline Einlagerungen rauh und brüchig werden kann.

### Praktische Durchführung der Entkalkung.

Entkalkungsvorschriften müssen Angaben enthalten über die Art und Menge des Entkalkungsmittels, über das Verhältnis von Blößengewicht zum Volumen der Entkalkungsflüssigkeit, über die Art der Bewegung (Haspel, Faß, Lattentrommel), über die Dauer des Vorganges, die Temperatur des Entkalkungsbades, die Art des Zusatzes des Entkalkungsmittels (auf einmal oder portionenweise und in welcher Verdünnung). Solche Vorschriften werden jedem besonderen Fall anzupassen sein; denn sie hängen ab von der Art, Herkunft und Konservierung der zu entkalkenden Häute oder Felle, von dem Gehalt der Blößen an Kalk und sonstigen Äscherstoffen, von der vorhergegangenen Methode der Haarlockerung (reiner Kalkäscher, Kalk-Schwefelnatriumäscher oder reiner Schwefelnatriumäscher usw.), von den angestrebten Eigenschaften des fertigen Leders (Weichheit, Zügigkeit, Festigkeit), von der Beschaffenheit des verfügbaren Wassers und sonstigen lokalen Verhältnissen. Es können also nur im allgemeinen einige Richtlinien gegeben werden.

Die Bewegung soll schonend sein und besonders bei empfindlichen, für Ober- und Feinleder bestimmten Fellen eine mechanische Beanspruchung der Flanken vermeiden. Für solche Zwecke ist deshalb die Arbeit im Haspel der im Faß vorzuziehen. Starke Temperaturschwankungen sind zu vermeiden, wie es überhaupt anzustreben ist, in der Wasserwerkstätte die für die jeweilige Hautsorte günstigste Temperatur möglichst einzuhalten, bzw. die Temperaturdifferenz zwischen Weichen und Beizen allmählich und ohne Unterbrechung auszugleichen. Solange die Blöße stark alkalisch ist, sollen Temperaturen über  $30^{\circ}\text{C}$  durchaus vermieden werden.

Wichtig ist die Beobachtung des Entkalkungsvorganges mit Hilfe der folgenden einfachen Betriebskontrolle: Man prüft — bei Säureentkalkungen — die Entkalkungsflüssigkeit, indem man eine kleine Probe im Reagenzglas mit Phenolphthalein und eine andere Probe mit Methyloorange versetzt. Phenolphthalein darf nicht rosa oder gar rot gefärbt werden, und Methyloorange muß gelb gefärbt bleiben und darf nicht orange oder gar rot werden. Rosafärbung von Phenolphthalein würde anzeigen, daß alkalische Äscherstoffe aus der Blöße herausdiffundiert sind, und daß zur Neutralisation dieser Stoffe Säure mangelt. Rot-orangefärbung von Methyloorange würde anzeigen, daß die Außenflüssigkeit eine

<sup>1)</sup> H. R. Procter, Principles, 2. Aufl., S. 209.

übermäßige Azidität ( $p_H < 4$ ) erlangt hat<sup>1)</sup>, und daß damit die Gefahr der Säureschwellung des bereits entkalkten Narbens gegeben ist. Bei Puffern bietet auch die Gelbfärbung von Methylorange keine Sicherheit bezüglich Säureschwellung.

Man prüft ferner von Zeit zu Zeit einen frischen Schnitt (an dicker Hautstelle) durch Betupfen mit Phenolphthalein und mit Methylrot. Aus der Breite der mit Phenolphthalein geröteten Mittelschicht und aus der Intensität dieser Rot- bzw. Rosafärbung erkennt man das Fortschreiten der Entkalkung. Die Außenschichten sollen durch Methylrot nicht rot, sondern gelb gefärbt werden. Rotfärbung würde anzeigen, daß Säureschwellungsgefahr besteht, daß also das Entkalkungsbad zu viel Säure enthält. Es ist noch zu bemerken, daß bei beabsichtigter unvollständiger Entkalkung die Breite der mit Phenolphthalein rot gefärbten Mittelschicht nach einer bestimmten Entkalkungsdauer ein Minimum erreicht und bei weiterem Belassen der Felle im erschöpften Entkalkungsbad wieder zunimmt, denn der zurückgebliebene Kalk diffundiert nun — ohne neutralisiert zu werden — allmählich wieder hinaus. Durch zu späte Beobachtung der Schnittfärbung kann also ein irreführendes Bild des Entkalkungsgrades entstehen.

Zum Schlusse sei noch auf eine besondere Gefahr der Säurequellung der Außenschichten hingewiesen. F. Nauen<sup>2)</sup> fand, daß Kollagen, das durch Säure vorgequollen war, von Trypsin stärker angegriffen wird, als ungequollenes Kollagen (s. Tabelle 52). Blößen, die bei der Entkalkung eine Säurequellung der Außenschichten erfahren haben, werden also bei der nachfolgenden Beize, auch wenn diese in schwach alkalischem Medium erfolgt, stärker und andersartig angegriffen als Blößen, bei denen eine solche Außenschwellung nicht stattgefunden hatte. Man sieht hier aufs neue, daß jede Schwellung eine irreversible Veränderung der Haut zur Folge hat.

Tabelle 52.

Gleiche Stücke von geweichtem Spalt-Kollagen wurden in Salzsäurelösungen verschiedener Konzentration schwellen gelassen, dann durch Zusatz äquivalenter Natronlaugemengen neutralisiert, auf gleichen NaCl-Gehalt und durch Zusatz von Boratpuffer auf  $p_H = 8,2$  gebracht, und dann mit gleichen Pankreatinmengen 6 Stunden bei  $40^0$  verdaut. Die in Lösung gegangenen Kollagenmengen sind in % des ursprünglichen Kollagens ausgedrückt.

Quellflüssigkeit	Quellungsgrad (Gewichtszunahme in %)	Abgebaute Kollagenmengen in % des urspr. Kollagens
n/20 HCl	210	7,6
n/50 HCl	222	12,9
n/100 HCl	205	7,1

Man sieht den Parallelismus zwischen Säurequellung und tryptischem Kollagenabbau.

<sup>1)</sup> Entkalkungsbäder, die einen Überschuß von Bisulfit enthalten, lassen sich mit den üblichen Indikatoren nicht prüfen, da diese durch Bisulfit zerstört werden.

<sup>2)</sup> Coll. 1931.

## 12. Kapitel.

## Das Beizen.

Bei allen Ledersorten, welche eine gewisse Geschmeidigkeit besitzen sollen, genügt die Entkalkung nicht als Vorbereitung für die Gerbung. Diese Blößenarten müssen eine weitere Behandlung erfahren, deren wesentliche Wirkung in einem enzymatischen Vorgang besteht, den man Beizen nennt. In der Praxis wird der Name Beizen nicht immer auf diese enzymatischen Einwirkungen beschränkt, sondern mitunter auch für reine Entkalkungsvorgänge angewendet; denn man spricht — unrichtigerweise — von einer Milchsäurebeize u. dgl. Diese unscharfe Unterscheidung zwischen Entkälken und Beizen erklärt sich aus dem Umstande, daß manche äußeren Merkmale, so z. B. das Entquellen und Entprallen beiden Vorgängen gemeinsam sind, ferner auch aus der sehr verbreiteten Gewohnheit, Entkälken und Beizen nicht scharf getrennt hintereinander, sondern größtenteils gleichzeitig vorzunehmen. Der eigentliche Beizvorgang hat jedoch mit dieser Fortsetzung der Entkalkung nichts zu tun und soll deshalb vorerst ohne diesen komplizierenden Nebenprozeß besprochen werden.

## Natürliche Beizen.

Praktische Bedeutung besitzen die Hundekotbeize, die Vogel- (Hühner- und Tauben-) Mistbeize und die Kleienbeize. Diese Beizarten sind schon seit altersher bekannt<sup>1)</sup> und werden auch heute noch verwendet. An Stelle von Hundekot wurde Peruguano vorgeschlagen (Eitner 1874), ohne jedoch Beachtung zu finden.

Da das eigentliche Beizen ein enzymatischer Vorgang ist, so seien, ehe die Beizwirkung behandelt wird, die natürlichen und künstlichen Beizmittel und die in ihnen enthaltenen Fermente besprochen<sup>2)</sup>.

## 1. Hundekotbeize.

Die Verwendung von Hundekot zu Beizzwecken stammt aus dem Orient und reicht auf die ältesten historischen Zeiten zurück<sup>3)</sup>.

Hundemist wird in getrocknetem Zustand gesammelt; die besten Sorten stammen aus Hundezuchtanstalten (Hundezwingern). Große Mengen werden aus dem nahen und fernen Orient eingeführt. Weißer Hundemist wird bevorzugt; man glaubte früher, daß die weiße Farbe von einem beträchtlichen Gehalt an Phosphat (besonders Calciumphosphat) herrührt, und daß die Phosphate bei der

<sup>1)</sup> De la Lande, Die Lohgerbekunst 1766, 337.

<sup>2)</sup> Ein allgemeiner Überblick über Fermente ist im Anhang S. 571 zu finden.

<sup>3)</sup> Schon zur Zeit Christi gab es Hundekotsammler, und die folgende Stelle aus dem Talmud deutet ebenfalls auf den Gebrauch der Hundemistbeize: „Die Welt kann weder des Gewürzkrämers noch des Gerbers entbehren. Wohl dem, der Gewürzkrämer ist, aber wehe dem, der Gerber sein muß.“ — Wie unentbehrlich der Hundekot für die Ledererzeugung angesehen wurde, geht daraus hervor, daß eine Verordnung, wegen Pestgefahr alle Hunde zu töten, auf Protest der Gerber zurückgezogen werden mußte (Cypern 1735).

Entkalkungs- und Beizwirkung eine wichtige Rolle spielen<sup>1)</sup>. J. T. Wood<sup>2)</sup> gibt in gründlicher Analyse auf 1000 g frischen Hundekot (entsprechend 150 g Trockensubstanz) 33,6 g Calciumphosphat und 14,0 g Alkaliphosphat an. Diese und die anderen mitgeteilten Gehalte an anorganischen und organischen Stoffen dürfen jetzt als unwesentlich für die Hundemistbeize angesehen werden, deren Wirksamkeit fast ausschließlich auf das Vorhandensein von Bakterien und Enzymen zurückzuführen ist. Die weiße Farbe ist aber insofern wünschenswert, als sie anzeigt, daß keine schädigenden Fäulnisprozesse stattgefunden haben, durch welche die Bakterienflora ungünstig beeinflusst wurde; denn durch Fäulnis wird Dunkelfärbung des Hundemistes verursacht.

Eingehende bakteriologische Untersuchungen von Hundekot wurden von J. T. Wood und von H. Becker vorgenommen. Wood unterschied 91 verschiedene Bakterienarten, von denen er eine große Zahl isolierte und auf Beizwirkung prüfte. Becker isolierte und untersuchte 54 Bakterienarten. In frischem Hundekot von gesunden Tieren sind nur 4—5 Arten (und zwar Bazillen) enthalten; nach einiger Zeit entwickeln sich andere, namentlich Kokken, die auch Fäulnis hervorrufen können. Mit der Änderung der Reaktion des Nährbodens ändern sich auch die bevorzugten Bakterienarten; beim Trocknen gehen manche Arten zugrunde, während andere sich als widerstandsfähig erweisen. Beim Ansetzen der Hundemistbeize (Anrühren mit Wasser und mehrtägigem Stehenlassen) gelangen neue Bakterienarten aus der Luft und dem Wasser in die Beizbrühe. Nimmt man hinzu, daß die bakterielle Zusammensetzung des frischen Hundekotes auch von der Art des Futters und dem Gesundheitszustand des Hundes abhängt, so erkennt man die Schwierigkeit, den Beizvorgang mit Hundemist in zuverlässiger Weise zu kontrollieren.

Bei seinen eingehenden Untersuchungen fand Wood, daß gemischte Bakterienkulturen bessere Beizwirkung ergeben als Einzelkulturen, daß die aus Hundekotauszügen mit Alkohol gefällten und in Wasser wieder gelösten Fermente allein weniger gute Beizwirkung ausüben als im Gemisch mit Aminosäuren (oder Peptiden) und Kaolin (als Trübungsmittel), und daß eine aufgekochte Hundemistbrühe nur noch schwach beizende Wirkung ausübt.

Die aus Hundekot isolierten Bakterien wurden in Gelatine-verflüssigende und in Gelatine-nichtverflüssigende eingeteilt und nur letztere als geeignete Beizmittel angesehen. Statt dem bei den physiologischen Chemikern üblichen Unterscheidungsmittel der Gelatineverflüssigung wäre es wohl zweckentsprechender gewesen, die Kollagenschädigung als Kriterium für gefährliche Bakterien zu wählen. Denn es gibt sicher zahlreiche Bakterien bzw. Bakterienfermente, welche Gelatine verflüssigen, ohne Kollagen in unerwünschter Weise anzugreifen. Die tryptischen Bakterienfermente sind Beispiele hierfür.

Die Frage, ob in der Hundemistbeize nur Bakterienfermente wirksam sind, oder ob und in welchem Maße auch Verdauungsfermente eine Rolle spielen, wurde von verschiedenen Seiten untersucht. J. T. Wood<sup>3)</sup> verließ sich auf die

<sup>1)</sup> Hermbstädt, Chemisch-Technologische Grundsätze der gesamten Ledergerberei (Berlin 1805), Bd. II, S. 65.

<sup>2)</sup> J. T. Wood, Das Entkalken und Beizen von Fellen, Deutsche Bearbeitung von J. Jettmar, S. 24.

<sup>3)</sup> Coll. 1911, 281; 1913, 46.

autoritativen Angaben von Gamgee<sup>1)</sup> und Hammarsten<sup>2)</sup>, wonach die Fermente des Magens und des Pankreas nicht ungestört in den Hundekot gelangen können; er sah deshalb die in der Hundekotbeize wirksamen Fermente als Bakterienfermente an. H. Schlecht<sup>3)</sup> und S. Koslowsky<sup>4)</sup> haben hingegen nachgewiesen, daß durch Pankreasexstirpation sowie durch Abbinden der von der Bauchspeicheldrüse ausgehenden Gänge die tryptische Wirkung des Hundekotes aufgehoben wird. Es erscheint wahrscheinlich, daß im frischen Hundekot die tryptischen Verdauungsfermente, im gealterten („vergorenen“) die tryptischen Bakterienfermente überwiegen. Neben Tryptasen kommen in der Hundekotbeize noch andere Fermente vor, von denen Lipasen für die Beizwirkung besonders zu nennen sind.

Zur Anstellung der Hundemistbeize wird der Hundemist mit warmem Wasser zu einem dicken Brei angerührt und in einem geeigneten Behälter, der zweckmäßig mit einem nassen Tuch und Deckel bedeckt ist (um Fäulniskeime aus der Luft abzuhalten), in einem warmen, dunklen Raume „gären“ gelassen. Nach J. T. Wood soll man nicht länger als einen Monat stehen lassen, weil dann die Beizwirkung wieder zurückgeht; häufig wird eine Woche gären gelassen, dann mit Wasser verdünnt, durchgerührt, von Sand und sonstigen groben Verunreinigungen absitzen gelassen und durch ein Tuch oder feines Drahtsieb gegossen. Dieses Filtrat wird als Beize verwendet.

## 2. Hühner- und Taubenmistbeize.

Zum Unterschied von Hundekot enthält der Hühnermist auch die Harnbestandteile (Harnstoff und Harnsäure), die bei der Gärung Ammoniak liefern. Dies ist wohl der Grund für die alkalische Reaktion der Hühnermistbeize. Die sonstigen bei der Analyse gefundenen chemischen Bestandteile des Hühnermistes<sup>5)</sup> sind für die Beizwirkung desselben von nebensächlicher Bedeutung. Wesentlich sind — so wie beim Hundekot — die Bakterien und Enzyme<sup>6)</sup> (Bakterien- und Verdauungsenzyme), über welche aber weniger zahlreiche Arbeiten vorliegen als beim Hundekot. Crueß und Wilson<sup>7)</sup> haben aus Hühnermist zehn Bakterienarten isoliert, und deren Reinkulturen (auf Magermilch gezüchtet) als beizwirksam erkannt. Es ist wahrscheinlich, daß sich in der Hühnermistbeize, entsprechend dem höheren  $p_H$ -Werte, andere Bakterien (aus Luft, Wasser und Blößen) entwickeln als in der Hundekotbeize. In ihrer praktischen Wirkung unterscheiden sich diese beiden Mistbeizen voneinander insofern, als die Hühnermistbeize rascher entkalkend wirkt, aber weniger glatt und schlüpfrig macht als die Hundemistbeize. Letztere erzeugt eine dünne Blöße, bei intensiver Beizung

<sup>1)</sup> A. Gamgee, Die physiologische Chemie der Verdauung. Deutsche Ausgabe, 1894.

<sup>2)</sup> O. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 9. Aufl. München und Wiesbaden, 1922, S. 396.

<sup>3)</sup> Münchener med. Wochenschrift 1908, Nr. 14.

<sup>4)</sup> Dissertation (Greifswald 1909).

<sup>5)</sup> J. T. Wood, Entkälken und Beizen, Deutsche Bearbeitung von J. Jettmar, S. 42.

<sup>6)</sup> Procter (Principles, 2. Aufl., S. 220) erwähnt als anschaulichen Beweis für das Vorhandensein gelatine-verflüssigender Enzyme im Vogelmist eine Beobachtung, wonach ein in einen Kühlbehälter mit Gelatine fallender Spatzenkot eine Spur verflüssigter Gelatine von der Oberfläche bis zum Boden des Gefäßes bewirkte.

<sup>7)</sup> J.A.L.C.A. 8, 180 (1913).

zügiges Leder und bei übermäßiger Beizung „leeres“ Leder. Die mit Vogelmistbeize behandelten Blößen sind weniger verfallen, sie bleiben dicker und derber; die Beizwirkung erfolgt langsamer und gleichmäßiger durch den gesamten Querschnitt der Blöße. Deshalb eignet sich die Vogelmistbeize mehr für dickere Blößen und schwerere Ledersorten (Vachetten, Blankleder, schwere Kalbleder u. dgl.), während Hundemistbeize für Schaf- und Ziegenleder, sowie für leichtere Kalbleder bevorzugt wird. In allen Fällen aber werden die natürlichen Beizen allmählich durch die künstlichen Beizen verdrängt, wenn auch bei dieser Entwicklung noch gelegentliche Rückschläge auftreten.

Zur Anstellung der Beize wird die abgewogene Menge Hühner- oder Taubenmist (die Mengenverhältnisse stimmen ungefähr mit den bei der Hundemistbeize genannten überein) mit etwa der dreifachen Menge lauwarmen Wassers verrührt und der dünne Brei einige Tage unter zeitweisem Umrühren zugedeckt an warmem Orte gären gelassen; dann wird durch Leinwand oder dgl. filtriert.

### 3. Künstliche Beizen.

Unter diesem Namen kommen zahlreiche Produkte in den Handel, die teils nur entkalkend wirken, teils daneben auch eigentliche, d. h. fermentative Beizwirkung ausüben. Nur von letzteren soll hier die Rede sein. Die Verwendung dieser künstlichen Beizen fußt auf den grundlegenden Arbeiten von J. T. Wood, der von der analytischen Untersuchung der natürlichen Beizen ausging, planmäßig deren Einzelbestandteile, sei es chemischer oder fermentativer bzw. bakterieller Natur auf Beizwirkung prüfte und dabei fand, daß durch Zusammenwirken mehrerer Faktoren (chemische Stoffe und Bakterien) eine optimale Wirkung erzielt wird. Als praktisches Ergebnis dieser Untersuchungen und der gleichzeitig von Popp und Becker durchgeführten Versuche entstand das Erodin, eine Reinkultur einiger, dem *bac. coli* ähnlich sehender, Gelatine nicht verflüssigender, als *bac. erodians* bezeichneter Bakterien, denen als Nährmittel einige Proteinabbauprodukte (Peptide und Aminosäuren) und als Trübungsmittel etwas Kaolin beigemischt wurde. Was den Wert der Trübungsmittel betrifft, so hatte J. T. Wood die Beobachtung von E. Simon<sup>1)</sup> bestätigt, daß filtrierte Beizbrühen eine wesentlich geringere Wirkung ausüben als trübe, und daß man durch Zusatz indifferenten unlöslicher Stoffe den Wirkungsgrad einer Beize steigern kann.

Wood hat auch die aus wäßrigen Hundekotauszügen mit Alkohol gefällten Enzyme (die er als Bakterienenzyme auffaßte) auf Beizwirkung geprüft und gefunden, daß diese allein nicht befriedigend wirken, daß aber Zusatz von Aminosäuren und Peptiden, sowie von Kaolin die Wirkung steigerte. Auch mit den Verdauungsenzymen der Bauchspeicheldrüse hat Wood Beizversuche angestellt; diese Versuche haben ihn aber nicht zu einer technischen Verwertung ihrer beizwirksamen Eigenschaften ermutigt.

Im folgenden soll nun eine Zusammenstellung einiger künstlicher Beizen gegeben werden, die teils von historischem Interesse sind, teils wegen ihrer praktischen Bedeutung besprochen zu werden verdienen. Auf Vollständigkeit macht diese Zusammenstellung, in welcher enzymfreie Entkalkungsmittel nicht aufgenommen sind, keinen Anspruch.

<sup>1)</sup> Vgl. J. T. Wood, Entkalken und Beizen, S. 157.

Edmund Simon, der schon 1881 unter dem Namen Phosphobutyrin eine aus vergorenen Rübenschnitteln hergestellte Mischung aus Ammonsalzen der Butter-säure, Milchsäure und Phosphorsäure zu Entkalkungszwecken empfohlen hatte (D.R.P. 16871), sprach wohl als Erster (1893) die Vermutung aus, daß das Pankrea-tin den wirksamen Bestandteil der Kotbeizen ausmacht. Der gleiche Verf. hatte 1891 einen Hundekotersatz aus Ammonchlorid (70%), Rizinusölkuchen (15%), Fischmehl (10%) und Weizenschalen (5%) hergestellt, die er Tenniskum nannte und in welcher zum ersten Male fettspaltende Stoffe (die Lipasen des Rizinusölkuchens) bewußt für Beizzwecke verwendet wurden. 1896 erschien das D.R.P. 96936 von Nördlinger, wonach Bakterienkulturen beliebiger Art samt ihren Nährböden zum Beizen Verwendung finden sollen. Zum Unterschied hiervon hat J. T. Wood und unabhängig von ihm Popp und Becker nach eingehenden Studien der im Hundekot vorhandenen Bakterien eine Reinkultur des besonders beizwirksamen „bac. erodiens“ nebst der zugehörigen Nährflüssigkeit in den Handel gebracht. Diese künstliche Beize, die auf dem Grundsatz der Bakterienfermentbeize aufgebaut ist, hat unter dem Namen „Erocin“ großes Aufsehen erregt. Kurz vorher hatte W. Eitner auf einer Abkochung von Streckfleisch (Unterhautbindegewebe) als Nährboden Kulturen eines aus Haferstrohbeize gewonnenen Bazillus gezüchtet und diese zu Beizzwecken vorgeschlagen. Praktische Bedeutung hat diese Beize niemals erlangt.

Den größten technischen Erfolg erzielte O. Röhm (D.R.P. 200519, 1907) mit seiner auf der Wirkung von Verdauungsfermenten beruhenden „Oropon“beize. Diese besteht aus den Fermenten der Bauchspeicheldrüse im Gemisch mit Ammonsalzen (als Entkalkungsmittel), etwas Kochsalz und Sägespänen. Als Ammonsalz wurde anfangs Ammonchlorid, später vorzugsweise Ammonsulfat verwendet. Ammonchlorid vermag durch die Bildung von Calciumchlorid die peptisierende Trypsinwirkung übermäßig zu fördern und dadurch lose Flanken zu verursachen. Die Verwendung von Ammonsulfat setzt kalkarme Blößen voraus, wegen der Gefahr von Gipsbildung im Narben.

Es ist das Verdienst von O. Röhm, die Bedeutung der Fermente der Bauchspeicheldrüse für Beizzwecke und außerdem für zahlreiche andere Zwecke, von denen die Förderung des Weichens und die Haarlockerung genannt seien, erkannt und durch unermüdliche Versuche das Problem der enzymatischen Beize so erfolgreich gelöst zu haben, daß die natürlichen Beizen in manchen Staaten (U. S. A.) gänzlich, in anderen zum größten Teil durch die reinliche und hygienische Arbeitsweise der Verdauungsfermentbeize verdrängt wurden.

Für verschiedene Zwecke (Unterleder, schwere Oberleder, Boxkalf, Chevreaux, Handschuhleder usw.) sind die genannten Bestandteile der Oroponbeize in verschiedenen Mengen und Mischungsverhältnissen vorgesehen. Auch der Grad der Entkalkung spielt bei der Wahl des geeigneten Oroponpräparates eine Rolle, besonders was den Gehalt an Ammonsalzen betrifft. Für Unterleder werden ammonsalzreiche, trypsinarme Präparate, für Ziegenfelle und Handschuhleder trypsinreiche Sorten bevorzugt. J. T. Wood ersetzte das Ammonchlorid durch Ammonbutyrat und das Sägemehl durch Rizinusamen; er schlug eine Mischung vor aus ca. 33% Ammonbutyrat, ca. 66% Rizinusamen und 0,3 (und



mehr) Pankreas. Zusätze von lipasenreichem Gallensaft zu Darmsaft und Pankreasauszügen empfiehlt G. Eberle<sup>1)</sup>.

Die „Escobeize“ soll — neben Ammonsalzen — Bakterienenzyme (Hundekotauszüge) und pflanzliche Enzyme enthalten; ihre Wirkung liegt zwischen der einer Taubenmistbeize und einer sauren Kleienbeize.

Neuerdings<sup>2)</sup> wurde eine Fermentbeize vorgeschlagen, deren wirksame Bestandteile die Fermente des Schimmelpilzes *Aspergillus oryzae* (also pflanzliche Proteasen) sind. Von der Ansicht ausgehend, daß die wichtigste Aufgabe des Beizens in einer Hydrolyse des „Grundes“<sup>3)</sup> liegt, wurde der genannte Pilz auf Weizenkleie gezüchtet, die mit „Grund“ versetzt wurde. Durch diese Wahl des Nährbodens soll eine gesteigerte spezifische Wirkung der Fermente auf den „Grund“ der zu beizenden Felle erzielt werden. Zur Beize wird eine Mischung von Ammonsalzen mit wäßrigen Auszügen der genannten Kultur verwendet.

Von anderen pflanzlichen Fermenten; an deren Heranziehung zu Beizzwecken gedacht wird, sei das in den Blättern, Früchten und hauptsächlich im Milchsaft des Melonenbaumes *Carica papaya* vorkommende Papayotin (der eingedickte Milchsaft heißt Papain) genannt; planmäßige Versuche mit diesem wohl etwas kostspieligen Stoff wurden von W. Ackermann<sup>4)</sup> veröffentlicht.

Die Wirksamkeit der heute fast ausschließlich verwendeten Beizmittel beruht auf den Fermenten der Bauchspeicheldrüse. Von diesen soll im folgenden die Rede sein.

Trypsin oder Pankreatin ist der Sammelname für eine Reihe in der Bauchspeicheldrüse (Pankreas) vorhandener und aus dem Darmsaft hinein gelangender Fermente. Die Bauchspeicheldrüse befindet sich hinter dem Magen und sondert einen speichelähnlichen, etwas klebrigen Saft ab. Dieser reine Pankreassaft enthält außer proteolytischen Fermenten, eine Lipase und eine Amylase. Der Pankreassaft erhält dann aus der Wand des Duodenums (Zwölffingerdarms) einen aktivierenden Zusatz, die Enterokinase. Schließlich gelangt aus dem Dünndarmsaft Erepsin in den Pankreassaft, was für die Verdauungsfunktionen im tierischen Körper von Wichtigkeit ist.

Nach den von E. Waldschmidt-Leitz<sup>5)</sup> u. a. veröffentlichten Forschungsergebnissen besteht das Pankreas-Trypsin aus einer proteinspaltenden Proteinase und einer polypeptidspaltenden Polypeptidase; letztere wird infolge ihrer Wirkungsweise (auf die Carboxylgruppe des Polypeptids) als Carboxy-Polypeptidase bezeichnet. Aus dem Darm kommt nun das Erepsin hinzu, das sich als ein Gemisch einer Aminopolypeptidase und einer Dipeptidase erwiesen hat. Diese vier aus Pankreas und Darm stammenden Enzyme lassen sich quantitativ (durch Adsorption an Tonerde bzw. Eisenhydroxyd und Elution, bei Einhaltung bestimmter pH-Werte) trennen. Die Proteinase und die Carboxypolypeptidase werden durch denselben Stoff, die Enterokinase, aktiviert. Während aber die Proteinase im aktivatorfreien Zustande gänzlich unwirksam ist, übt die inaktivierte Carboxypolypeptidase eine, wenn auch beschränkte Wirksamkeit aus, die mit der des inaktivierten Pankreassaftes übereinstimmt.

1) D.R.P. 222670 (1908).

2) O. Gerngroß, D.R.P. 459990, Coll. 1928, 504.

3) Unter „Grund“ versteht man die nach dem Enthaaren in der Haut zurückgebliebenen Oberhautreste, Haarwurzeln usw. (s. S. 299).

4) Coll. 1930, 74.

5) Siehe besonders Ber. **62**, 2217, (1929).

Über die Einwirkungen von Trypsin auf Kollagen waren die Meinungen lange geteilt. Baumstark und Cohnheim<sup>1)</sup> vertraten die Ansicht, daß Kollagen durch Trypsin nicht angegriffen wird. Diese Ansicht wurde auch von jenen Gerbereichemikern<sup>2)</sup> übernommen, welche dem Trypsin lediglich eine abbauende Wirkung auf das Elastin oder die Oberhautreste („Grund“) zuschrieben. Aus Arbeiten physiologischer Chemiker<sup>3)</sup> war schon lange bekannt, daß Kollagen, welches durch Säure gequellt wurde oder welches mit Wasser auf 70° C vorerhitzt war, von Trypsin angegriffen wird. Ebenso wurde wiederholt darauf hingewiesen, daß Kollagene verschiedener Tierarten und verschiedenen Alters der Tiere gegen Trypsin verschieden widerstandsfähig sind und daß dies auch für die Sehnenkollagene verschiedener Tierarten gilt<sup>4)</sup>. Es ist ferner gezeigt worden, daß Hautpulver durch Trypsin viel stärker angegriffen wird als Blößenkollagen<sup>5)</sup>. Dies ist wahrscheinlich im wesentlichen durch die bei der Zermahlung erfolgende Oberflächenvergrößerung, vielleicht auch durch die Neubildung frischer Schnittflächen verursacht, da die Mittelschicht der kollagenen Faser leichter angreifbar sein dürfte als die Randzone. Daß bei genügender Fermentkonzentration und höheren Temperaturen auch Blößenkollagen durch Trypsin angegriffen wird, haben W. A. Thomas und F. L. Seymour Jones<sup>6)</sup> gezeigt. Wichtig ist auch, daß die Vorbehandlung des Kollagens mit quellenden Neutralsalzen oder die Gegenwart dieser Salze bei der Trypsinwirkung von stark förderndem Einfluß auf die abbauende Trypsinwirkung ist. Man wird diese verschiedenartigen Beobachtungen dahin zusammenfassen dürfen, daß die Widerstandsfähigkeit des Kollagens gegen Trypsin von seiner Herkunft und seiner Vorgeschichte abhängt und daß es sich dabei wahrscheinlich um den Quellungsgrad (Wassergehalt) des Kollagens handelt. Quellung ist beginnende Peptisierung und durch Peptisierung wird das Kollagen trypsinverdaulicher gemacht. Die wasserreichere Haut junger Tiere ist trypsinempfindlicher als die wasserarme Haut älterer Tiere; durch Entwässern (Trocknen oder Alkoholbehandlung) wird das Kollagen trypsinfest.

Selbstverständlich hat auch die vorhergegangene Äscherung fördernden Einfluß auf die folgende Trypsinwirkung. Dieser Einfluß ist nicht nur durch die quellende Wirkung der alkalischen Äscherstoffe, sondern auch durch deren gelinde peptisierende Wirkung auf das Kollagen bedingt. Diese läßt sich, da sie in einer Veränderung des ungelöst bleibenden Kollagens besteht, leider zahlenmäßig noch nicht ausdrücken. Die Erfahrung des Praktikers, daß Äscherung und Beize auf-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **65**, 477 (1910).

<sup>2)</sup> O. Röhm, Coll. 1911, 273; J. Rosenthal, J.A.L.C.A. **11**, 463 (1916); A. Seymour Jones, J.S.L.T.C. **2**, 288 (1918); J. A. Wilson, J.A.L.C.A. **12**, 108 (1917); W. Möller, Coll. 1918, 105.

<sup>3)</sup> Ewald, Zeitschr. f. Biol. **26**, 1 (1890); Oppenheimer, Handbuch der Biochemie (1909), I, 335; Hammarsten, Lehrbuch d. physiol. Chem. (München 1922), 91.

<sup>4)</sup> Ssadikoff, Zeitschr. f. physiol. Chem. **41**, 15 (1904) und **46**, 387 (1905); Mörner, ebd. **18**, 225 (1894); Ewald l. c.

<sup>5)</sup> A. W. Thomas und F. L. Seymour Jones, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1515 (1923); H. B. Merrill und J. W. Flemming, J.A.L.C.A. **22**, 139 und 274 (1927).

<sup>6)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1515 (1923).

einander abgestimmt werden müssen, spricht jedenfalls für das Vorhandensein einer solchen peptisierenden Äscherwirkung.

Von den Arbeiten, die sich mit der Einwirkung von Trypsin auf Kollagen beschäftigen, seien besonders die von A. Küntzel und O. Dietsche<sup>1)</sup> erwähnt, die zu folgenden Ergebnissen führten:

1. Mit zunehmendem Zerteilungsgrad wächst die Trypsinempfindlichkeit des Kollagens. Die in Lösung gehenden Stickstoffmengen verhielten sich bei unzerkleinertem und zu Hautpulver zerkleinertem Kollagen (Mittelspalt einer unvorbehandelten Rindshaut) unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie 1 : 20. Dies bestätigt die Befunde von A. W. Thomas und F. L. Seymour Jones (l. c.).

2. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Trypsinwirkung anfangs (bis 40<sup>o</sup> C) nur unbedeutend, dann aber rasch zu. Bei sechsständiger Einwirkung

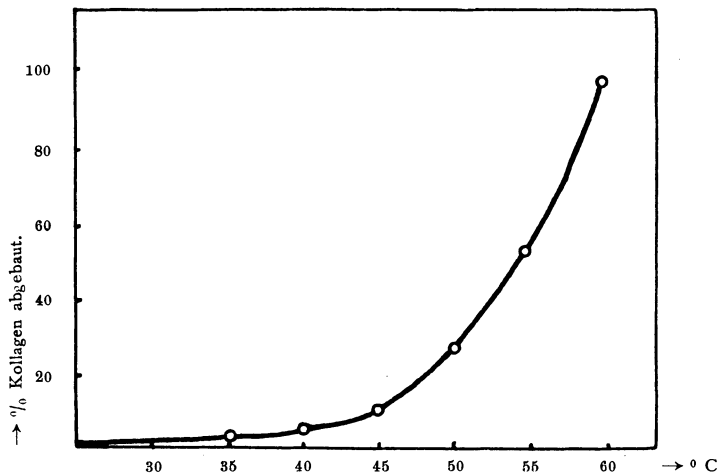


Abb. 82. Einfluß der Temperatur auf den tryptischen Kollagenabbau.

von 50 ccm einer 0,5%igen Pankreatinlösung auf 1 g TK (Trockenkollagen mit 20% H<sub>2</sub>O s. S. 101) tritt bei 60<sup>o</sup> C fast vollständige Auflösung des Kollagens ein (s. Abb. 82).

3. Calciumhydroxyd wirkt hemmend auf die Trypsinwirkung, weil Trypsin durch Kalk gefällt wird. Hieraus ergibt sich die Forderung, die Blößen erst weitgehend von Ca(OH)<sub>2</sub> zu befreien, d. h. zu entkälken, ehe man sie tryptisch beizt. Auch andere Gründe sprechen für diese Forderung.

4. Die bei der Entkälkung gebildeten Calciumsalze wirken aktivierend auf das Trypsin. Ebenso wirkt Ammonsulfat aktivierend, und zwar auch dann, wenn die Lösung schwach sauer geworden ist. Innerhalb der p<sub>H</sub>-Grenzen von 5—10 ist der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Trypsinwirkung geringer als der der Neutralsalze.

Die wichtige Rolle, welche die Neutralsalze bei der Beizwirkung spielen, äußert sich nicht nur dann, wenn die Neutralsalze im Beizbad anwesend sind, sondern auch dann, wenn die Blöße mit Neutralsalzen vorbehandelt war, ehe sie in das Beizbad gelangte. Diese Rolle der Neutralsalze hat bisher nicht die

<sup>1)</sup> Biochem. Zeitschr. 231, 423 u. 435 (1931); Coll. 1931.

verdiente Beachtung gefunden. Man muß unterscheiden zwischen dem Einflusse der Neutralsalze auf das Ferment und ihrem Einflusse auf das Substrat.

Der Einfluß auf das Ferment kann ein fördernder oder hemmender sein. Ein gewisser Elektrolytgehalt der Fermentlösung ist für die Fermentwirkung überhaupt unentbehrlich; denn bei der Dialyse fermenthaltiger Flüssigkeiten erhält man ein unwirksames Produkt. Gibt man das Dialysat, das an sich ebenfalls unwirksam ist, wieder hinzu, so kommt die Fermentwirkung wieder zustande. Diese Gesetzmäßigkeiten wurden beim Hefepreßsaft (Zymase) und bei Leberpreßsaft (Lipase) einwandfrei festgestellt<sup>1)</sup>.

Ein und derselbe Elektrolyt kann in geringen Konzentrationen fördernd, in höheren Konzentrationen hemmend wirken, und es kann ein ähnliches Bild auch durch Überlagerung der Wirkungen auf das Ferment und auf das Substrat zustande kommen (s. weiter unten).

Spezifische Aktivierung, d. h. Umwandlung des inaktiven Fermentes in die aktive Form wird bei der Pankreastryptase durch Calciumsalze, bei der Pankreaslipase durch Gallensalze bewirkt. Beides ist von technischem Interesse und erklärt den günstigen Einfluß von geringen, in der Blöße nach der Entkalkung verbliebenen Kalksalzmengen, sowie auch die in manchen Patenten vorgeschriebenen Zusätze von Gallenstoffen.

Von mindestens ebensogroßer Bedeutung wie der Neutralsalzeinfluß auf das Ferment ist der Einfluß auf das Substrat. Hier zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Quellvermögen des Salzes und Förderung der Fermentwirkung. Die Neutralsalze ordnen sich nach beiden Gesichtspunkten in gleicher Weise, nämlich im Sinne der Hofmeister'schen Reihe  $CNS > J > ClO_3 > NO_3 > Cl > SO_4$  an, so zwar, daß die Rhodanate die stärkste quellende und — im geeigneten Konzentrationsbereich — die stärkste Fermentwirkung-fördernde, die Sulfate die geringsten diesbezüglichen Wirkungen ausüben. Es hat sich ferner gezeigt, daß beim gleichen Elektrolyten die Konzentration der maximalen Quellwirkung übereinstimmt mit der Konzentration der maximalen Fermentwirkungsförderung<sup>2)</sup> (siehe Tabelle 53).

Tabelle 53.

Hautpulversversuche mit je 0,5 g Hautpulver in 25 ccm Flüssigkeit bei 37° C.

	Ohne Trypsin (nach 6 Tagen)			Mit Trypsin (nach 6 Tagen)		
	Quellhöhe in mm	Formol-Titration ccm n/5 Lauge	Kjeldahlisierte Gerbstoff-Fällung ccm n/5 Lauge	Quellhöhe in mm	Formol-Titration ccm n/5 Lauge	Kjeldahlisierte Gerbstoff-Fällung ccm n/5 Lauge
H <sub>2</sub> O	48	0,05	1,60	20	1,75	4,25
n/10 KCNS	59	0,05	1,90	20	1,80	3,75
n/1 KCNS	65	0,10	2,3	3	0,85	7,20
5n KCNS	48	0,10	2,25	45	0,15	2,15

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgendes:

Die Quellwirkung von KCNS nimmt mit zunehmender Konzentration zu, erreicht in der Gegend von n/1 (in Wahrheit bei etwas höherer Konzentration)

<sup>1)</sup> Vgl. C. Oppenheimer, Die Fermente, 5. Aufl., I., S. 70.

<sup>2)</sup> E. Stiasny und W. Ackermann, Coll. 1923, 33 und 74.

ein scharfes Maximum (65) und sinkt bei 5 n-Lösung auf die Quellwirkung des Wassers (48). Die in der Außenflüssigkeit vorhandenen gelösten Anteile zeigen unbedeutende Formoltitrationswerte, aber beträchtliche Gerbstofffällungen. Die lösende Wirkung ist also der Hauptsache nach eine peptisierende und keine hydrolysierende.

Die tryptische Wirkung wird durch geringe KCNS-Konzentrationen (n/10) nicht merklich beeinflußt, bei n/1 KCNS ist der fördernde Einfluß aber sehr stark; denn sowohl aus der geringen Quellhöhe (3 mm) wie aus der hohen Gerbstofffällungszahl (7,2) zeigt sich, daß der größte Teil des Hautpulvers — nämlich 64,5% desselben — in Lösung gegangen ist. 5 n-KCNS übt eine vollständig hemmende Wirkung auf das Trypsin aus; die Quellhöhe zeigt den normalen Wert 45 (ungefähr wie bei Abwesenheit von Trypsin), die Formoltitration ist auf den unbedeutenden Wert 0,15 gesunken (ungefähr wie ohne Trypsin) und auch die Gerbstofffällung ist geringer als bei Abwesenheit von KCNS (2,15 gegenüber 4,25).

Man sieht, daß die tryptische Wirkung zum Teil eine hydrolysierende, zum größeren Teil aber eine peptisierende ist; ferner, daß KCNS-Zusatz die hydrolysierende Wirkung hemmt, die peptisierende Wirkung aber anfangs (bis ca. n/1 KCNS) stark steigert, dann aber (5 n KCNS) ebenfalls stark hemmt. Beim Maximum der Quellwirkung findet auch ein Maximum der Peptisierungssteigerung statt.

Analoge Versuche mit Blößenstücken (statt Hautpulver) haben gezeigt, daß bei Gegenwart von n/1 KCNS das Blößenkollagen durch Trypsin stark angegriffen wird (die Blößenstücke lassen sich mit den Fingern leicht auseinanderzupfen), während die Parallelversuche ohne KCNS lediglich normale Beizwirkung aufweisen. Es hat sich ferner gezeigt, daß die Zeit, welche notwendig ist, um eine deutliche Zerstörung des Blößenkollagens zu bewirken, in der Reihenfolge KCNS — KJ —  $\text{KClO}_3$  —  $\text{KNO}_3$  — KCl zunimmt. Die in Lösung gehenden, durch Gerbstoff-Fällung bestimmbaren Anteile nehmen — bei gleicher Einwirkungsdauer — in der gleichen Reihenfolge ab. Dieselbe Reihenfolge gilt bekanntlich für abnehmendes Quellvermögen.

Es ist ferner bemerkenswert, wie Neutralsalzgemische ihren Einfluß auf die Trypsinwirkung ausüben. Mit 2 m-KCNS und Trypsin gebeizte Blößenstücke zeigen starke Beschädigung und große, durch Peptisierung in Lösung gegangene Stickstoffmengen. Ein Gemisch von 2 m-KCNS und m/1  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  übt keine solche Schädigung aus und verursacht eine wesentlich geringere Peptisierung, wie aus den Zahlen der Tabelle 54 hervorgeht.

Tabelle 54.

Behandlung von Blößenwürfeln mit	In Lösung gegangener Stickstoff, bestimmt durch Kjeldahlisierung der Gerbstoff-Fällung
2 m NaCNS	3785 mg
m/1 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	24 mg
2 m NaCNS + m/1 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	173,1 mg

Man hat es also in der Hand, durch geeignete Neutralsalzzusätze die Beizwirkung zu beeinflussen, ohne die Fermentmenge, die Temperatur oder die Dauer der Beize zu verändern. Man wird auch die Art und Menge der im künstlichen Beizmittel vorhandenen Neutralsalze vom Gesichtspunkte der Beeinflussung der Fermentwirkung betrachten müssen und wird verstehen, warum tryptische Beizmittel mit reichlichem Ammonchloridgehalt stärker flankenlockernd (kollagenpeptisierend) wirken als solche mit entsprechendem Ammonsulfatgehalt. Hierbei ist nicht die geringe Salzkonzentration in der Außenflüssigkeit, sondern die viel höhere Salzkonzentration in der Blöße (am Orte des Entkalkungsvorganges) zu beachten.

Die enge Beziehung zwischen quellender Neutralsalzwirkung und tryptischem Kollagenabbau geht auch aus einigen Versuchen hervor, in denen die Natriumsalze der Benzoesäure, Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure verwendet wurden<sup>1)</sup>. Tabelle 55 zeigt den Parallelismus von Quellung und tryptischem Abbau bei gleichzeitiger Einwirkung von Salz und Trypsin, während Tabelle 56 zeigt, daß dieser Parallelismus auch dann in Erscheinung tritt, wenn das Kollagen erst mit dem Salz vorgequollen, dann sorgfältig gewaschen und in die schwach gepufferte Trypsinlösung ( $p_H = 8,2$ ) gebracht wird.

Tabelle 55.

Quellflüssigkeit: Natriumsalz der	Gewichtszu- nahme nach 24 <sup>h</sup> Quellung in %	Abgebaute Kollagenmenge in %
n/4 Paraoxybenzoesäure	145	76,6
n/4 Salicylsäure	125	44,0
n/4 Benzoesäure	123	40,0
n/4 Rhodanwasserstoffsäure	109	13,7

Tabelle 56.

Quellflüssigkeit: Natriumsalz der	Gewichtszu- nahme nach 24 <sup>h</sup> Quellung in %	Abgebaute Kollagenmenge in %
n/4 Paraoxybenzoesäure	145	4,7
n/4 Salicylsäure	125	3,3
n/10 „	113	1,9
n/64 „	96	1,7

Der tryptische Abbau von Kollagen verläuft bei Gegenwart der genannten Salze andersartig als bei deren Abwesenheit. Dies geht aus den in Abb. 83 wiedergegebenen Zeitkurven hervor. Man sieht, daß bei Gegenwart von n/4 Natrium-salicylat Proportionalität zwischen Einwirkungs-dauer und abgebauten Kollagen-mengen besteht, während bei Abwesenheit von Salicylat die Abbaugeschwindigkeit des Kollagens allmählich abnimmt. Es scheint, als ob das proteolytische Trypsin-ferment bei Abwesenheit von Neutralsalzen durch seinen kolloiden Träger verhindert würde, in das Innere der Haut einzudringen, daß aber Zusatz von quellenden Neutralsalzen das Eindringen des Ferments in die Haut ermöglicht.

<sup>1)</sup> F. Nauen, Coll. 1931.

Damit hängt wohl auch die weitere, bisher nur beim Natriumsalicylat gemachte Beobachtung zusammen, wonach das Kollagen durch Trypsin in faserartige Bestandteile zerlegt wird, während bei Abwesenheit von Salicylat die Trypsinwirkung von der Oberfläche aus erfolgt, so daß das Kollagenstück ähnlich wie ein schmelzendes Eisstück seine Masse vermindert.

Es soll nun die Frage gestellt werden: Worin äußert sich die Wirkung der Beize auf die entkalkte Blöße?

Die Antwort lautet: Die Beizwirkung äußert sich:

1. In der Reinigung der Haut von Oberhautresten, die beim Äschern und bei der darauffolgenden Reinmachearbeit (Wässern, Streichen, Glätten usw.) nicht entfernt wurden und beim Entkälken sogar fixiert worden sein konnten.
2. In einer gelinden peptisierenden Wirkung auf das Kollagen der Bindegewebefasern.

Neben diesen, für die Lederbereitung wichtigsten Wirkungen sind noch folgende Vorgänge zu erwähnen:

3. Die Entfernung der im Corium befindlichen Bindegewebszellen.
4. Die Verseifung bzw. Emulgierung natürlicher Hautfelle.
5. Die Lockerung des dem Corium anhaftenden Unterhautzellgewebes.
6. Die Einwirkung auf die elastischen Fasern.

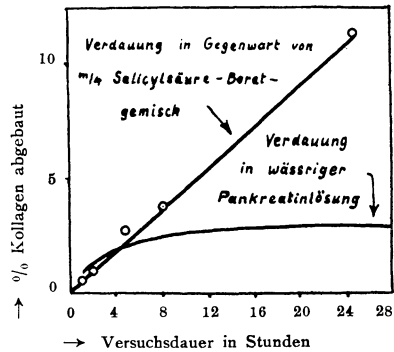


Abb. 83. Einfluß eines Salicylat-Borat-Gemisches auf den tryptischen Kollagenabbau.

#### 1. Die Reinigung der Haut von Oberhautresten.

In der Papillarschicht der Haut bleiben nach dem Äschern und Enthaaren und nach der darauffolgenden Spülung und mechanischen Reinmachearbeit stets Epidermisreste zurück, die hauptsächlich aus Einstülpungen der Oberhaut, Haarwurzeln, Grundhaaren, epithelialer Auskleidung der Talg- und Schweißdrüsen und — bei ungenügender Haarlockerung — auch aus zusammenhängenden Teilen der Oberhaut bestehen. Diese Epidermisreste, die zusammen mit den im Narben vorhandenen Kalkseifen und mit emulgiertem Fett, sowie mit mehr oder weniger weitgehend abgebauten Fibroblasten und Mastzellen des Coriums den sogenannten „Grund“ oder „Schmutz“ oder „Gneist“ bilden, können durch fortgesetzte alkalische Einwirkung in Lösung gebracht werden und lassen sich dann durch Auswaschen, unterstützt durch mechanische Behandlung (Streichen, Glätten), entfernen. Wenn sie aber vorzeitig mit sauren Flüssigkeiten ( $p_H < 5$ ) zusammentreffen, so werden sie gefällt und lassen sich dann mechanisch nicht mehr entfernen. Bei darauffolgender Gerbung werden diese Proteinabbauprodukte in noch widerstandsfähigere Formen umgewandelt, die beim Trocknen eine harte, spröde Masse bilden und den Narben des Leders rau und brüchig machen, sowie unschöne Färbungen verursachen. Die Entfernung dieses „Grundes“ ist also für die Erzeugung fehlerfreien Leders unbedingt notwendig; sie erfolgt

durch die hydrolysierende Wirkung der tryptischen Beizfermente. Ein wichtiges Kennzeichen für das Zustandekommen des Beizeffektes besteht deshalb darin, daß man mit leichtem Fingerdruck den „Grund“ aus dem Narben zu entfernen vermag; er bildet eine dicke, etwas klebrige Masse. Die Sumachgerber erkennen — nachträglich — die vollständige Entfernung des „Grundes“ an der hellen Farbe der angegerbten Blößen.

Wilson und Merrill<sup>1)</sup> studierten das Verhalten der hier unter „Grund“ zusammengefaßten Hautbestandteile an einem, mit dem Namen „Keratose“ bezeichneten Gemisch von Abbauprodukten, die aus Kalbshaaren durch 18stündige Einwirkung der 10fachen Menge 2 n NaOH bei 25° C gewonnen wurden. Hierzu ist zu sagen, daß zu den Bestandteilen des „Grundes“ nicht nur die Abbauprodukte des Haares, sondern auch Abbauprodukte anderer, von Keratinen sehr verschiedener Proteine gehören. Die englische Bezeichnung der Proteine der Schleimschicht als „young keratins“ ist vielleicht für die nicht ganz berechtigte Gleichsetzung von „Grund“ und „Keratosen“ mitverantwortlich. In Wahrheit sind aber die Proteine der Schleimschicht (Protoplasmaproteine) von den Keratinen des Haares und der Hornschicht („old keratins“) stark verschieden, wenn auch — auf Grund eines noch nicht völlig aufgeklärten Vorganges — die Haar- und Hornschichtkeratine aus den Protoplasmaproteinen der Schleimschicht entstehen.

Auch die verbreitete Ansicht, daß die Entfernung des „Grundes“ bzw. der Keratosen die wichtigste Aufgabe des Beizens ist, kann nicht gutgeheißen werden; denn die Entfernung des „Grundes“ stellt zwar ein notwendiges Reinigungsgebot vor, dessen Nichtbefolgung schwere Fehler im fertigen Leder verursachen würde, mindestens ebenso wichtig wie dieser Reinigungsprozeß ist aber die Einwirkung der Beize auf die kollagene Faser.

## 2. Die gelinde peptisierende Wirkung auf das Kollagen der Bindegewebsfaser.

Dieser Vorgang bildet den interessantesten Teil der Beizwirkung; denn von dem Grade des peptisierenden Abbaus der Fibrillen hängen in hohem Maße die Eigenschaften des fertigen Leders ab. Man darf sich diesen Abbau natürlich nur in seinen ersten Stadien vorstellen, und es kommt dabei noch lange nicht zur Bildung löslicher Abbauprodukte. Wohl aber findet eine strukturelle und chemische Auflockerung der kollagenen Faser statt. Diese Auflockerung ist notwendig; sie in den gewünschten Grenzen zu halten, bildet die wichtigste und schwierigste Aufgabe des Beizens. Leider besitzen wir bisher noch keine Methode, um den Grad dieses peptisierenden Abbaus zahlenmäßig bestimmen zu können. Wir sind auf äußere Kennzeichen angewiesen, wie sie der Praktiker schon seit jeher kennt und zur Beurteilung und Betriebskontrolle des Beizvorganges verwendet. Es sind dies die Glätte und Schlüpfrigkeit der Blöße, ihre Eigenschaft, bei angewandtem Druck Luft durchzulassen, den Fingerabdruck lange beizubehalten und das Wasser leicht auspressen zu lassen.

Über die leichte Abpreßbarkeit des Wassers aus gebeizter Blöße liegen Versuche von J. T. Wood<sup>2)</sup> vor, der gefunden hat, daß der Wassergehalt der

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. **18**, 185 (1926).

<sup>2)</sup> J. T. Wood, Entkälken und Beizen, S. 55.



Blöße durch den Beizvorgang nicht stark verringert, daß aber die Entfernbarkeit des Wassers durch Druck außerordentlich gesteigert wird. Wood unterscheidet beim Wassergehalt der Blöße kapillar gebundenes, d. h. in den Zwischenräumen zwischen den Fasern vorhandenes Wasser, und Gelwasser, d. h. in der Faser selbst enthaltenes Wasser. In der ungebeizten, prallen Blöße ist der größte Teil des Wassers als Gelwasser vorhanden und schwer auspreßbar. In der gebeizten verfallenen Blöße ist die Faser selbst wasserärmer geworden, das Wasser ist nun kapillar gebunden und leichter auspreßbar.

Auch durch bloße Entkalkung entquellte und verfallene Blöße läßt ihr Wasser leichter auspressen als gequollene, stark alkalische, pralle Blöße. Ob und wie weit die Auspreßbarkeit des Wassers durch die peptisierende Beizwirkung erhöht wird, ist noch nicht einwandfrei festgestellt.

Die Erfahrung lehrt ferner, daß bei übermäßigem Beizen die Blößen „flüssig werden“, daß „die Faser entleert“ erscheint und daß das fertige Leder dünn und „blechig“ wird. Der peptisierende Abbau ist dann zu weit gegangen. Er ist aber in seinen Anfängen notwendig, um die Eigenschaften der Weichheit und Geschmeidigkeit und den wünschenswerten „Griff“ des Leders zu erzielen.

Man hat diese wichtigste Aufgabe des Beizens in den letzten, der Erforschung des Beizvorganges gewidmeten Jahren etwas zu wenig beachtet und hat vielfach sogar besonderes Gewicht darauf gelegt, daß die jeweils empfohlene Beize das Kollagen nicht anzugreifen imstande sein soll. Eine Beize, die das Kollagen ganz unverändert läßt, ist keine eigentliche Beize und kann höchstens als Entkalkungsmittel angesehen werden. Die Praktiker haben schon seit jeher an die kollagenangreifende Wirkung der Beizen geglaubt; so sagt W. Eitner<sup>1)</sup> bei der Besprechung einer künstlichen tryptischen Beize, daß sie „in noch höherem Maße als Hundekot auflösend auf die Hautsubstanz und lockernd auf das Hautgewebe wirkt, und zwar im Wege einer Art Verdauung, die durch den Pankreassaft vollzogen wird“. Er unterscheidet hiervon andere Beizmittel, „die wenig oder keine Hautsubstanz-lösende Wirkung ausüben, sondern nur schmutzlösend und erweichend wirken“.

Die Frage, ob und wie tryptische Fermente auf Hautkollagen einwirken, ist wiederholt untersucht worden. Alle diese Versuche haben sich aber nur mit der Bestimmung der in Lösung gehenden Stickstoffmengen beschäftigt, ohne eine Veränderung der ungelöst bleibenden Kollagenanteile mitzubewerten.

Die in Lösung gehenden Bestandteile geben aber kein Bild über die für den Beizeffekt wesentlichen Veränderungen des Kollagens. Sie zeigen höchstens, daß parallel mit der erwünschten peptisierenden Auflockerung des ungelöst bleibenden Coriums auch eine geringe Bildung löslicher Abbauprodukte erfolgt, und daß diese besonders bei übermäßiger Beizung erhebliche Beträge erreichen. Es blieb aber bis vor kurzem noch zweifelhaft, ob die beim Beizen gebildeten löslichen Abbauprodukte überhaupt vom Kollagen oder vielleicht nur von anderen Proteinen (Epidermisresten, Fibroblasten usw.) stammen. Daß auch gereinigtes Blößenkollagen durch tryptische Behandlung allmählich lösliche Produkte liefert, haben neuerdings Merrill und Flemming<sup>2)</sup> dadurch bewiesen, daß sie geäscherte, ent-

<sup>1)</sup> Der Gerber (1911) Nr. 878 und 879; zitiert nach Coll. 1911, 402.

<sup>2)</sup> J.A.L.C.A. 22, 139. 274 (1927).

haarte, gewaschene und mit Salzsäure vollständig entkalkte Kalbfellstücke wiederholt mit Trypsin behandelten und nach jeder Einzelbehandlung (je 24 Stunden) die in Lösung gegangenen Stickstoffmengen bestimmten. Sie fanden dabei einen durch Kurve C (Abb. 84) ausdrückbaren Reaktionsverlauf; hieraus ist zu schließen, daß die anfänglich reichliche Bildung löslicher Hydrolysenprodukte hauptsächlich auf den Abbau von „Grund“ zurückzuführen ist, daß aber die unmittelbar anschließende, mäßig ansteigende Linie eine stetig fortgesetzte Bildung löslicher Kollagenabbauprodukte erkennen läßt. A. Küntzel und O. Dietsche<sup>1)</sup> fanden bei einem ähnlichen, aber sehr viel länger ausgedehnten Abbauersuch an Spaltkollagen, daß die Bildung löslicher Abbauprodukte nicht stetig verläuft, wie Mer-

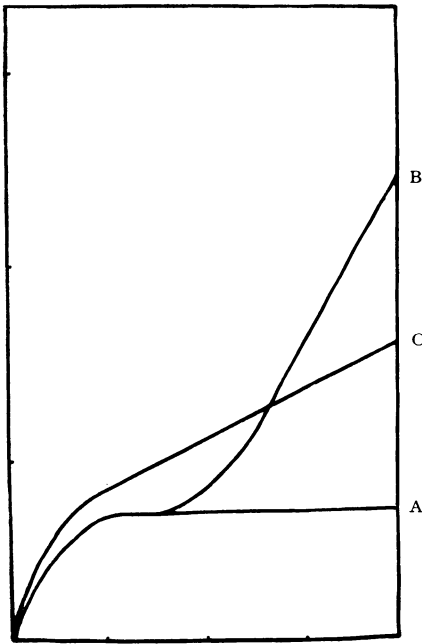


Abb. 84. Einfluß der Beizdauer auf die Menge gelöster Proteine.

rill und Flemming fanden, sondern daß die Abbaugeschwindigkeit des Kollagens nach erreichtem 30%igen Abbau stetig abnimmt (Abb. 85).

Aus der von Merrill und Flemming gefundenen Kurve wurde versucht<sup>2)</sup>, die Frage zu entscheiden, wie die zeitliche Aufeinanderfolge der Grundentfernung bzw. des Kollagenabbaus sich gestaltet und ferner die Frage, ob man eine widerstandsfähigere Außenschicht der Kollagenfaser annehmen darf. Der Gedankengang ist folgender:

Hätten die Versuchsergebnisse zur Kurve A (Abb. 84) geführt, so würde dies bedeuten, daß nur „Grund“ gelöst wird, und überhaupt keine löslichen Abbauprodukte des Kollagens gebildet werden. Kurve B würde bedeuten, daß anfangs nur eine Hydrolyse von Grund stattfindet, daß dann eine Pause eintritt und erst nach wesentlich verlängerter Beizwirkung lösliche Kollagenabbauprodukte entstehen. Dieser Kurvenverlauf hätte auftreten müssen, wenn die kollagene

Faser von einer widerstandsfähigen Außenschicht umgeben wäre, deren Beseitigung eine längere Beizwirkung erfordert; erst nach Hydrolyse dieser Außenschicht würde die eigentliche kollagene Faser angegriffen werden.

A. Küntzel und O. Dietsche kommen bei der Diskussion ihrer Kurve zu dem Ergebnis, daß eine Entscheidung der Frage, ob eine widerstandsfähige Außenschicht die Faser umhüllt oder nicht, durch derartige Versuche nicht zu erbringen ist.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Vgl. J. A. Wilson, Lederfabrikation, 2. Aufl., Deutsche Bearbeitung von F. Stather und M. Gierth, S. 309; E. Stiasny, V.A.G.D.A.-Bericht 1927/29, S. 49.

### 3. Die Entfernung der im Corium befindlichen Bindegewebszellen.

Das mikroskopische Bild der ungebeizten und der gebeizten Blöße zeigt, daß die zahlreichen Kerne der Bindegewebszellen entfernt oder wenigstens unfärbbar gemacht worden sind. Es ist bekannt, daß die Fibroblasten nicht nur in den Gewebespalten außerhalb der Hautfaser auftreten, sondern daß sie auch am Aufbau der Faser teilnehmen, indem sie als eine Art Kittsubstanz die einzelnen Fibrillen miteinander zu einem Bündel, eben der Faser, verbinden. Werden nun diese Zellen angegriffen, so folgt daraus, daß auch die physikalischen Eigenschaften der Faser verändert werden müssen; es wird dadurch jene „Iso-

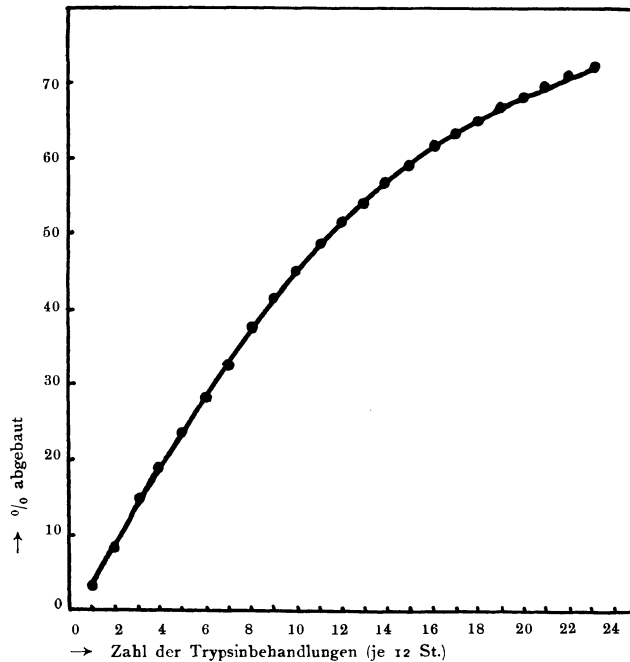


Abb. 85. Vergleich verschiedener Beizapparate bezüglich der in Lösung gebrachten Proteinmengen.

lierung der Faser und Fibrillen“ verständlich, welche die älteren Gerbereichemiker als wesentliche Wirkung der Beize zu bezeichnen pflegten. Dies berechtigt zwar nicht, von einer völligen „Entfernung“ der interfibrillären Fibroblasten zu sprechen, wohl aber anzunehmen, daß diese Zwischensubstanz am stärksten angegriffen worden ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß durch die Zerstörung dieser Zellen die Weichheit und Geschmeidigkeit des Leders günstig beeinflusst wird, worauf auch G. Abt hingewiesen hat.

### 4. Die verseifende bzw. emulgierende Wirkung auf die natürlichen Hautfette.

Wenn auch die Hauptwirkung der Beizen auf ihrem Gehalt an tryptischen Fermenten beruht, so kommt doch auch den anwesenden Lipasen eine bemerkenswerte Rolle zu. Denn die Lipasen hydrolysieren die vorhandenen Tri-

glyceridfette, sofern diese nicht schon beim Äschern verseift wurden, und sie emulgieren die cholesterinartigen Fette, was besonders bei den cholesterinreichen Schaffellen von Bedeutung ist. Da nun der zu entfernende „Grund“ aus einem bedeutenden Anteil von Fett und Seife besteht (Eberle und Krall fanden in dem aus Lammfellen durch Beizen entfernbar gemachten „Grund“, auf Trockensubstanz berechnet, 60% cholesterinartiges Fett und 9% Kalkseifen<sup>1)</sup>), so wird man verstehen, daß die „Grund“lösung ohne Mitwirkung der Lipasen nur unvollkommen wäre. Lipasen finden sich, wie J. T. Wood zuerst nachwies, im natürlichen Hundekot; sie finden sich auch in den meisten künstlichen Beizmitteln (zumeist in Form von Pankreaslipase) und werden auch zuweilen — z. B. in Form von Rizinussamen — zur Erhöhung der fettemulgierenden Wirkung dem Beizmittel zugesetzt<sup>2)</sup>. Für die gleichzeitige Wirkung der in den Beizflüssigkeiten enthaltenen Trypsasen und Lipasen ist es günstig, daß die optimale Wirkung beider bei gleichem  $p_H$ -Werte (ca. 8) erfolgt.

#### 5. Die Lockerung des dem Corium anhaftenden Unterhautzellgewebes.

Zu den praktischen Kennzeichen der erfolgten Beizwirkung gehört auch die leichte mechanische Entfernbarkeit der Reste des anhaftenden Unterhautzellgewebes. Diese Beizwirkung erklärt sich zwanglos im Sinne der oben geschilderten gelinden Peptisierung des kollagenen Bindegewebes.

#### 6. Die Wirkung auf die elastischen Fasern.

Die den Medizinern längst bekannte Wirkung von Trypsasen auf Elastin<sup>3)</sup> erregte das Interesse der Gerbereichemiker erst, nachdem Rosenthal<sup>4)</sup> in einer Fachzeitschrift auf die elastinverdauende Wirkung der tryptischen Beizen hingewiesen hatte. Rosenthal vermutete, daß der gesamte, ins Beizbad gelangende Stickstoff auf hydrolysiertes Elastin zurückzuführen sei, was natürlich nicht zutrifft, wie aus obigen Darlegungen zu ersehen ist. Aber auch andere amerikanische Gerbereichemiker<sup>5)</sup> haben anfangs den Anteil der Elastinverdauung an der Beizwirkung überschätzt. Bei allen diesbezüglichen Arbeiten wurde das Fortschreiten des Elastinabbaues mit Hilfe histologischer Methoden verfolgt, indem Hautschnitte mit einer alkoholischen Orceinlösung gefärbt und die durch diese Färbung deutlich hervortretenden elastischen Fasern im Mikroskop betrachtet und quantitativ geschätzt wurden. Es hat sich dabei gezeigt, daß die elastischen Fasern bei längerer Beizwirkung stetig an Deutlichkeit der Färbung abnehmen und nach ca. 24 Stunden vollständig verschwunden zu sein

<sup>1)</sup> Coll. 1911, 448; vgl. auch J. T. Wood, Entkälken und Beizen, S. 41.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. H. Becker, E. P. 24982, (1910).

<sup>3)</sup> W. Möller, Coll. 1918, 130 hat auf die Arbeiten von Fermi (Zentralbl. f. Bakteriologie **20**, 387) und Eijkman [ebd. **29**, 22 (1901)] hingewiesen, wonach die in der Kotbeize vorkommenden tryptischen Bakterienfermente von *Bac. prodigiosus*, *pyocyaneus* u. a. elastinverdauend wirken.

<sup>4)</sup> J.A.L.C.A. **11**, 463 (1916).

<sup>5)</sup> J. A. Wilson, Ind. Eng. Chem. **12**, 1087 (1920); J. A. Wilson und G. Daub, Ind. Eng. Chem. **13**, 1137 (1921); J. A. Wilson, Lederfabrikation, 1. Aufl., Deutsche Bearbeitung von H. Löwe, S. 206 ff.

scheinen. Bei den einschlägigen Versuchen wurden Kalbsblößen 24 Stunden mit Pankreatinlösung (0,1 g/l) bei 40° C in Gegenwart von Phosphatpuffern ( $p_H = 7,5$ ) gebeizt. Von anderer Seite<sup>1)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß es weder notwendig noch wünschenswert ist, die elastischen Fasern vollständig zu verdauen, und daß eine geringfügige Schwächung derselben völlig zweckentsprechend sei. In der Tat müßte man die Blößen in hohem Maße „überbeizen“, wenn man ein Verschwinden der elastischen Fasern bei der oben genannten Schnittfärbung abwarten wollte.

Die ganze Frage der Elastinbeseitigung erhielt eine überraschende Wendung, als Küntzel<sup>2)</sup> die Ansicht aussprach, daß beim Beizen das Elastin gar nicht entfernt, sondern nur insoweit verändert wird, daß es durch die gewählte Färbemethode nicht mehr deutlich sichtbar gemacht werden kann. Er konnte nämlich zeigen<sup>3)</sup>, daß die elastischen Fasern durch anhaltende Trypsinbehandlung nur soweit verändert werden, daß sie sich in Orceinlösung wie kollagene Fasern anfärben. Von einer Entfernung kann also nicht die Rede sein. Die elastischen Fasern scheinen demnach aus einer dem Kollagen sehr nahe verwandten Grundstruktur zu bestehen, welche durch einen unbekanntem Körper „imprägniert“ erscheint. Dieser Körper ist es, der die spezifische Färbung mit Orcein hervorruft und der bei der tryptischen Verdauung entfernt wird; die kollagenähnliche Grundstruktur bleibt indessen bestehen. Die nahe Verwandtschaft zwischen Kollagen und Elastin wird auch durch die große Übereinstimmung der Röntgendiagramme beider Faserarten bestätigt<sup>4)</sup>.

Interessant ist auch, daß diese färbbare Elastinkomponente zuerst von der Mitte der Fibrille her entfernt wird und nicht, wie man erwarten sollte, vom Rande her. Damit ist gezeigt, daß die Außenschichten der Fibrillen und Fasern widerstandsfähiger sind als die Innenschichten, was offenbar mit der Entstehung dieser Fasergebilde zusammenhängt. Ähnliche Befunde sind an der kollagenen Faser und an der Haut als Ganzem insofern gemacht worden, als die Narbenmembran gegen Verleimung bedeutend widerstandsfähiger ist, als das übrige Kollagen der Haut.

Auch Wilson<sup>5)</sup> ist neuerdings zu der Ansicht gelangt, daß die Elastinverdauung keinen wesentlichen Faktor beim Beizvorgang bedeutet und daß man eine befriedigende Beizung von Kalbfellen mit Trypsinmengen erzielen kann, die nicht ausreichen, um eine merkliche Veränderung der elastischen Fasern zu verursachen.

Aus seinen Beizversuchen bei verschiedenen  $p_H$ -Werten ( $p_H = 3-11$ ) schloß Wilson<sup>6)</sup>, daß bei  $p_H < 6$  und bei  $p_H > 9$  überhaupt keine Beizwirkung stattfindet, daß also die Beizwirkung auf ein enges  $p_H$ -Gebiet (7,5—8,5) beschränkt ist. Diese Grenzen gelten für eine 0,1%ige Trypsinlösung und erweitern sich, aber nur nach der sauren Seite, bei Erhöhung der Trypsinkonzentration. Die zu diesen Schlüssen führenden Versuche betrafen aber lediglich die Färbbarkeit

1) J. T. Wood, *Ind. Eng. Chem.* **13**, 1135 (1921).

2) A. Küntzel, *Die Histologie der tierischen Haut*, (Dresden 1925), S. 31.

3) A. Küntzel, *Über den Feinbau der kollagenen Faser*, *Coll.* 1926, 176.

4) R. O. Herzog und W. Jancke, *Ber.* **59**, 2487 (1926); *Coll.* 1926, 594.

5) J. A. Wilson, *Lederfabrikation*, 2. Aufl., Deutsche Bearbeitung von F. Stather und M. Gierth, S. 299.

6) J. A. Wilson, *loc. cit.* S. 289.

der elastischen Fasern, also nur eine Einwirkung auf Elastin, nicht aber die viel wichtigere Einwirkung auf Kollagen. Für letztere gilt die Wilson'sche Schlußfolgerung nicht, wie aus folgenden Versuchen<sup>1)</sup> hervorgeht:

Es wurden Kalbsblößenstücke, die mit Milchsäure vollständig entkalkt und dann mit Wasser gründlich gewaschen waren, mit  $\text{NH}_3\text{-HCl}$ -Gemischen von verschiedenem  $p_{\text{H}}$ -Wert je  $\frac{3}{4}$  Stunden bei  $37^\circ\text{C}$  gebeizt und der Verlauf des Beizvorgangs durch die in der Praxis übliche Beobachtung (Glätte, Fingerabdruck usw.) vergleichend geprüft. Es zeigte sich, daß die beste Beizwirkung im  $p_{\text{H}}$ -Gebiete 7,5—8,5 liegt, daß aber der Übergang der Beizintensität nach beiden Seiten hin kein schroffer, sondern ein allmählicher ist. Nach der alkalischen Seite erfolgt dieser Übergang ganz besonders langsam, was in Widerspruch zu den Wilson'schen Elastinversuchen steht. Nach  $\frac{3}{4}$ stündiger Beizzeit war ein bei  $p_{\text{H}} = 5,27$  behandeltes Blößenstück noch nicht genügend gebeizt, bei  $p_{\text{H}} = 9,39$  und  $10,34$  war die Beizwirkung fast ebenso stark wie bei dem optimalen  $p_{\text{H}}$ -Wert von ca. 8. Dies gilt für  $n/1$  Pufferlösung (d. h. für Gemische von  $n/1$   $\text{NH}_3$  und  $n/1$   $\text{HCl}$ ). Verwendet man  $n/10$ -Lösungen dieser Stoffe, so findet man eine allmähliche Begünstigung der Beizwirkung mit zunehmendem  $p_{\text{H}}$ -Werte, so daß das Optimum bei  $p_{\text{H}} = \text{ca. } 10$  zu liegen scheint. Dies erklärt sich aus der  $p_{\text{H}}$ -Verminderung während des Beizvorganges; denn die Beizbrühe war von  $p_{\text{H}} = 10,34$  auf  $p_{\text{H}} = 8,2$  gesunken, hatte also den optimalen  $p_{\text{H}}$ -Wert erreicht.

Übereinstimmende Ergebnisse erhält man bei Verwendung von  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Puffern unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen.

### 9. Gleichzeitiges Entkälken und Beizen.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf getrennte Vorgänge des Entkälkens und Beizens, also auf den Fall, wo vollständig entkalkte Blößen in die Beize gelangten. In der Praxis ist dies nur selten der Fall; zumeist werden die Blößen in unvollständig entkalktem Zustand in das Beizbad gebracht, und es schwankt der Kalkgehalt in den zur Beize gelangenden Blößen in weiten Grenzen je nach der Gründlichkeit bzw. Oberflächlichkeit der vorhergegangenen Entkalkung (bloßes Spülen, wiederholtes Waschen mit Wasser, unterstützt von mechanischer Behandlung, teilweise Entkalkung mit einem der im 11. Kapitel genannten Entkalkungsmittel).

Dieses gleichzeitige Entkälken und Beizen, das durch den üblichen Gehalt der künstlichen Beizmittel an Entkalkungsstoffen (zumeist Ammonsalzen) ermöglicht wird, hat grundsätzliche Nachteile gegenüber dem getrennten Verfahren. Denn es werden zwei in ihrem Wesen völlig verschiedene und mit verschiedener Geschwindigkeit sich vollziehende Vorgänge miteinander verquickt, wodurch die Erzielung des Endeffektes unsicher gemacht und die Kontrolle erschwert wird. Dies ergibt sich aus folgender Überlegung: Die kalkhaltigen Blößen gelangen mit einem ziemlich hohen  $p_{\text{H}}$ -Wert in die Beize und ändern den  $p_{\text{H}}$ -Wert während des Beizens stetig, entsprechend der gleichzeitig verlaufenden Entkalkung. Auch haben während des Entkälkens die verschiedenen

<sup>1)</sup> E. Stiasny und M. Ziegler, S. 289, V.A.G.D.A.-Bericht 1927/29, S. 55.

Teile der Haut verschiedenen Alkalitätsgrad, da die Entkalkung von außen nach innen fortschreitet und die dünnen Teile eher durchdrungen werden als die dicken. Da aber die Beizwirkung vom jeweiligen lokalen  $p_H$ -Wert abhängt, so wird man bei gleichzeitiger Entkalkung ungleichmäßige Beizwirkung zu erwarten haben. Hierzu kommt noch die durch Kalk verursachte teilweise Unwirksammachung von Trypsin durch Fällung.

Ein anderer wichtiger Umstand betrifft die Geschwindigkeit des Entkalkens und des Beizens. Die Entkalkung verläuft zumeist langsamer als die fermentative Beizwirkung und man wird deshalb nicht erreichen können, daß vollständige Entkalkung und richtiger Beizgrad gleichzeitig erzielt werden. Entweder wird man — wenn auf vollständige Entkalkung Wert gelegt wird — die Blöße überbeizen, oder man wird — was den gewöhnlichen Fall in der Praxis darstellt — die Blöße unvollständig entkalken, d. h. mit einer alkalisch reagierenden Mittelschicht, aus der Beize nehmen müssen. Da eine alkalische Mittelschicht nicht das gewünschte Schwellungs- und Prallheitsminimum besitzen kann, so ist eine solche unvollständige Entkalkung als mangelhaft zu bezeichnen.

Auch die während des Entkalkens gebildeten löslichen Calciumsalze spielen bei dem Beizvorgang eine nicht zu vernachlässigende Rolle; sie beeinflussen die Beizwirkung je nach dem Anion des Salzes und sie tun dies entsprechend der während des Entkalkungsvorganges stetig wachsenden Menge in zunehmendem und unkontrollierbarem Maße. Ähnliches gilt von den Ammonsalzen, die während des Entkalkungsvorganges allmählich in Ammoniak verwandelt werden, welches letzteres zum Teil entweicht; die Konzentration der vorhandenen Ammonsalze nimmt während des Beizvorganges allmählich ab, und damit ändert sich auch ihr aktivierender Einfluß auf die Beizwirkung. Diese steten, aber in verschiedenen Teilen der Blöße verschieden verlaufenden Änderungen der Neutralsalzeinflüsse machen das Beizproblem verwickelter, die Kontrolle schwieriger und unübersichtlicher als nötig ist. Ferner ist die Anwendung hoher Beiztemperaturen (man findet in manchen Betrieben bis  $40^{\circ}$  C) in den Anfangsstadien der Beize nicht ungefährlich, solange nämlich der Gehalt an Calciumhydroxyd in der Blöße noch erheblich ist. Erst die entkalkte, auf  $p_H = 8$  gebrachte Blöße verträgt unbeschadet die Temperaturen des Beizbades.

Alle diese Bedenken scheinen vielleicht übertrieben, wenn man auf die traditionelle Durchführung des gleichzeitigen Entkalkens und Beizens hinweist. Es darf aber hierzu gesagt werden, daß ja auch in der Praxis der Beizvorgang als der heikelste der ganzen Wasserwerkstätte angesehen wird, und es erscheint nicht unberechtigt, manche Mißerfolge auf die Gleichzeitigkeit zweier wesensverschiedener Vorgänge zurückzuführen.

Daß bei Abwesenheit peptisierender Salze (z. B.  $\text{CaCl}_2$ ) gleichzeitiges Entkalken und Beizen geringeren Beizeffekt verursacht, als getrennte Arbeitsweise, wurde von A. Küntzel und O. Dietsche<sup>1)</sup> durch exakte Messungen sichergestellt. Es wurden mit Kalk geäscherte Kollagenstücke mit 0,01 n bzw. 0,1 n  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösungen entkalkt und mit 5% Pankreatin (bezogen auf Trockenkollagen) gebeizt, und zwar in einem Falle gemeinsam, im anderen Falle getrennt (s. Tab. 57).

<sup>1)</sup> loc. cit.

Tabelle 57.  
2 g Kollagen in 20 ccm Flüssigkeit 6 Stunden bei 40° C.

	% Kollagen abgebaut (N-Bestimmung in der Außenflüssigkeit)	
	entkalkt mit 0,01 n (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	entkalkt mit 0,1 n (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Gemeinsames Entkälken und Beizen	2,85	3,39
Getrenntes Entkälken und Beizen <sup>1)</sup>	3,18	3,93

Ähnliche Zahlen wurden bei Verwendung anderer Entkalkungsmittel erhalten.

Da nun die Intensität der Beizwirkung (Anpeptisierung der kollagenen Bindegewebsfaser) erfahrungsgemäß parallel geht mit der Bildung löslicher Hydrolysenprodukte, so wird man aus einem Mehr an letzteren auf eine Erhöhung der Beizwirkung schließen dürfen. Aus diesem Grunde bedeuten die höheren Stickstoffwerte in der Außenflüssigkeit eine Überlegenheit der getrennten Arbeitsweise bezüglich Entkälken und Beizen.

Es ist selbstverständlich, daß man das Beizen vollständig entkalkter Blößen anders vornehmen muß als das Beizen kalkhaltiger oder überhaupt alkalischer Blößen. Im letzteren Falle wird man dem tryptischen Ferment Ammonsalz zusetzen, um den Kalk zu entfernen und um aus dem gebildeten Ammoniak und dem überschüssig zugesetzten Ammonsalz einen Puffer von  $p_H = 8$  zu erhalten. Hat man aber z. B. mit Ammonsalz so weit entkalkt, daß der Blößenschnitt keine Phenolphthaleinrötung zeigt, daß aber die Entkalkungsflüssigkeit eine schwache Rosafärbung mit Phenolphthalein liefert ( $p_H = \text{ca. } 8$ ), so kann man ohne weiteres das Beizferment zusetzen. In diesem Falle ist ein gleichzeitiger Zusatz von Pufferstoffen unnötig, bzw. — wenn dadurch ein ungünstiges  $p_H$ -Bereich verursacht wird — schädlich. Man soll in jedem Falle anstreben, den  $p_H$ -Wert der Beizflüssigkeit auf ca. 8 zu bringen und zu erhalten. Man wird ferner vorhandene Neutralsalzeinflüsse durch bestimmt dosierte Salzzusätze anderer Art unterstützen oder hemmen können und dabei sowohl die direkte Aktivierung des tryptischen Fermentes, wie die Wirkung auf das Substrat (Kollagen) in Betracht ziehen müssen. Zur Aktivierung der Fermente genügen sehr geringe Mengen von Calcium- und Ammoniumsalzen (erstere sind auch bei „vollständiger“ Entkalkung in genügender Menge in der Blöße vorhanden); zur Wirkung auf das Substrat kommen in erster Linie Kochsalz (fördernd) und Natriumsulfat (hemmend) in Betracht. Die Art und Menge der zugesetzten Neutralsalze wird man nach dem besonderen Falle (Hautsorte, Ledersorte) wählen.

Daß die vorgeschlagene Arbeitsweise (vollständige Entkalkung und darauf folgende Beize) praktisch zum Ziele führt, wird dadurch bewiesen, daß es Betriebe gibt, die nach dieser Methode arbeiten. Auch durch Laboratoriumsversuche, bei denen die eine Hälfte des Felles in der genannten Art, die andere Hälfte durch gleichzeitiges Entkälken und Beizen vorbehandelt wurde, wurde bestätigt, daß die oben empfohlene Arbeitsweise bei sinngemäßer Durchführung durchaus befriedigende Ergebnisse zeitigt.

<sup>1)</sup> Das Entkälken erfolgte unter gelinder Bewegung während 2 1/2 Stunden.



## 10. Die Durchführung des Beizens.

Die Durchführung des Beizvorganges geschieht zumeist im Haspel oder in der Lattentrommel, seltener im Faß. Die Bewegung erfolgt nicht unaufhörlich, sondern, um die Blößen zu schonen, in entsprechenden Pausen, die aber nicht allzulange andauern dürfen, sollen Beizflecken vermieden werden. Die Arbeitsbedingungen (Menge des zugesetzten Beizmittels, Temperatur, Dauer der Einwirkung usw.) richten sich nach der Art der Blößen (Ziegen, Kipse, Roßspiegel, Schweinshäute werden stärker gebeizt als Rind-, Kalb-, Schaf- usw. Blößen), nach deren Provenienz (hartnaturige Ziegenfelle werden stärker gebeizt als weichere Sorten), nach der Konservierungsart (getrocknete Felle verlangen stärkere Beize als gesalzene), nach der Vorbehandlung im Äscher<sup>1)</sup>, dem Grade der vorangegangenen Entkalkung (starker Kalkgehalt hemmt die Beizwirkung) und den gewünschten Eigenschaften des herzustellenden Leders (zügiges Glacéleder wird stärker gebeizt als z. B. Boxkalbleder).

Auch die Beschaffenheit des zur Verfügung stehenden Wassers ist von Einfluß auf die günstigsten Arbeitsbedingungen (weiche, moorige Wässer fördern die Beizwirkung, bakterienhaltige Wässer können gefährlich sein). Es ist daher nicht möglich, bestimmte, allgemein gültige Beizvorschriften zu geben. In verschiedenen Betrieben schwanken deshalb auch die Arbeitsweisen beträchtlich.

Für die Hundemistbeize verwendet man 5—15 %<sup>2)</sup> Hundemist (% vom Blößengewicht) bei Temperaturen zwischen 25<sup>0</sup> C<sup>3)</sup> (manche Kalbleder) und 38<sup>0</sup> C (manche Ziegenleder). Die Dauer der Beize schwankt zwischen einer halben Stunde und mehreren Stunden und wird zweckmäßig nicht fest vorgeschrieben, sondern auf Grund der praktischen Beizkontrolle (Schlüpfrigkeit, Luftdurchlässigkeit, Daumendruckprobe usw.) begrenzt; man beizt, bis der gewünschte Effekt erreicht ist. Um die gewünschte Temperatur einzuhalten, ist es zweckmäßig, die Blößen, ehe sie gebeizt werden, mit warmem Wasser oder einer angewärmten gebrauchten Beizbrühe vorzubehandeln; ferner empfiehlt es sich, im geschlossenen Haspel zu arbeiten (möglichste Vermeidung von Wärmeverlusten) und durch Anwendung indirekten Dampfes (Anbringung eines Dampfrohres im Haspelgeschirr unter Verhütung direkter Berührung mit den Blößen) die Temperatur konstant zu halten<sup>4)</sup>. Nicht nachahmenswert ist die vielfach anzutreffende Arbeitsweise, nach welcher man die Beizflüssigkeit um einige Grade wärmer anstellt, als für die Beizwirkung angemessen erscheint und wobei man durch Einbringen der nicht angewärmten Blößen die Abkühlung auf die gewünschte Temperatur erzielt; bei dieser Arbeitsweise können die zuerst eingeworfenen Blößen Schaden leiden. Die Beizgeschirre werden gern in dunklen Teilen der

<sup>1)</sup> M. C. Lamb (Die Chromlederfabrikation, Deutsche Bearbeitung von E. Mezey, S. 68) fand, daß mit Kalk und Schwefelnatrium geäscherte Blößen sich rascher beizen lassen als mit Kalk allein geäscherte Blößen. G. D. McLaughlin und Mitarbeiter [J.A.L.C.A. **24**, 339 (1929); Coll. 1929, 617] fanden, daß mit Kalk geäscherte Blößen durch die nachfolgende Beize geringere Gewichtsverluste erleiden als Blößen, die mit Kalk und Schwefelnatrium geäschert waren.

<sup>2)</sup> Diese Grenzen werden vielfach stark überschritten.

<sup>3)</sup> Seehundfelle sollen besonders temperaturempfindlich sein (Procter, Principles, 2. Aufl., S. 21).

<sup>4)</sup> J. T. Wood, Entkälken und Beizen, Deutsche Bearbeitung von J. Jettmar. S. 15.

Werkstätte aufgestellt, weil man damit einen hemmenden Einfluß des Lichtes auf die Bakterien der Mistbeize zu vermeiden glaubt.

Um den  $p_H$ -Wert der Beizbrühen hat man sich erst nach Einführung der künstlichen Beizen gekümmert. Bei Anwendung von Hundemistbeizen schwankt der  $p_H$ -Wert, je nach dem Kalkgehalt der in die Beize gelangenden Blößen, mehr als bei den ammonsalzhaltigen künstlichen Beizen (z. B. Oropon); denn die Hundemistbeize enthält geringere Mengen von Pufferstoffen als die genannten künstlichen Beizen. Geht man von der Annahme aus, daß die wirksamen Bestandteile der Hundemistbeizen tryptische Bakterienfermente sind, so sollte man nach den bisherigen Erfahrungen  $p_H = 8$  als günstigsten Wert ansehen.

Nach beendeter Beize wird mit warmem Wasser gespült oder kurze Zeit gehaspelt, dann geglättet (über Glättmaschinen siehe Kataloge der Gerbereimaschinenfabriken), um den „Grund“ zu entfernen, dann manchmal nachentfleischt und wieder gespült.

Sollte die Beizwirkung übermäßig stark erfolgt sein (Überbeizung), so empfiehlt es sich, die Blößen in einer fermenthemmenden Lösung z. B. in Borsäure oder sehr verdünntem Lysol u. dgl. kurze Zeit zu bewegen.

Die Arbeitsbedingungen der Vogelmistbeize unterscheiden sich von denen der Hundemistbeize hauptsächlich durch die niedrigere Temperatur und längere Einwirkungsdauer. Die Temperaturen schwanken je nach Art der Blößen, nach Vorbehandlung im Äscher usw. zwischen  $12^{\circ}$  und  $25^{\circ}$  C, die Beizzeiten zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen. Man verwendet bei der Vogelmistbeize vielfach mehrere Beizbäder hintereinander, wobei mit gebrauchten Beizbädern begonnen, mit frischem Beizbad beendet wird und wobei auch die Beiztemperaturen der aufeinander folgenden Beizbäder eine mäßige Steigerung erfahren können. Ansonsten gelten die für die Hundemistbeize angegebenen Verhältnisse.

Während man Hundemistbeize vorzugsweise für dünnere Blößen verwendet, war bis zur Einführung der künstlichen Beizen die Verwendung von Hühner- oder Taubenmistbeize für dicke Blößen (z. B. Rindhautblößen) allgemein; auch heute noch trifft man diese Beize, manchmal auch in Kombination mit künstlicher Beize, an.

Die Arbeitsweise bei Verwendung künstlicher Beizen hängt natürlich von der Zusammensetzung jeder einzelnen Handelsmarke ab. Für verschiedene Hautarten (Ziege, Zickel, Schaf, Lamm, Kalb, Rind, Kips) und für verschiedene Ledersorten (pflanzlich oder chromgegerbte Unter-, Ober- und Feinledersorten) werden Beizmittel mit ungleichem Enzymgehalt und verschiedenen Salzmengen (unter Berücksichtigung des Entkalkungsgrades der Blöße) empfohlen und auch die erprobten Arbeitsbedingungen bezüglich Temperatur, Dauer des Beizens usw. angegeben. Es muß diesbezüglich auf die den Abnehmern mitgelieferten Anweisungen verwiesen werden<sup>1)</sup>.

#### Die Betriebskontrolle des Beizens.

Die Betriebskontrolle des Beizens kann sich auf kolorimetrische  $p_H$ -Bestimmungen und Wertbestimmungen der fermentativen Wirksamkeit beschränken.

<sup>1)</sup> Siehe auch O. Gerngroß, Fermente in der Lederindustrie, in Oppenheimer, Fermente, 5. Aufl. (Leipzig 1929), 4. Bd. S. 111.

Von den vielen Vorschlägen zur Beizwertbestimmung sind die folgenden sechs die wichtigsten<sup>1)</sup>; sie seien kurz beschrieben:

1. Fuld-Groß<sup>2)</sup>. Zu einer Verdünnungsreihe des Beizauszuges werden bestimmte Mengen einer schwach alkalischen Kaseinlösung gesetzt und 1 Stunde bei 37° C im Thermostaten belassen; dann wird mit alkoholischer Essigsäure angesäuert und dasjenige Röhrchen festgestellt, bei dem eben keine Trübung mehr auftritt. Die Trübung zeigt unverdaut gebliebenes Kasein an.

2. Boidin<sup>3)</sup>. Zu einer Verdünnungsreihe des Beizpräparatauszuges wird ein Phosphatpuffer ( $p_H = 5,6$ ) und Milch zugesetzt und 1 Stunde im Thermostaten belassen. Es wird dasjenige Röhrchen herausgesucht, bei dem eben Gerinnung auftritt.

Die Boidin'sche Methode ist einfacher und gibt genauere Werte als die Fuld-Groß'sche Methode, denn sie zeigt bei einem kleineren Verdünnungsfaktor als letztere noch deutlichen Umschlag.

3. Löhlein-Volhard<sup>4)</sup>. Eine Kaseinlösung wird mit einer bestimmten Menge eines Beizpräparates versetzt und nach 1 Stunde Verdauung mit HCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt; im Filtrat wird die ungebunden gebliebene Salzsäure titriert. Durch die Verdauung verliert das Kasein zum großen Teil sein Salzsäure-Bindungsvermögen. Ein Vergleich der im Filtrat gefundenen HCl-Menge mit der bei einem blinden Versuch (ohne Beizpräparat) gefundenen Menge läßt auf den Verdauungsgrad und damit auf den Wirkungsgrad des Beizpräparates schließen. Wegen der Anwesenheit von Ammonsalzen eignet sich nicht jeder Indikator. Es hat sich  $\alpha$ -Naphtholphthalein bewährt.

4. Schneider-Vlček<sup>5)</sup>. Diese Methode unterscheidet sich von der Methode Löhlein-Volhard dadurch, daß dem Filtrat der HCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fällung vor der Titration Formaldehyd zugesetzt wird. Man bestimmt also nicht nur das Plus an ungebundener HCl, sondern auch die Ammonsalze und das verdaute Kasein.

Die Mengen verdauten Kaseins sind proportional den Mengen ungebunden bleibender HCl; die Bestimmung auch des verdauten Kaseins ist also unnötig. Die Methode Schneider-Vlček hat mithin keine Vorteile gegenüber der Löhlein-Volhard'schen-Methode. Der betonte Vorteil des schärferen Titrationsendpunktes bei Formolzusatz und Verwendung von o-Kresolphthalein als Indikator fällt bei der Wahl von  $\alpha$ -Naphtholphthalein weg.

5. Schmelzpunktbestimmungsmethode<sup>6)</sup>. Der Schmelzpunkt eines Gelatinegels wird durch vorhergegangene Trypsinverdauung herabgesetzt. Da eine lineare Beziehung zwischen Enzymmenge und Schmelzpunkt nicht besteht, so gibt diese Methode nur qualitative Aufschlüsse.

6. Willstätter-Waldschmidt-Leitz<sup>7)</sup>. Durch Einwirkung von Trypsin (10 ccm Beizlösung) auf eine Gelatinelösung (25 ccm 2%ige Gelatine) werden

<sup>1)</sup> A. Küntzel, Über Beizwertbestimmungsmethoden; Gerber 1930, S. 199; Coll. 1931.

<sup>2)</sup> Gerbereichemisches Taschenbuch, 2. Aufl., S. 38.

<sup>3)</sup> Cuir technique 18, 443 (1929); siehe auch Coll. 1929, 623.

<sup>4)</sup> Ausführliche Beschreibung bei O. Gerngroß, Oppenheimer, Die Fermente, 5. Aufl. (Leipzig 1929), 4. Bd. S. 120.

<sup>5)</sup> Coll. 1927, 342.

<sup>6)</sup> A. Küntzel und L. Pototschnig, Coll. 1931.

<sup>7)</sup> R. Willstätter, Untersuchung über Enzyme, 2. Bd. (Berlin 1928), S. 1419.

Aminosäuren gebildet, deren Menge durch Titration in alkoholischer Lösung bestimmt wird.

Die vergleichende Prüfung dieser Methoden<sup>1)</sup> hinsichtlich ihrer Eignung zur Wertbestimmung von Beizpräparaten und Beizbrühen hat gezeigt, daß die Art und Menge der vorhandenen Neutralsalze (Ammonsalze) und der zur Prüfung zugesetzten Pufferstoffe von großem Einflusse ist auf das Ergebnis der Wertbestimmung. Da der pH-Einfluß innerhalb 5 und 11 nicht erheblich ist, so wird empfohlen, die vorliegenden Präparate ohne Zusätze (Puffer) zu untersuchen. Es hat sich ferner gezeigt, daß das Prüfungsergebnis sehr von der Wahl der Methode abhängt und daß das Substrat (Gelatine, Kasein, Milch usw.) größeren Einfluß ausübt als die Bestimmungsart. Bei der Untersuchung von sieben Beizpräparaten des Handels, die nach gefundenem Beizwert angeordnet wurden, ergaben sich verschiedene Reihenfolgen bei verschiedenen Bestimmungsmethoden. Da also die Ergebnisse einer Kaseinmethode weder absolut noch relativ mit den Ergebnissen einer Gelatine- usw. Methode übereinstimmen, so erscheint es zweckmäßig, zur Prüfung eines Beizpräparates das gleiche Substrat zu verwenden, auf das die Wirkung im Gerbereibetrieb ausgeübt werden soll. Hier hat man noch die Wahl zwischen Epidermisresten („Grund“), elastischen Fasern und kollagenen Bindegewebsfasern. Nur die letzteren können als Substrat für die Enzymprüfung in Betracht kommen, denn beim „Grund“ handelt es sich um möglichst vollständige Entfernung, so daß eine Begrenzung der Wirkung ohne Interesse ist; die elastischen Fasern werden viel zu langsam in einer histologisch kontrollierbaren Weise verändert, und nur das Kollagen soll in einer bestimmten, ein gewisses Maß nicht übersteigenden Weise angegriffen werden.

Eine wirklich befriedigende Methode müßte die Veränderungen des ungelöst bleibenden Kollagenanteils zahlenmäßig zum Ausdruck bringen. Wie bereits wiederholt erwähnt, kennen wir eine solche Methode leider nicht. Man wird sich also vorläufig mit der Bestimmung der in Lösung gehenden Anteile begnügen müssen, und man wird ein aus reinem Coriumkollagen unter Vermeidung jeglicher verändernder Eingriffe (durch Äschern, Erwärmen beim Zerkleinern usw.) hergestelltes, gleichmäßig oberflächenwirksames Kollagenpulver herzustellen trachten müssen, um den obigen Forderungen einer Beizwertbestimmungsmethode gerecht zu werden<sup>1)</sup>.

### Beizfehler.

Es gibt eine Reihe von Fehlern, die beim Beizen entstehen können und die das Beizen zu dem heikelsten Vorgang der Wasserwerkstätte machen.

Ungenügend gebeizte Blößen liefern ein Leder, das in bezug auf Weichheit, Geschmeidigkeit und Griff zu wünschen übrig läßt.

Brüchiger Narben kann durch unvollständige Entfernung der Epidermisreste („Grund“) oder durch Ablagerungen kristalliner Stoffe ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) im Narbengewebe entstehen.

Übermäßiges Beizen führt zu einem erhöhten Grad von Zügigkeit (unerwünscht bei Chromoberleder, erwünscht bei Glacéleder) und schließlich

<sup>1)</sup> A. Küntzel und B. Pototschnig, loc. cit.

zu mürbem (überfeinem) Narben; bei Zugbeanspruchung wird solcher Narben gesprengt. Allzustarker peptisierender Abbau des Kollagens verursacht leeres Leder.

Blinder (ganzloser) Narben, Beizflecken und Narbenbeschädigungen, die sich oft erst im späteren Verlauf der Gerbung und Zurichtung durch ungleichmäßige Gerbstoff-, Farbstoff- und Fettaufnahme (Fleckenbildung) äußern, sind häufig durch unerwünschte Bakterienwirkungen verursacht. Das „Umschlagen“ alter Mistbeizen beruht auf einem Überwuchern kollagenangreifender Bakterien. Beizflecken entstehen auch, wenn die Blößen allzulange unbewegt in der Beizflüssigkeit verbleiben.

Die Gefahr der Narbenbeschädigung beim Beizen wird wesentlich vermindert, wenn man die Blößen nicht in prallem, alkaligeschwelltem, stark kalkhaltigem Zustande in die Beize bringt, sondern sie erst entkalkt und verfallen läßt, ehe man sie der Einwirkung der tryptischen Fermentbeize aussetzt. Weitere Gründe hierfür sind bereits (s. S. 306) auseinandergesetzt worden.

Einen Fehler bedeutet es auch, wenn man die warm gebeizten Felle in kaltes Wasser bringt; besonders bei Ziegenfellen äußert sich dieser Fehler stark in dem Auftreten eines rauhen, gänsehautartigen Narbens. G. D. McLaughlin und Mitarbeiter<sup>1)</sup> erklären dies durch das Verhalten der Haarmuskeln, die im Äscher stärker quellen als die kollagenen Bindegewebsfasern und dann in der Beize eine stärkere Quellungsverminderung als diese erleiden; beim Einbringen in kaltes Wasser quellen sie erneut besonders stark an. Beim Kalbfell ist dieser Effekt weniger deutlich, weil die Haare zahlreicher, die Haarmuskeln kleiner und unentwickelter sind und dichter aneinander liegen als bei den Ziegenfellen, die durch starke, in größeren Abständen voneinander auftretende Haarmuskeln ausgezeichnet sind.

### Kleienbeize.

Im Wesen von den bisher besprochenen Beizmethoden ganz verschieden sind die verschiedenen Formen der Kleienbeize, die seit der Einführung der künstlichen Beizen und seit der Verdrängung vieler pflanzlich gegerbter Ledersorten durch die Chromgerbung mit Rücksicht auf die mit letzterer verbundenen Pickelung der Blößen sehr viel an praktischer Bedeutung verloren haben. Heute wird die Kleienbeize nur noch vereinzelt angewendet.

Man unterscheidet eine frische und eine saure Kleienbeize. Bei der frischen Kleienbeize wird die in der Kleie enthaltene Stärke durch eine stets vorhandene Amylase („Cerealin“) in Glukose und Dextrin gespalten. Die Glukose wird durch Bakterien (*Bacillus furfuris*  $\alpha$  und  $\beta$ )<sup>2)</sup> unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasserstoff zerlegt; die in der Kleie enthaltenen Proteine bilden hierzu die Nährstoffe. Neben diesen Gasen, denen — nach Eitner<sup>3)</sup> — die Hauptwirkung der frischen Kleienbeize zukommt, werden bei diesem Stärkeabbau auch organische Säuren (Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Capronsäure) in mäßigen Mengen gebildet.

<sup>1)</sup> G. D. McLaughlin, J. H. Highberger, F. Flaherty und E. K. Moore, J.A.L.C.A. **24**, 339, 1929; Coll. 1929, 617.

<sup>2)</sup> Über die Zusammenwirkung dieser beiden, einzeln nur wenig wirksamen Bakterien und über die von J. T. Wood und W. H. Willcox ausgeführte Aufklärungsarbeit über die Wirksamkeit der Kleienbeize siehe J. T. Wood, Entkälken und Beizen, Deutsche Ausgabe von J. Jettmar, S. 183—215.

<sup>3)</sup> Der Gerber (1898) 570. Eitner beschreibt acht verschiedene gasbildende Bakterien der Kleienbeize.

Die Wirkung der frischen Kleienbeize ist eine mäßig entkalkende und hauptsächlich dynamische, indem durch Gasentwicklung eine Auflockerung des Fasergewebes verursacht wird.

Man wäscht die Kleie mit kaltem Wasser, um sie von Mehl zu befreien, das unerwünschte saure Gärungserscheinungen hervorrufen würde, verrührt oder zerquetscht dann die Kleie mit Wasser von ca. 40° C und überläßt sie dann einige Zeit der Gärung. Es ist nicht zu empfehlen, zum Anrühren kochendes Wasser zu verwenden, weil man dadurch wirksame Fermente schädigen würde.

Nun bringt man die zu beizenden Blößen, die zumeist schon eine Mistbeize durchgemacht haben, in die Kleieninfusion (5—10% Kleie vom Blößengewicht), und läßt das Geschirr bedeckt stehen. Nach einigen Stunden werden die Blößen durch die entwickelten Gase an die Oberfläche gehoben; sie werden dann aus der Beize genommen, oder — wenn die Beizwirkung ungenügend erscheint — nochmals untergestoßen und wieder hochkommen gelassen; dies kann noch ein weiteres Mal wiederholt werden. Man kann durch zeitweises Bewegen und Ruhelassen im Haspel das gleiche Ziel erreichen.

Bei schwülem Wetter und Gewitternähe kann die Säurebildung rasch fortschreiten, was zu einer unerwünschten Säureschwellung der bereits weitgehend entkalkten Blößen führen kann; es kann aber auch ein „Umschlagen“ der Kleienbeize eintreten, welches in raschem Überwuchern von Buttersäurebakterien und in einem durch diese verursachten Kollagenabbau in Erscheinung tritt und eine Entwertung der Blößen zur Folge hat. Durch Zusatz von Kochsalz oder rasches Überbringen der Blößen in kaltes Wasser, dem man etwas Borax oder Soda zusetzt, kann man gewöhnlich die Felle retten.

Die saure Kleienbeize entsteht durch mehrtägiges Stehen der frischen Kleieninfusion. Die Gasbildung ist beendet und die reichlich gebildeten organischen Säuren geben der Kleienbeize den Charakter einer Entkalkungs- oder Schwellflüssigkeit. Es ist natürlich zu vermeiden, entkalkte Blößen, die keine Säureschwellung erfahren sollen, in eine solche saure Kleienbeize zu bringen. Deshalb werden Glacélederblößen, die nach einer Hundemistbeize noch eine Kleienbeize erhalten sollen, stets in eine frische und nicht in eine saure Kleienbeize gebracht.

Man kann die Unterschiede in der Wirksamkeit einer frischen und einer sauren Kleienbeize sowie einer Mistbeize bzw. künstlichen Beize durch folgende Zusammenstellung verdeutlichen (s. Tabelle 58).

Tabelle 58.

FrISCHE Kleienbeize	entkalkt wenig	macht nicht verfallen	macht nicht glatt und schlüpfrig	wirkt nicht „grund“-lösend	Gasentwicklung
Saure Kleienbeize	entkalkt	macht verfallen	macht nicht glatt und schlüpfrig	wirkt nicht „grund“-lösend	keine Gasentwicklung
Mistbeize (oder künstliche Beize)	entkalkt (je nach Gehalt an entkalkenden Stoffen)	macht verfallen	macht glatt und schlüpfrig	wirkt „grund“-lösend	keine Gasentwicklung

Der wesentliche Unterschied zwischen Kleienbeize und Mistbeize (künstliche Beize) liegt darin, daß nur letztere proteolytische und peptolytische Fermente enthalten und auf die Proteine der Haut einwirken. Auch fettverseifende bzw. emulgierende Lipasen sind nur in den Mistbeizen, sowie in den künstlichen Beizen enthalten.

Zum Verständnis des englischen Schrifttums seien folgende Ausdrücke übersetzt:

puering = Beizen mit Hundemist,

bating = Beizen mit Vogelmist oder mit künstlichen Beizpräparaten  
oder Beizen im allgemeinen,

drenching = Beizen mit Kleie.

Bei der Kleienbeize können einige Fehler auftreten, von denen die folgenden erwähnt seien:

Hohler Narben und schwammiges Leder können durch übermäßige Gasentwicklung in der Blöße entstehen. Runde, glattrandige Pikierlöcher werden gebildet, wenn das Gas den Narben durchbricht. Glasige Narbenquellung tritt auf, wenn Säurebildung überhand nimmt.

Abwässer von Bierbrauereien, Stärke-, Spiritus-, Zucker- und Preßhefefabriken können in Beizbrühen unerwünschte Gärungen begünstigen, was sich in blindem Narben und sonstigen Schädigungen des Leders äußert.

## 13. Kapitel.

### Das Pickeln.

Die allgemeinen Grundlagen und Gesetzmäßigkeiten des Pickelns wurden im 7. Kapitel besprochen. Hier seien einige Ergänzungen — meist technischer Art — dem Abschnitte über Chromgerbung vorausgeschickt.

Die zur Vorbehandlung der Blößen zur Einbadchromgerbung verwendeten Pickel enthalten als Säure zumeist Schwefelsäure oder Salzsäure, seltener Ameisensäure oder Milchsäure. Als Salz kommt fast ausschließlich Kochsalz, selten Natriumsulfat in Betracht. An Stelle von Schwefelsäure wird auch Aluminiumsulfat (oder Alaun) verwendet, wobei die hydrolytisch gebildete Schwefelsäure als Pickelsäure wirksam ist. Von sonstigen Zusätzen seien Formaldehyd und künstliche Gerbstoffe genannt.

Der Zweck des Pickelns besteht in der Verlangsamung der Chrom-Angerbung. Durch den Säuregehalt der gepickelten Blößen wird die Basizität des zuerst in die Blöße eindringenden Chromsalzes verringert, seine Ausflockungszahl erhöht, seine Adstringenz gemildert. Dadurch wird die Gefahr des Narbenziehens durch allzu rasche Angerbung der Narbenschicht vermieden. Auch der Salzgehalt der gepickelten Blößen wirkt in diesem Sinne, sofern dadurch die Ausflockungszahl der Angerbebrühe erhöht und die Adstringenz verringert wird. Im Verlaufe der Chromgerbung diffundieren Säure und Salz allmählich in die Chrombrühe und es gelangen Brühen mit zunehmendem Basizitätsgrad zur Einwirkung auf die Blöße, wodurch der gewünschte Zweck: allmähliche Zunahme der Adstringenz der gerbenden Chrombrühe erreicht wird.

Als Maß für die Pickelwirkung ist also in erster Linie die Menge Säure und Salz anzusehen, die von der Blöße aufgenommen wird; denn man wird nach diesen Mengen die Basizität der Angerbechrombrühe festzulegen haben. Außerdem ist auch der Grad der Entwässerung wichtig, der durch das Pickeln erzielt wird, da eine wasserärmere Faser sich leichter angerben läßt als eine wasserreiche (gequollene) und da durch die Wasserentziehung auch eine Freilegung der Fasern verursacht wird, die zur Erzeugung eines geschmeidigen Leders nötig ist. Hierzu kommt dann noch eine proteinfällende Wirkung, die sich gegenüber jenen mehr oder weniger weit abgebauten Hautbestandteilen geltend macht, die nach dem Beizen in der schlüpfriegen Blöße vorhanden sind; hierauf beruht — wenigstens zum Teil — auch die konservierende Wirkung des Pickels, von der man bei Betriebsunterbrechungen (Arbeitseinstellung) und im Häutehandel (Versendung gepickelter Blößen) Gebrauch macht.

Ferner wird dem Pickeln in den meisten Betrieben noch ein beträchtlicher Anteil an der Entkalkungsarbeit überlassen. Die Pickelsäure reagiert hierbei nicht nur mit dem in der Blöße verbliebenen freien Kalk, sondern auch mit den bei der vorangegangenen Entkalkung gebildeten und in der Haut vorhandenen Kalksalzen wie z. B. mit  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  usw., und auch dieser Säureverbrauch ist bei der Bemessung der Pickelsäure zu beachten.

Die Menge der von der Blöße aufgenommenen Pickelstoffe hängt in erster Linie von der Menge ab, in der sie angewendet werden. Die Säureaufnahme hängt ferner von der Art der Säure ab. Aber auch die Menge des zur Anstellung des Pickels verwendeten Wassers ist von großem Einfluß auf die Pickelwirkung, insofern als sie die Konzentration der Säure und die Konzentration des Salzes bestimmt. Gerade die Salzkonzentration ist aber für den Entwässerungsgrad maßgebend. Bei der Besprechung der häufigsten Pickelarten wird hiervon die Rede sein.

### 1. Schwefelsäure-Kochsalzpickel:

Je nachdem, ob man im Faß oder — seltener — im Haspel pickelt, wird man zumeist mit folgenden Gewichtsverhältnissen (Prozent vom Blößengewicht) auskommen:

für Faßpickel: 0,5—2 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	für Haspelpickel: 0,5—2 % $\text{H}_2\text{SO}_4$
6—20 % NaCl	20—40 % NaCl
80—200 % $\text{H}_2\text{O}$	300—400 % $\text{H}_2\text{O}$ .

Die angewandte Säuremenge richtet sich nach der Art der Blöße (Rind, Ziege, Kalb, Schaf) und nach der Herkunft (hart- oder weichnaturig).

Bei Anwendung mäßiger Säuremengen wird fast die ganze Pickelsäure von den Blößen aufgenommen, unabhängig von der Wassermenge, in der die Säure gelöst war; der gebrauchte Pickel ist nahezu säurefrei. Die Konzentration der angewendeten Pickelsäure ist also von untergeordneter Bedeutung. Analoges gilt aber nicht für das Kochsalz. Hier spielt die Konzentration im angewendeten Pickel eine wichtige Rolle; denn es muß wenigstens eine 5%ige Kochsalzlösung vorhanden sein, um Säurequellung auch bei hohem Säuregehalt des Pickels zu vermeiden.

Schwefelsäurepickel sind nur dann zu empfehlen, wenn die Blöße nicht allzu große Mengen von Kalk oder Kalksalzen enthält. Bei größerem Gehalt an Kalk



oder Kalksalzen ist die Gefahr der Gipsabscheidung im Narben zu beachten; in solchen Fällen ist ein Salzsäure- oder Ameisensäure-Pickel vorzuziehen.

Die Dauer des Pickelns hängt von der Dicke der Blöße ab. Es ist solange zu pickeln und der Säuregehalt des Pickels so zu bemessen, daß auch die dicksten Stellen beim Betupfen des Schnittes mit Methylorange Rotfärbung zeigen. In den meisten Fällen genügen ein bis zwei Stunden. Im Notfalle können die Blößen auch tage- oder wochenlang im Pickel verbleiben bzw. im gepickelten Zustande aufgestapelt sein.

Als Temperatur des Pickels wird gewöhnlich 15—20° C gewählt. Es wurde auch empfohlen<sup>1)</sup>, bei wesentlich höheren Temperaturen (bis zu 48° C) zu pickeln, ohne eine Gefährdung der Blöße befürchten zu müssen.

Die Durchführung des Pickelns geschieht zumeist im Faß. Man löst die gesamte Salzmenge in der vorgeschriebenen Wassermenge, setzt die Säure zu und bringt nun die gut abgetropften Blößen zu dieser Lösung ins Faß. Man kann auch ins Faß zuerst eine Kochsalzlösung bringen, die drei Viertel des zu verwendenden Salzes und drei Viertel der vorgeschriebenen Wassermenge enthält, und die Blößen darin laufen lassen; nach kurzer Zeit läßt man dann den Rest der Kochsalzlösung, zu der man die gesamte Säuremenge zugesetzt hat, allmählich durch die hohle Achse des rotierenden Fasses zulaufen.

## 2. Salzsäure-Kochsalzpickel.

Die allgemeinen Gesichtspunkte, die für den Schwefelsäure-Kochsalzpickel angeführt wurden, gelten auch für den Salzsäure-Kochsalzpickel. Seine Azidität und die von der Blöße aufgenommenen Säure- und Salzengen stimmen annähernd — und für praktische Zwecke hinreichend — mit denen des Schwefelsäurepickels überein. Als Unterschiede in der Wirkung dieser beiden, in der Praxis bevorzugten Pickelarten sind anzuführen, daß der Salzsäure-Kochsalzpickel für kalkhaltige Blößen wegen der Bildung löslicher Kalksalze ( $\text{CaCl}_2$ ) geeigneter ist, daß andererseits der Schwefelsäure-Kochsalzpickel eine stärkere proteinfällende Wirkung besitzt und in jenen Fällen vorzuziehen ist, wo eine weichmachende Pickelwirkung vermieden werden soll. Für konservierende Zwecke und für jene Fälle, wo man die gepickelten Blößen längere Zeit lagern lassen möchte, ist der Schwefelsäure-Kochsalzpickel als geeigneter zu empfehlen; denn durch die vorhandenen Sulfationen wird der peptisierende Einfluß der Chloridionen stark gehemmt.

Die in der Praxis üblichen Mengenverhältnisse und Arbeitsweisen stimmen mit den für Schwefelsäure-Pickel beschriebenen überein.

## 3. Ameisensäure-Kochsalzpickel, Milchsäure-Kochsalzpickel und Essigsäure-Kochsalzpickel.

Der große Unterschied zwischen den Aziditäten der genannten organischen Säuren und den Aziditäten der Mineralsäuren ist aus Tabelle 59 ersichtlich, in der die  $p_{\text{H}}$ -Werte der n/5, n/10 und n/20-Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Milchsäure und Essigsäure zusammengestellt sind<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Coll. 1924, 103.

<sup>2)</sup> W. Ackermann, Coll. 1924, 97.

Tabelle 59.

Einfluß der Verdünnung auf die  $p_H$ -Werte verschiedener Säuren.

	n/5	n/10	n/20
Salzsäure	0,74	1,02	1,32
Schwefelsäure	0,92	1,19	1,46
Ameisensäure	2,19	2,35	2,49
Milchsäure	2,27	2,43	2,58
Essigsäure	2,74	2,89	3,02

Tabelle 60 enthält die  $p_H$ -Werte von Säure-Salz-Gemischen bei verschiedenen Salzzusätzen zu n/10 Säurelösungen.

Tabelle 60.

Einfluß von Kochsalz und Natriumsulfat auf die  $p_H$ -Werte von n/10-Säuren.

	ohne Salzzusatz	NaCl			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
		n/10	n/1	4 n	n/10	n/1	3,5 n
n/10 Salzsäure	1,08	1,06	0,91	0,20	1,18	1,60	1,79
n/10 Schwefelsäure	1,19	1,18	0,98	0,30	1,27	1,68	1,85
n/10 Ameisensäure	2,39	2,32	2,17	1,77	2,50	2,63	2,70
n/10 Milchsäure	2,45	2,34	2,12	1,64	2,53	2,56	2,58
n/10 Essigsäure	2,87	2,74	2,62	2,39	3,02	3,10	3,13

Tabelle 60 zeigt auch, daß Natriumsulfatzusätze — im Gegensatz zu Natriumchloridzusätzen —  $p_H$ -erhöhend einwirken.

Von dem Schwefelsäurepickel unterscheidet sich der Ameisensäure- (Milchsäure-) Pickel nicht nur durch seine geringere Azidität, sondern auch dadurch, daß die Blöße neben Pickelsäure relativ mehr Salzsäure aufnimmt als dies bei einem Schwefelsäure-Kochsalzpickel der Fall ist. Denn aus den vorhandenen vier Ionenpaaren eines Säure(HX)-Kochsalzpickels (HX, NaCl, HCl, NaX) nimmt die Blöße dasjenige Ionenpaar bevorzugt auf, zu dem sie die größte Affinität besitzt.

Dieses bevorzugte Ionenpaar ist aber nicht die schwache Pickelsäure HX, sondern die starke Salzsäure, denn diese wird von der Blöße wesentlich reichlicher aufgenommen als die schwachen organischen Säuren. Die Bevorzugung von Salzsäure tritt um so deutlicher in Erscheinung, je schwächer die Pickelsäure und je höher die vorhandene Kochsalzkonzentration ist. Was die Art der von der Blöße aufgenommenen Säure betrifft, so steht also der Ameisensäure- (Milchsäure-) Pickel dem Salzsäurepickel näher als der Schwefelsäurepickel.

In bezug auf die Gesamtmenge der aufgenommenen Säure unterscheidet sich aber der Ameisensäure- (Milchsäure-) Pickel wesentlich von dem Salzsäurepickel; denn aus letzterem wird beträchtlich mehr Säure von der Blöße aufgenommen als aus ersterem. Diese „mildere“ Wirkung des Ameisensäure- (Milchsäure-) Pickels erklärt sich daraus, daß die Blöße nur wenig Säure (Salzsäure + Pickelsäure) aufzunehmen braucht, um ein Gleichgewicht mit der mäßigen Azidität des zurückbleibenden Säure-Salzgemisches zu erreichen, während die

Säureaufnahme aus einem Schwefelsäure- oder Salzsäure-Pickel viel größer sein muß, damit ein Gleichgewicht mit der hohen Azidität der Außenflüssigkeit erreicht wird.

Was dieses Gleichgewicht zwischen aufgenommener und zurückbleibender Säure betrifft, so darf aus Versuchen mit Gelatine<sup>1)</sup> und in Übereinstimmung mit den Forderungen des Donnan'schen Gleichgewichts geschlossen werden, daß die Azidität in der gepickelten Blöße stets etwas geringer ist als in der gebrauchten Pickelflüssigkeit. Der  $p_H$ -Wert gepickelter Gelatine ist bei Verwendung eines Salzsäurepickels wesentlich niedriger als bei Verwendung eines Ameisensäure- (Milchsäure-) Pickels. Die  $p_H$ -Werte sind bei  $n/10$ -Säurelösungen recht verschieden ( $p_H = 2$  bzw.  $3,5$ ), der Unterschied nimmt aber mit zunehmender Verdünnung der angewandten Pickelsäure rasch ab. Bei Verwendung von  $n/200$ -Säurelösungen und  $n/1$ -Kochsalzlösung sind die  $p_H$ -Werte der mit verschiedenen Pickelsäuren behandelten Gelatine ziemlich gleich ( $p_H = \text{ca. } 4,5$ ). Solche Säurekonzentrationen werden aber in der Praxis beim Pickeln nicht verwendet.

Noch in einer anderen Hinsicht erweist sich der aus organischen Säuren und Kochsalz bestehende Pickel als verschieden von dem Schwefelsäure- oder Salzsäurepickel. Letztere wirken auf die folgende Einbadchromgerbung durch Verringerung der Basizität und Erhöhung der Ausflockungszahl der Gerbbrühe. Bei den organischen Säurepickeln kommt noch die Bildung von wenig adstringenten Chromkomplexen (Formiato-, Laktato- usw. Chromkomplexen) hinzu, wodurch ebenfalls die Angerbung gemildert, die Bildung eines zarten, anliegenden Narbens begünstigt und die Gefahr eines gezogenen Narbens verringert wird.

Die für organische Säurepickel verwendeten Säuremengen können etwas größer gewählt werden als für Schwefelsäurepickel angegeben wurde. Im übrigen gelten die dort mitgeteilten Gewichtsverhältnisse.

Daß neben der Säure- und Salzabgabe an die Blöße auch die entwässernde Wirkung des Pickels zu beachten ist, wurde schon besprochen. Der Grad der Entwässerung nimmt mit zunehmender Pickelkonzentration zu und ist — unter sonst gleichen Verhältnissen — bei Natriumsulfatpickeln größer als bei Kochsalzpickeln.

#### 4. Alaun (Aluminiumsulfat)-Kochsalzpickel.

Die durch Hydrolyse aus dem Aluminiumsulfat gebildete Schwefelsäure bildet mit dem Kochsalz einen schwachen Schwefelsäurepickel. Gleichzeitig bewirkt das bei der Hydrolyse gebildete basische Aluminiumsulfat eine gelinde Aluminiumgerbung. Bei kalkhaltigen Blößen pflegt man noch etwas Säure zuzusetzen, um die Pickelwirkung hervortreten zu lassen. Ein über die Neutralisation des Kalkes reichender Säureüberschuß würde aber die Hydrolyse des Aluminiumsulfats zurückdrängen und die Aluminiumgerbung hemmen. Bei beträchtlichem Säureüberschuß ist also die Verwendung von Aluminiumsulfat zwecklos. Bei stark kalkhaltigen Blößen wird es sich empfehlen, zur Vermeidung von Gipsabscheidung im Narben statt Aluminiumsulfat andere Aluminiumsalze zu wählen.

<sup>1)</sup> Vgl. Coll. 1926, 410.

Die in der Praxis üblichen Mengenverhältnisse sind für Faßpickelung:

2—5 % Aluminiumsulfat (evtl. + ca. 0,5 % einer Säure zur Entkalkung der Blöße).

5—10 % Kochsalz

100—200 % Wasser.

Eine gelinde Angerbung im Pickel erreicht man auch, wenn man statt Aluminiumsalzen Formaldehyd oder künstliche Gerbstoffe verwendet. In allen diesen Fällen handelt es sich um eine Festigung des Narbens, der durch die folgende Gerbung mit stark basischen Chromsalzen nicht leiden soll. Formaldehyd wirkt in saurem Gebiete um so schwächer, je niedriger der  $p_H$ -Wert der Lösung ist. Man wird deshalb Mineralsäurepickel vermeiden und organische Säurepickel vorziehen. Daß bei letzteren überhaupt eine Formaldehydwirkung stattfindet, läßt sich durch die Erhöhung der Schrumpfungstemperatur der Haut erkennen. Die Wirkung geeigneter künstlicher Gerbstoffe (z. B. Neradol D) äußert sich in einer günstigen Beeinflussung des Narbens, der z. B. bei Schaffellen einen ziegenähnlichen Charakter annimmt.

Die gegenseitige Anpassung von Pickeln und Chromgerbung verlangt, daß man die von der Blöße aufgenommenen Säure- und Salzmengen bestimmt und bei der Wahl des Basizitätsgrades der Angerbechrombrühe berücksichtigt. Die Analyse des Pickels vor und nach dem Gebrauch gibt hierüber Aufschluß (siehe gerbereichemisches Taschenbuch, 2. Aufl., S. 125).

In vielen Betrieben wird der Pickel nach Gebrauch beseitigt; da, wo man den Pickel wiederholt verwenden will, genügt es, den Säuregehalt auf Grund der Titration zu ergänzen und durch Kochsalzzusatz die ursprüngliche, durch Spindeln festgestellte Dichte wieder herzustellen.

### III. Abschnitt.

## Die Chromgerbstoffe.

### 14. Kapitel.

### Allgemeines.

#### Werner's Theorie der komplexen Metallsalze.

In der Zeit vor A. Werner faßte man die Chromsalze nach der allgemeinen Formel  $\text{CrX}_3$  auf und nahm an, daß diese Salze in wäßriger Lösung nach der Gleichung  $\text{CrX}_3 \longrightarrow \text{Cr}^{+++} + 3\text{X}'$  ionisiert sind. So einfach liegen die Verhältnisse nicht; vor allem ist ein einfaches Chromion ( $\text{Cr}^{+++}$ ) nicht bekannt. Auch lassen sich die mannigfachen Chromverbindungen (es gibt z. B. mehrere Chromchloride) auf diese Weise nicht erklären. Es war das große Verdienst von Alfred Werner, eine Systematik der anorganischen Verbindungen aufgestellt und dadurch das Verständnis und die konstitutionelle Aufklärung zahlreicher Verbindungsklassen ermöglicht zu haben. Hieraus hat die Chemie des Chroms ganz besonderen Nutzen gezogen, und es ist heute ohne die „Werner'sche Theorie“ nicht mehr möglich, die zahlreichen komplexen Verbindungen des Chroms zu überblicken und ihr Verhalten zu verstehen.

Ein kurzer Rückblick auf die Entwicklung der Werner'schen Auffassung der Metallammoniake, Hydrate und Doppelsalze soll das Verständnis der folgenden Kapitel vermitteln<sup>1)</sup>.

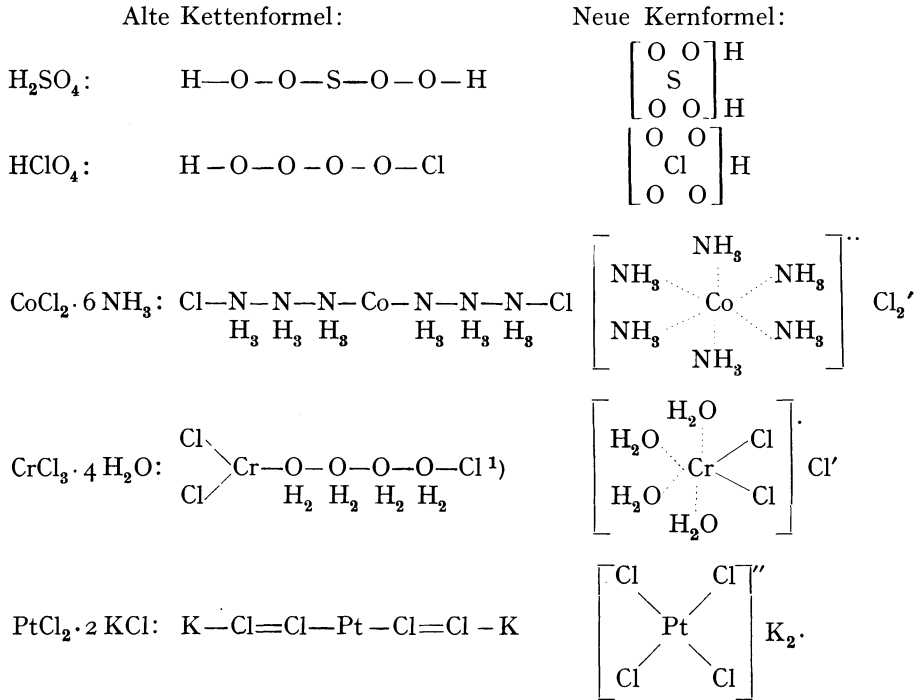
Die alten, auf konstitutionellen Einblick verzichtenden Formeln für die genannten Körperklassen lauteten:

	Metallammoniake	Hydrate	Doppelsalze
	$\text{MeX}_n \cdot a \text{NH}_3$	$\text{MeX}_n \cdot a \text{H}_2\text{O}$	$\text{MeX}_n \cdot a \text{KX}$
Beispiele:	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$	$\text{CrCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{PtCl}_2 \cdot 2 \text{KCl}$

Werner hat diese Molekülverbindungen, die sich in das alte, starre Valenzsystem nicht einordnen ließen, durch eine höhere Systematik einheitlich aufzufassen gelehrt. Die Entwicklung dieser Auffassung läßt sich in zwei Teile zerlegen: 1. Übergang der Kettenformel in eine Kernformel, 2. Ausgestaltung des Valenzbegriffes.

<sup>1)</sup> Dieser Rückblick folgt den Darlegungen in Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 5. Aufl. (Braunschweig, 1923).

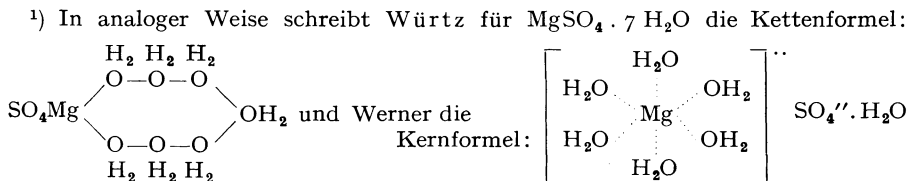
Ad 1. Ein solcher Übergang ist schon vor Werner allgemein durchgeführt worden; vor den Molekülverbindungen hat diese Entwicklung aber halt gemacht.



In der neuen Kernformel ordnet Werner bei den Metallammoniak- und Hydraten die  $NH_3$ - bzw.  $H_2O$ -Moleküle um das Zentralatom symmetrisch an; die Säurereste werden, sofern sie nicht ionisiert sind, ebenfalls in diese „innere Sphäre“ aufgenommen.

Ad 2. Die Ausgestaltung des Valenzbegriffes.

Werner hat sich dauernd mit der Ausgestaltung des Valenzbegriffes beschäftigt und betont, daß man unter Valenz eine Zahl, nämlich das zahlenmäßig ausgedrückte Verhältnis der zu einer Verbindung vereinigten Stoffe, und nicht die für das Zustandekommen der Verbindung maßgebende Kraft verstehen soll. Die Valenzzahl ist also keine Kraftausdruckszahl, sondern gibt das tatsächliche Verhältnis der Komponenten einer Verbindung wieder. Zu Kekulé's Zeiten hat man die Valenz als Ausdruck einer Kraft aufgefaßt, so zwar, daß jedem Element eine konstante Valenz zugesprochen wurde. Man gelangte dabei zu un-



möglichen Annahmen; so z. B. zu der Doppelformel  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 = \begin{array}{c} \text{CrCl}_3 \\ | \\ \text{CrCl}_3 \end{array}$  für das als

monomolekular erwiesene Chromchlorid. Werner unterscheidet zwischen Hauptvalenz und Nebenvalenz (Restvalenz). Wenn Chrom sich mit drei Chloratomen verbunden hat, so hat es keine Hauptvalenz mehr verfügbar. Trotzdem übt es noch eine weitere Verbindungsfähigkeit aus, aber nicht in bezug auf ein 4. oder 5. Chloratom, wohl aber in bezug auf andere, hauptvalentig gesättigte, also nullwertige Verbindungen. Man nennt solche Verbindungen zwischen hauptvalentig gesättigten Stoffen Molekülverbindungen oder Nebenvalenzverbindungen oder — allgemein — Verbindungen höherer Ordnung. Ihrem Zustandekommen sind Grenzen gezogen; diese Grenzen sind aber nicht durch ungenügende Affinität (Kraftgrenze), sondern durch räumliche Verhältnisse (Platzgrenze) bedingt. Ein Molekül  $\text{CrCl}_3$  kann also aus räumlichen Gründen nicht mehr als 6 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NH}_3$  durch Nebenvalenz binden. Diese, sich aus räumlichen Gründen ergebende Grenzzahl (6) nennt Werner Koordinationszahl. Von der Koordinationszahl und deren Bedeutung für das Verständnis der Molekülverbindungen wird im späteren häufig die Rede sein. Hier sei nur noch erwähnt, daß jedes Element eine ihm besonders zukommende Koordinationszahl besitzt, daß diese Zahl vom Atomvolumen des Elementes abhängt und daß man die Koordinationszahlen 1, 2, 3, 4, 6 und 8 kennt. Am häufigsten sind die Koordinationszahlen 4 und 6.

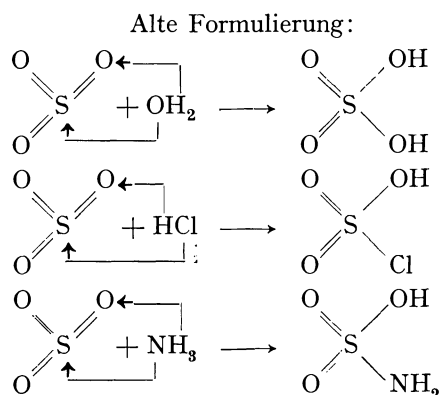
Die Bildung der Molekülverbindungen kann in verschiedener Weise erfolgen. Werner unterscheidet diesbezüglich Anlagerungsverbindungen und Einlagerungsverbindungen.

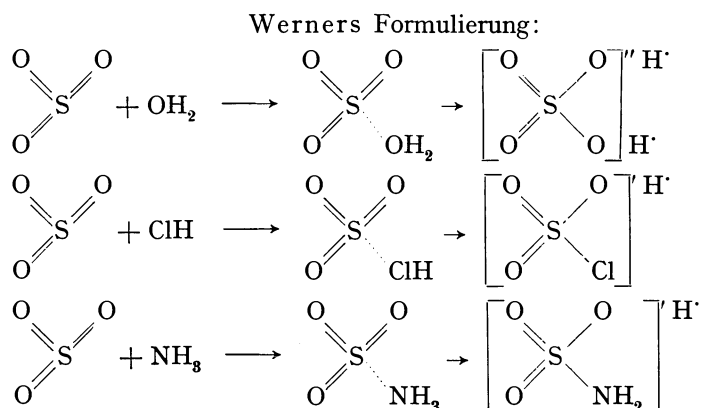
#### 1. Anlagerungsverbindungen.

Werner faßt die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , sowie die Bildung von Chlorsulfonsäuren und Aminosulfosäuren (aus  $\text{SO}_3 + \text{HCl}$ , bzw.  $\text{SO}_3 + \text{NH}_3$ ) als Anlagerungsverbindungen auf, d. h. als Molekülverbindungen, bei denen eine Restvalenz am S des  $\text{SO}_3$  durch eine Restvalenz am O bzw. Cl bzw. N der zweiten Reaktionskomponente abgesättigt wird.

Zum Unterschied hiervon erklärte die ältere Betrachtungsweise die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ,  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  durch das Bestreben des an S gebundenen O, durch Aufnahme von H in die Hydroxylgruppen überzugehen.

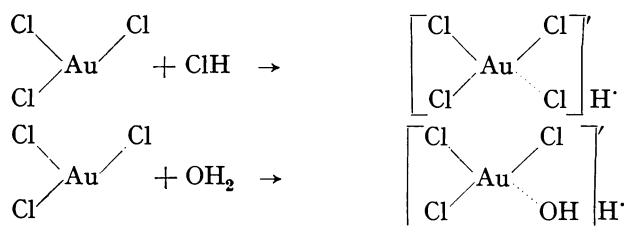
Demnach lassen sich die ältere Anschauung und die Werner'sche Anschauung folgendermaßen formulieren:





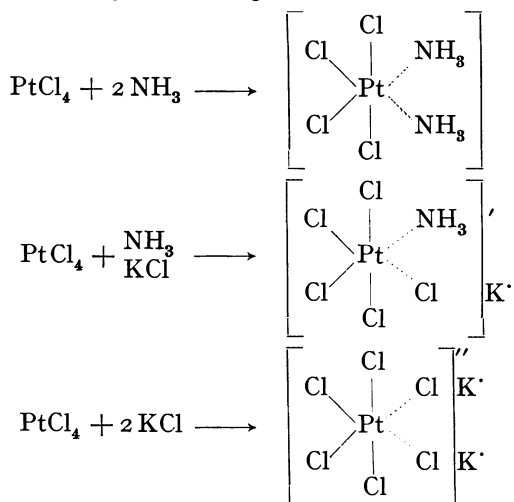
Diese Werner'sche Formulierung erlaubt uns, auch das Reaktionsvermögen Sauerstoff-freier Verbindungen zu verstehen. Die Analogie zwischen den Reaktionen  $\text{SO}_3 + \text{ClH} = \text{SO}_3\text{ClH}$  und  $\text{AuCl}_3 + \text{ClH} = \text{AuCl}_4\text{H}$  sowie zwischen

$\text{SO}_3 + \text{OH}_2 = \text{SO}_4\text{H}_2$  und  $\text{AuCl}_3 + \text{OH}_2 = \left[ \begin{array}{c} \text{OH}' \\ \text{Au} \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right]' \text{H}'$  ist offensichtlich.

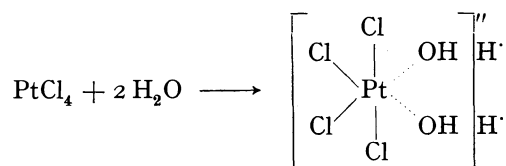


Als weitere Beispiele für Anlagerungsverbindungen seien einige Pt-Verbindungen angeführt.

Anlagerungsverbindungen des  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ .



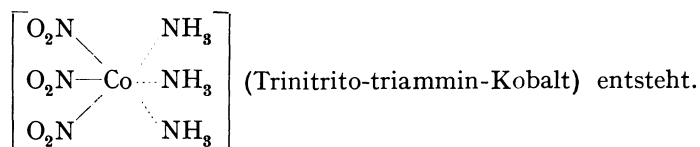




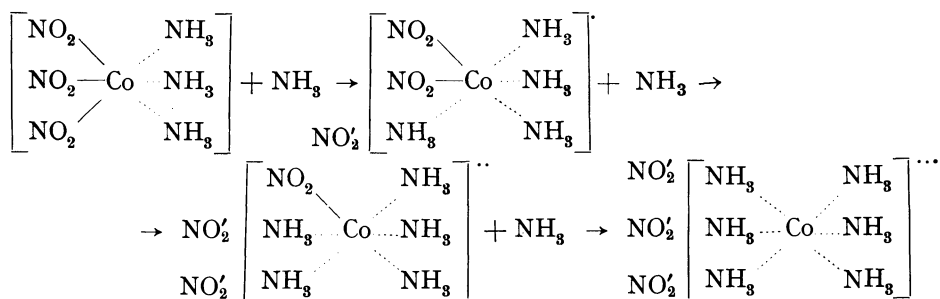
Das Wesentliche dieser Anlagerungsverbindungen ist, daß bei ihrer Bildung keine Änderung der Ionisationsverhältnisse der Pt-Komponente eintritt. Die Cl-Reste am Pt sind vor und nach der Bildung der Anlagerungsverbindung nicht ionisiert. Hierdurch unterscheiden sich die Anlagerungsverbindungen von den Einlagerungsverbindungen.

## 2. Einlagerungsverbindungen.

Durch Anlagerung kann man nicht alle Verbindungsmöglichkeiten erklären. Wir wissen z. B. vom Kobalt, daß es die Koordinationszahl 6 hat, und daß durch Anlagerung von 3  $\text{NH}_3$  an 1 Mol  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3$  die undissoziierte Verbindung

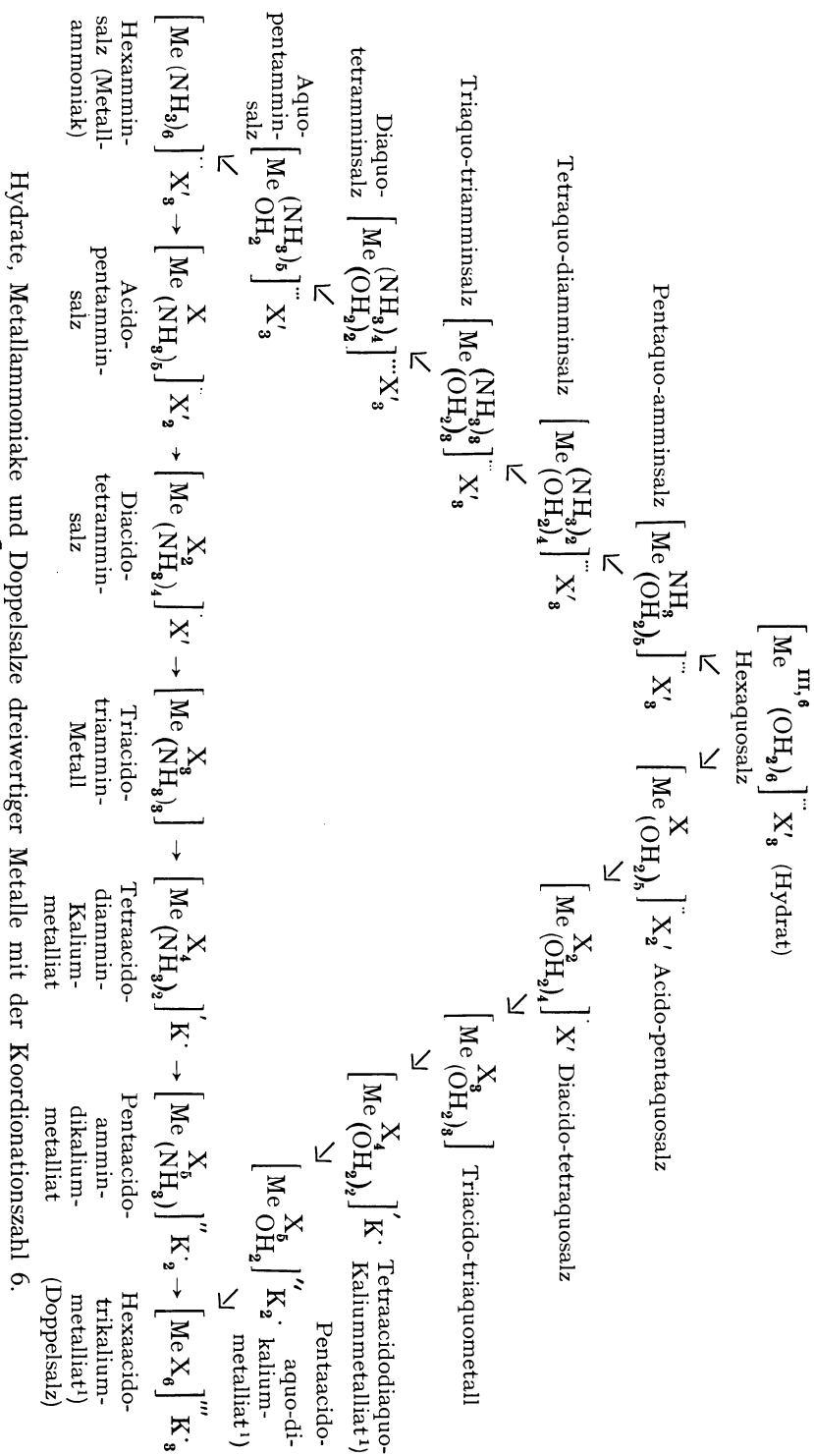


Diese koordinativ gesättigte Anlagerungsverbindung vermag noch weitere drei Moleküle  $\text{NH}_3$  zu binden. Durch das Eintreten dieser 3  $\text{NH}_3$  Moleküle werden aber die Nitritgruppen ionisiert, sie werden aus der „inneren Sphäre“ hinausgedrängt, indem sich  $\text{NH}_3$  zwischen Zentralatom und Säurerest einlagert. Dieser Vorgang geht stufenweise vor sich, so daß bei der Einlagerung des 1.  $\text{NH}_3$  ein Nitritorest, beim 2.  $\text{NH}_3$  der zweite Nitritorest und beim 3.  $\text{NH}_3$  der dritte Nitritorest in die „äußere Sphäre“ gedrängt wird.

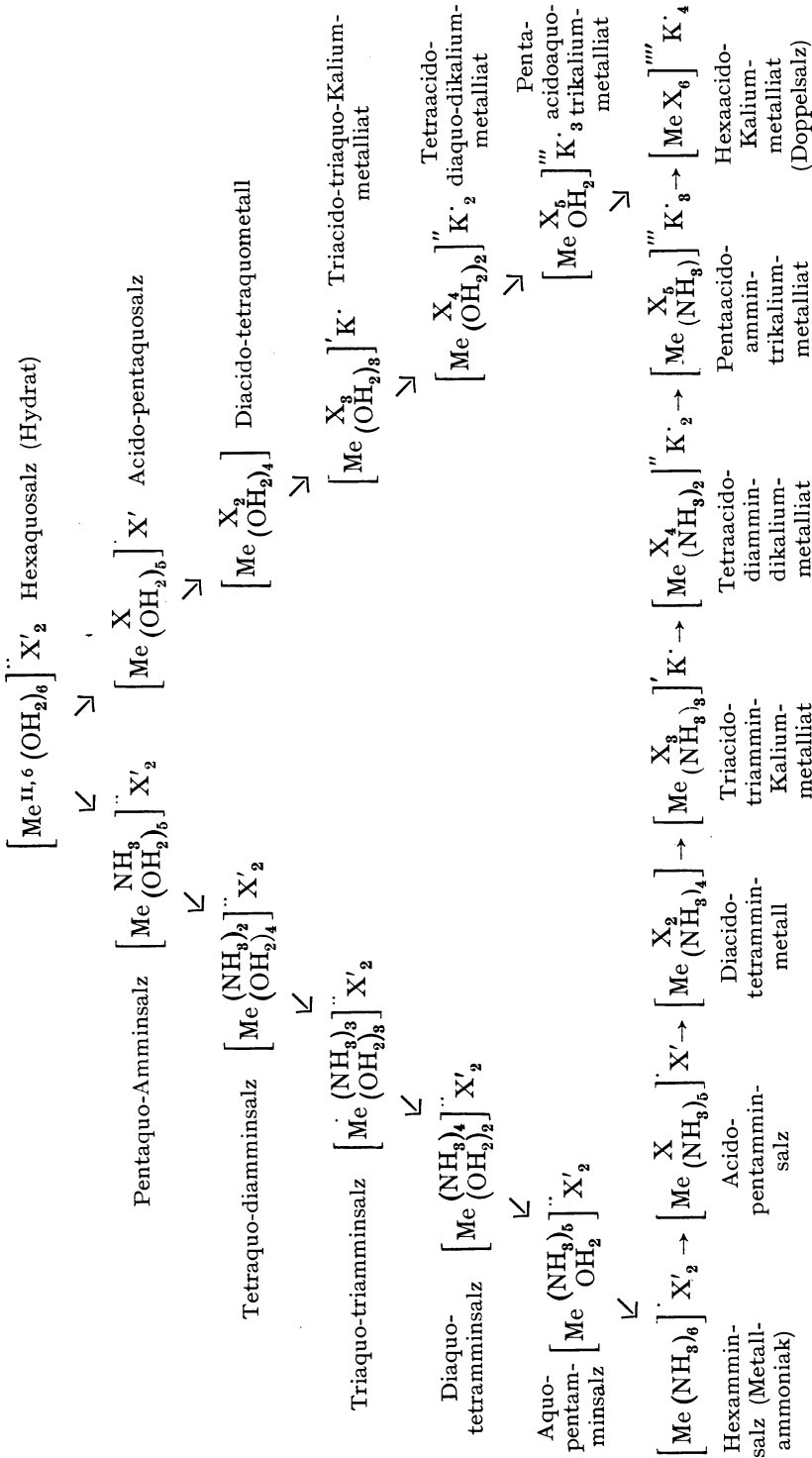


Bei Bildung einer Anlagerungsverbindung wird kein Säurerest in eine andere Art von Bindung überführt, d. h. „Anlagerungsverbindungen bilden sich ohne Funktionswechsel eines Säurerestes“. Bei Bildung einer Einlagerungsverbindung findet Funktionswechsel von Säureresten statt. Säurereste, die komplex gebunden waren, werden in eine äußere Sphäre gedrängt, d. h. ionisiert.

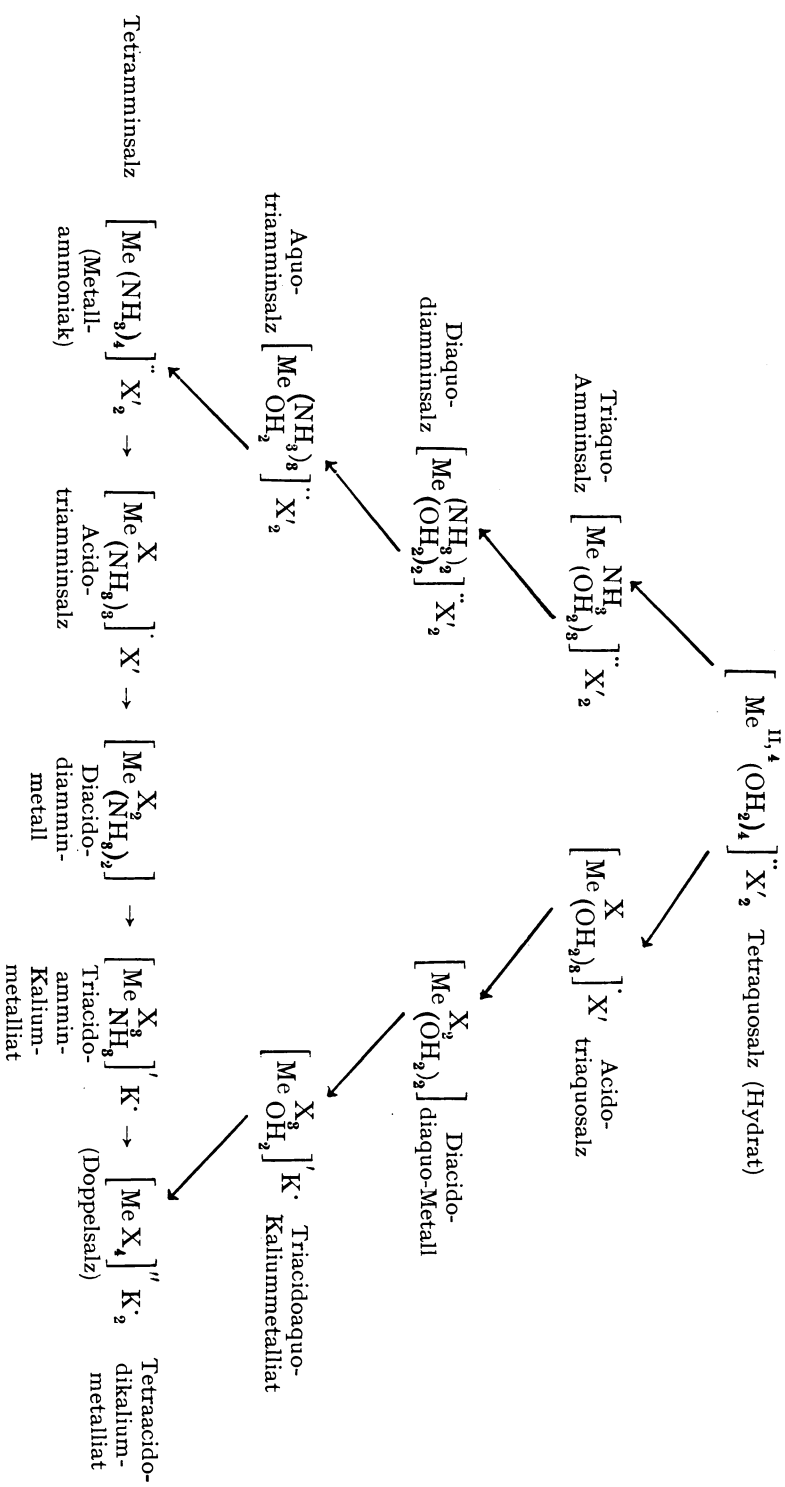
Wie eingangs erwähnt, hat Werner die drei großen Gruppen anorganischer Verbindungen: die Hydrate, Metallammoniake und Doppelsalze unter einheitlichen Gesichtspunkten betrachtet. Die folgenden Übersichtsbilder sollen



1) Die Bezeichnung Metallate (z. B. Chromiate, Kobaltate usw.) bedeutet, daß der anionische Komplex Bestandteil eines Alkalisalzes ist. Der Unterschied zwischen Chromat (Verbindung von sechswertigem Chrom) und Chromiat (Verbindung von dreiwertigem Chrom) ist dadurch deutlich.



Hydrate, Metallammoniak und Doppelsalze zweiwertiger Metalle mit der Koordinationszahl 6.



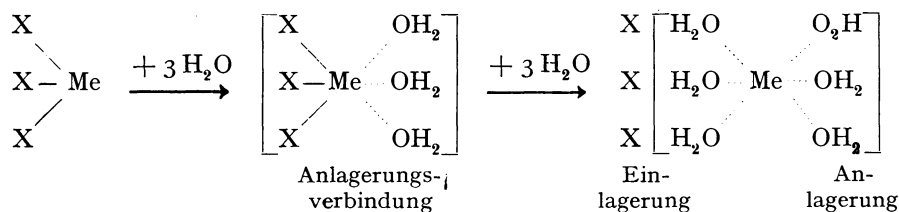
Hydrate, Metallammoniate und Doppelsalze zweierwertiger Metalle mit der Koordinationszahl 4.

die Beziehungen zwischen diesen drei Körperklassen im Sinne der Werner'schen Auffassung deutlich machen. Die schematischen Darstellungen betreffen die Verbindungen dreiwertiger Metalle mit der Koordinationszahl 6 ( $\text{Me}^{\text{III},6}$ ) und die Verbindungen zweiwertiger Metalle mit den Koordinationszahlen 6 und 4 ( $\text{Me}^{\text{II},6}$  und  $\text{Me}^{\text{II},4}$ ).

Wie die Zusammenstellungen zeigen, hängen die drei verschiedenen Arten von Molekülverbindungen (Hydrate, Metallammoniate und Doppelsalze) miteinander zusammen. Man kann aus dem Hydrat zum Metallammoniak und zum Doppelsalz gelangen und umgekehrt.

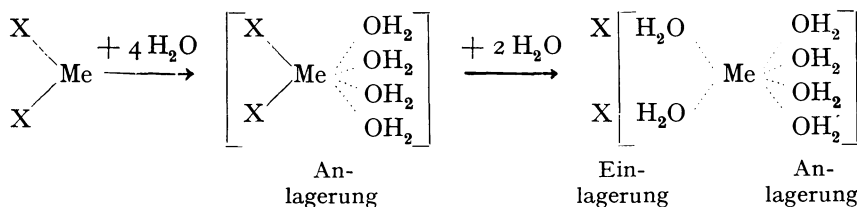
Bei der Umwandlung von Hydraten in Metallammoniate bleiben die Säurereste in ionogener Bindung; der Metallkomplex behält seine Ladung. Bei der Umwandlung von Hydraten in Doppelsalze ändern die Säurereste ihre Funktion. Die ursprünglich ionogen gebundenen Säurereste werden nach und nach komplex gebunden. Gleichzeitig verringert sich die Ladung des Komplexes; es entsteht allmählich ein ungeladener Komplex, und es entstehen schließlich — unter Mitwirkung eines für die weitere Umwandlung nötigen Alkalisalzes — negativ geladene Komplexe mit zunehmender Ladung.

Im Hydrat  $[\text{Me}^{\text{III},6}(\text{OH}_2)_6]\text{X}_3$  (s. S. 326) können drei  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle durch Anlagerung und drei  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle durch Einlagerung gedacht werden.



Im fertig gebildeten Hexaaquosalz verhalten sich die angelagerten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle genau so wie die eingelagerten. Analoges kann von den 6  $\text{NH}_3$  Molekülen in den Metallammoniaten gesagt werden.

Zum Unterschiede von den  $\text{Me}^{\text{III},6}$ -Verbindungen können beim Hydrat  $[\text{Me}^{\text{II},6}(\text{OH}_2)_6]\text{X}_2$  (s. S. 327) vier  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle durch Anlagerung und zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle durch Einlagerung aufgenommen gedacht werden.



Analoges gilt für die Metallammoniakverbindung. Die Bildung ungeladener Komplexe erfolgt schon bei Austritt von 2  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. 2  $\text{NH}_3$ , zum Unterschied

von der  $\text{Me}^{\text{III}}, 6$ -Reihe, wo der Austritt von 3  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. 3  $\text{NH}_3$  hierzu notwendig war. Das als Endergebnis dieser Entwicklungen entstehende Doppelsalz ist bei der  $\text{Me}^{\text{II}}, 6$ -Reihe durch einen vierwertigen anionischen Komplex  $[\text{Me X}_6]^{''''}$  von dem dreiwertigen Komplex  $[\text{Me X}_6]^{''''}$  der  $\text{Me}^{\text{III}}, 6$ -Reihe unterschieden. Als bekannte Beispiele für diese beiden Verbindungstypen seien die Formeln des Ferrocyanokalis (Hexacyanato-tetrakalium-ferroat)  $[\text{Fe}^{\text{II}}, 6(\text{CN})_6]^{''''}\text{K}_4$  und des Ferricyanokalis (Hexacyanato-trikalium-ferriat)  $[\text{Fe}^{\text{III}}, 6(\text{CN})_6]^{''''}\text{K}_3$  angeführt.

Die S. 328 gegebene Übersicht über  $\text{Me}^{\text{II}}, 4$ -Verbindungen verlangt nach dem oben Gesagten keine weitere Erläuterung.

Von gerbereichem Interesse sind besonders die Verbindungstypen der  $\text{Me}^{\text{III}}, 6$ -Reihen, da sie für die Salze des Chroms ( $\text{Cr}^{\text{III}}, 6$ ) und Aluminiums ( $\text{Al}^{\text{III}}, 6$ ) gelten. Die gerberisch wirksamen Chromverbindungen gehören der Entwicklungsreihe  $[\text{Me}(\text{OH}_2)_6]^{''''}\text{X}'_3$  (Hydrate)  $\rightarrow$   $[\text{Me X}_6]^{''''}\text{K}_3$  (Doppelsalze) an. Von theoretischem Interesse sind auch die nicht gerbenden Chromverbindungen, und deshalb wird später auch von der Entwicklungsreihe  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{''''}\text{X}'_3$  (Metallammoniake)  $\rightarrow$   $[\text{Me X}_6]^{''''}\text{K}_3$  (Doppelsalze) gelegentlich die Rede sein.

Die bisher gegebene Übersicht umfaßt nur sogenannte einkernige Verbindungen. Von den gerberisch wichtigen mehrkernigen Chromverbindungen soll später gesprochen werden.

Zur allgemeinen Übersicht über komplexe Verbindungen sei noch hinzugefügt, daß es Elemente mit den Koordinationszahlen 1—8 gibt. Die folgende Zusammenstellung soll hierüber eine gedrängte Übersicht geben:

Verbindungen mit der Koordinationszahl 1 des Zentralatoms.

Beispiele:  $[\text{H}(\text{OH}_2)] \cdot \text{X}'$ , d. i. ein hydratisiertes Wasserstoffion, wie es heute allgemein in Säurelösungen angenommen wird.

$[\text{H}(\text{NH}_3)] \cdot \text{X}'$  Ammoniumverbindung, aufgefaßt als Einlagerungsverbindung von  $\text{NH}_3$  in  $\text{HX}$ .

Ferner:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)] \cdot \text{X}'$ .

Verbindungen mit der Koordinationszahl 2.

Beispiele:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{X}'$ ;  $[\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{K}'$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{X}'$ ;  $[\text{CuBr}_2] \cdot \text{K}'$ .

Verbindungen mit der Koordinationszahl 3.

Beispiele:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3] \cdot \text{X}'$ ;  $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_3)] \cdot \text{X}'$ .

Verbindungen mit der Koordinationszahl 4.

Beispiele: Die zahlreichen Kohlenstoffverbindungen. Beim Kohlenstoff ist die Valenzzahl gleich der Koordinationszahl (= 4); deshalb liegen in der organischen Chemie die Verhältnisse einfacher. Hierauf und auf das abweichende Verhalten der anorganischen Verbindungen hingewiesen zu haben, ist ein großes Verdienst Werners.

Weitere Beispiele bieten die Verbindungen des zweiwertigen Platins und Kupfers; ferner die zahlreichen Anionen anorganischer Säuren, in denen das Zentralatom (S, P, Cl, Au) die K.Z. 4 aufweist, z. B.  $(\text{SO}_4)''\text{K}'_2$  Sulfate;  $(\text{PO}_4)'''\text{K}'_3$  Phosphate;  $(\text{ClO}_4)'\text{K}'$  Perchlorate;  $(\text{AuCl}_4)'\text{K}'$  Tetrachloraurate.

Verbindungen mit der Koordinationszahl 6.

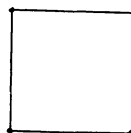
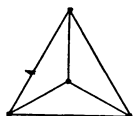
Beispiele: Die zahlreichen komplexen Salze des  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Dieser Verbindungstypus wird in den folgenden Kapiteln eingehend besprochen werden.

Verbindungen mit der Koordinationszahl 8.

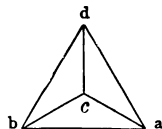
Beispiele:  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_8 \cdot \text{Cl}_2$  / Oktaquo-Calciumchlorid;  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8] \cdot \text{X}_2$  Oktammino-Calciumsalz.

Isomerieverhältnisse bei den Elementen mit verschiedener Koordinationszahl.

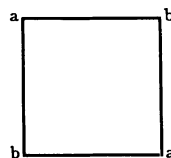
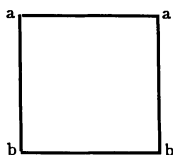
Eine regelmäßige Anordnung der Reste oder Atomgruppen um das Zentralatom ist bei zwei oder drei Resten eindeutig. Bei vier Resten ergeben sich zwei Möglichkeiten: Tetraedrische Anordnung (im Raum) oder Anordnung in einer Ebene.



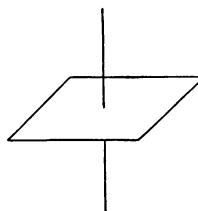
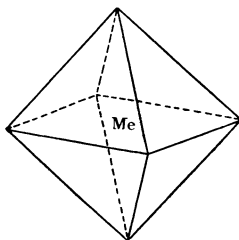
Im ersten Falle sind erst dann Isomerieerscheinungen zu erwarten, wenn alle vier Reste verschieden sind:



Im zweiten Fall sind bei zwei verschiedenen Resten schon zwei Isomere möglich:

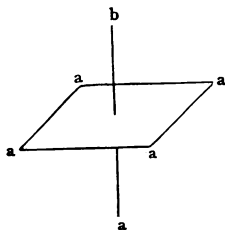


Uns interessieren vor allem die Isomeren der Metalle mit der Koordinationszahl 6. Bei gleichmäßiger Verteilung der Reste um das Zentralatom ergibt sich hier die oktaedrische Anordnung: Das Zentralatom steht in der Mitte, die Reste an den Ecken eines Oktaeders um das Zentralatom. An Stelle des Oktaeders ist eine abgekürzte Schreibweise üblich, wie aus der nebenstehenden Abbildung ersichtlich ist.

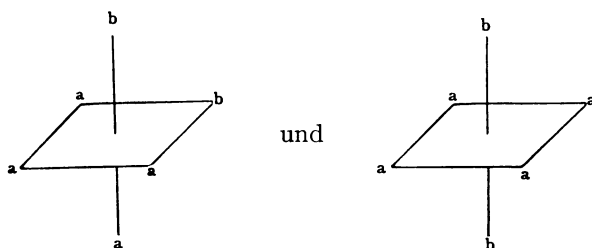


Die oktaedrische Anordnung ist durch röntgenographische Untersuchungen bewiesen worden; sie führt zu folgenden, mit den Tatsachen übereinstimmenden Isomerieforderungen:

Bei sechs gleichen Resten am Zentralatom ist keine Isomerie möglich; ebenso wenig bei fünf gleichen Resten, wenn sich also nur ein Rest (b) von den anderen (a) unterscheidet. Es ist dann ganz gleichgültig, wo der Rest b sitzt.

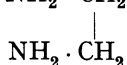
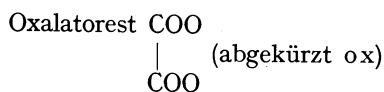


Anders ist es, wenn zwei Reste sich von den anderen unterscheiden (2 b und 4 a). Es ergeben sich zwei Möglichkeiten der Anordnung

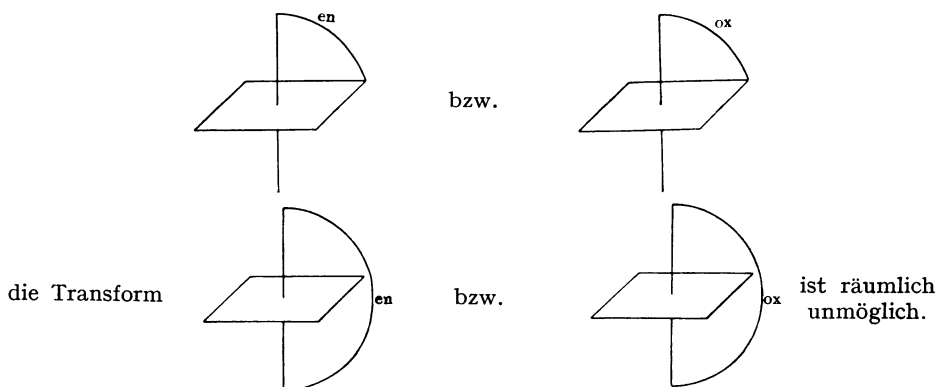


man nennt sie Cis- und Transform.

Es muß also jeder Komplex von obigem Typus  $\text{Me} \begin{smallmatrix} a_4 \\ b_2 \end{smallmatrix}$  in zwei Isomeren vorkommen. Dies ist in zahlreichen Fällen bewiesen worden. Die Konfigurationsbestimmung dieser beiden Isomeren gelingt, wenn man versucht, die beiden b-Reste durch einen Rest zu ersetzen, der zwei Koordinationsstellen zu besetzen vermag, z. B. durch Aethyldiamin  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2$



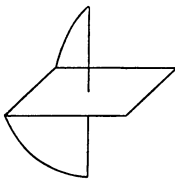
Dies gelingt nur bei der Cisform unter Bildung einer Verbindung vom Typus



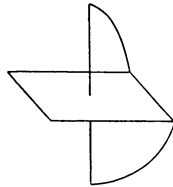


Tatsächlich läßt sich von den in zwei Isomeren vorkommenden Komplex-typen der Formel  $[\text{Me } a_4 b_2]$  nur die eine isomere Form (die Cisform) in eine Aethylendiamin- oder Oxalatoverbindung des gleichen Typus umwandeln, wie Werner und Pfeiffer in zahlreichen Fällen nachgewiesen haben.

Eine weitere Übereinstimmung der aus dem Oktaedermodell abgeleiteten Forderungen mit den experimentell erwiesenen Tatsachen ergibt sich bei jenen Verbindungen des Typus  $\text{Me } \begin{smallmatrix} a_4 \\ b_2 \end{smallmatrix}$ , bei denen die vier a-Reste durch zwei zweiwertige Reste (z. B.  $\text{en}_2$  oder  $\text{ox}_2$ ) vertreten sind. Von den beiden sich hierbei ergebenden Isomeren muß — dem Modell entsprechend — die Cisform in zwei spiegelbildlichen Isomeren vorkommen. Sie soll sich also in eine rechtsdrehende und in eine linksdrehende Form spalten lassen. Dies ist tatsächlich in mehreren Fällen, und zwar nur bei der Cisform experimentell bestätigt worden.



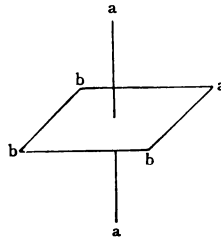
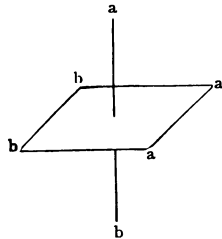
Cisform, spaltbar



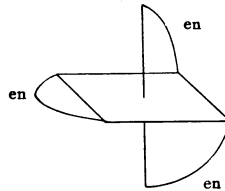
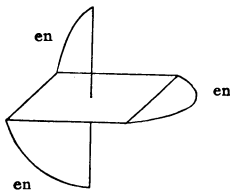
Transform, nicht spaltbar

Die Trennung der Isomeren gelang mittels Brucin- und Strychninsalzen. Die theoretischen Konsequenzen sind also durch den praktischen Versuch bestätigt.

Von den Komplexen vom Typ  $\text{Me } \begin{smallmatrix} a_3 \\ b_3 \end{smallmatrix}$  sind auch zwei Isomere möglich:

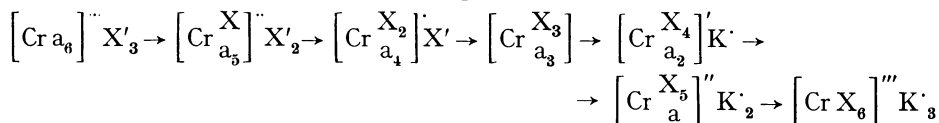


Schließlich gibt es noch einen Isomeriefall, der eigentlich in die Gruppe  $\text{Me } a_6$  gehört. Er tritt auf, wenn alle a durch Doppelreste ( $\text{ox}$ ,  $\text{en}$ , usw.) ersetzt sind; auch hier sind spiegelbildlich-isomere Formen möglich, die optisch aktiv sind, und auch hier hat das Experiment die Forderung der Theorie bestätigt.



## Systematik der gerberisch interessanten komplexen Chromsalze.

Im folgenden sollen vorerst die komplexen Chromsalze an Hand des Schemas:



übersichtlich zusammengetellt werden, ehe eine Einzelbesprechung der gerbereichemisch interessanten Chromverbindungen erfolgt.

I. Salze vom Typus  $[\text{Cr } a_6]''' \text{X}'_3$ .

a kann sein:  $\text{OH}_2$  (bzw.  $\text{O}_2\text{H}_4 = \text{Wasserdoppelmoleküle}$ );

ferner: Stickstoffhaltige Gruppen, wie  $\text{NH}_3$ , Aethylendiamin (en), Pyridin (Py) u. dgl.;

ferner:  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$  (Harnstoff) oder andere Reste, die durch Sauerstoff nebervalentig an das Zentralatom gebunden sind;

ferner: Hydroxyde  $\text{Me}(\text{OH})_n$  als Ein- und Anlagerungsverbindungen.

X ist ein Säurerest oder OH.

Allen diesen Verbindungen des Typus  $[\text{Cr } a_6]''' \text{X}'_3$  gemeinsam sind folgende Eigenschaften:

1. Sämtliche Säurereste sind ionisiert (z. B. im Falle von Cl oder  $\text{SO}_4$  in der Kälte direkt fällbar).
2. die Leitfähigkeit entspricht einem 4-ionigen Salz.

A. a =  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gruppe der Hexaquo-chromsalze:  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]''' \text{X}'_3$ , wobei X irgendeinen Säurerest z. B. Cl,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{so}_4 (= \frac{1}{2} \text{SO}_4)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{HCOO}$ , usw. bedeutet.

Früher wurden diese Hydrate der Chromsalze  $\text{CrX}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  geschrieben<sup>1)</sup>.

Die Lösungen aller Hexaquosalze mit ungefärbten Anionen sind wegen des Ions  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]'''$  violett. Von gerbereichemischem Interesse sind ferner folgende allgemeine Eigenschaften dieser Gruppe:

1. Alle Hexaquosalze sind kristalloid.
2. Die Hexaquosalze sind in wässrigen Lösungen hydrolysiert nach dem

Schema:  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]''' \text{X}'_3 \rightleftharpoons \left[ \text{Cr} \begin{array}{l} \text{OH} \\ (\text{OH}_2)_5 \end{array} \right]'' \text{X}'_2 + \cdot \text{HX}$ . Es bildet sich also eine „Hydroxoverbindung“ (s. u.) und freie Säure. Das Hydrolysegleichgewicht ist bei den Salzen der schwachen (z. B. organischen) Säuren weiter nach rechts verschoben als bei den Salzen der starken (mineralischen) Säuren.

3. Das Hexaquo-chromi-Ion hat keine Gerbwirkung. Wenn eine geringe Gerbwirkung des Hexaquosalzes vorhanden ist, dann ist dies auf Hydrolyse zurückzuführen; denn die sekundären Veränderungsprodukte der bei der Hydrolyse gebildeten Hydroxosalze (siehe später) sind gerberisch wirksam.

<sup>1)</sup> Viele Chromsalze haben mehr Wassermoleküle, als dieser Formel entspricht, z. B.  $\text{CrClSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$  (statt 12). Man muß annehmen, daß jene Wassermoleküle, die über den Bedarf des Hexaquokomplexes vorhanden sind, am Säurerest sitzen. Also:  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]''' \text{SO}_4 \text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  usw.

B. Gruppe der Hexamminsalze:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+++}\text{X}'_3$ .

Die Salze dieser Reihe sind gerberisch unwirksam. Sie sind, ebenso wie die Hexaquoosalze, 4-ionig (wie ihre Leitfähigkeit zeigt), und es sind alle Säurereste ionisiert, also im Falle von Cl oder  $\text{SO}_4$  kalt sofort fällbar. Ihre Lösungen reagieren — im Gegensatz zu den Hexaquoosalzen — neutral, da Hydrolyse nicht stattfindet.

Die Salze mit dem Ion  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$  sind gelb und heißen deshalb auch „Luteosalze“. Wird  $\text{NH}_3$  durch  $\text{OH}_2$  ersetzt, so geht die Farbe allmählich nach violett über:

Hexamminsalze	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+++}\text{X}'_3$	gelb
Aquopentamminsalze	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{+++}\text{X}'_3$	orange gelb
Diaquotetramminsalze	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{+++}\text{X}'_3$	orangerot
Triaquotriamminsalze	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]^{+++}\text{X}'_3$	blaßrot
Tetraquodiamminsalze	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_4]^{+++}\text{X}'_3$	violettrot
Pentaquoamminsalze	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)_5]^{+++}\text{X}'_3$	nicht bekannt
Hexaquoosalze	$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+++}\text{X}'_3$	blauviolett

Werden im Hexamminkomplex je 2  $\text{NH}_3$  durch ein Äthylendiamin (en) ersetzt (en besetzt zwei Koordinationsstellen des Chroms), so gelangt man zu der Reihe  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{+++}\text{X}'_3$ . Beispiel:  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{+++}\text{Cl}'_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz gerbt nicht, denn es enthält einen beständigen, wasserfreien, zur Hydrolyse unfähigen, einkernigen Komplex<sup>1)</sup>.

C. Gruppe komplexer Chromsalze mit Nebervalenzbindung zwischen Chrom und Sauerstoff.

In diese Gruppe können auch die bereits besprochenen Hexaquoochromsalze eingereiht werden. Ersetzt man im Hexaquoochromkomplex die sechs Aquogruppen durch sechs Harnstoffmoleküle, so erhält man Hexaharnstoffchromsalze der Formel

$[\text{Cr}(\text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array})_6]^{+++}\text{X}'_3$ . Der Umstand, daß Harnstoff nur eine Koordinations-

stelle des Chroms besetzt, beweist, daß die Nebervalenzbindung zwischen Chrom und Sauerstoff, und nicht zwischen Chrom und Stickstoff, besteht. Im letzteren

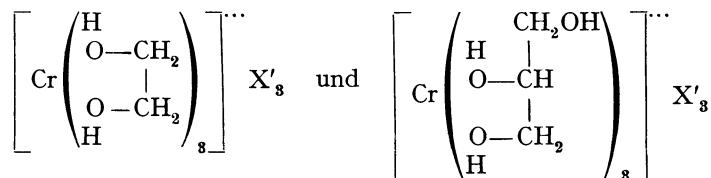
Falle hätte man die Formel  $[\text{Cr}(\text{N} \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \diagdown \text{CO} \\ \diagup \text{H}_2 \end{array})_3]^{+++}\text{X}'_3$  zu erwarten. Von den

Hexaharnstoffchromsalzen ist das Chlorid  $[\text{Cr}(\text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array})_6]^{+++}\text{Cl}'_3$  genauer

<sup>1)</sup> Wie später noch eingehender besprochen wird, dürfen einkernige Chromkomplexe, um Gerbwirkung auszuüben, nicht völlig beständig sein. Damit hängen die steten Veränderungen zusammen, welche Chromgerbbrühen beim Altern, bei Temperaturänderungen, Salzzusätzen, Verdünnung usw. erleiden und welche in der Praxis der Chromgerbung eine so wichtige Rolle spielen.

bekannt<sup>1)</sup>; es gibt eine neutrale, also nicht hydrolysierende, beständige Lösung und zeigt keine Gerbwirkung<sup>2)</sup>.

Andere zu dieser Gruppe gehörende Chromverbindungen sind die Chrom-Glykol- und Chrom-Glyzerinverbindungen<sup>3)</sup> der Formeln



Diese Verbindungen sind ohne gerberisches Interesse.

Zu dieser Gruppe gehört ferner noch jener Typus basischer Chromsalze, der sich aus Hexaquochromverbindungen dadurch ableitet, daß an Stelle der Aquogruppen Hydroxochromkomplexe eingelagert werden.

Beispiel: Einlagerung von  $\left[ \text{Cr} \begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{en}_2 \end{pmatrix} \right]^+$  in Chromchlorid unter Bildung von Hexoltrientetrachromhexachlorid  $\left[ \text{Cr} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ | \\ \text{O} \\ \text{H} \end{pmatrix} \text{Cr en}_2 \right]_3^{\dots\dots\dots} \text{Cl}'_6$

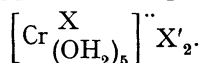
Dieses Salz hat eine geringe, aber für praktische Zwecke ungenügende Gerbwirkung<sup>4)</sup>.

## II. Salze vom Typus $\left[ \text{Cr} \begin{pmatrix} \text{X} \\ \text{a}_5 \end{pmatrix} \right]^{\dots\dots\dots} \text{X}'_2$ .

Diese Salze haben nur zwei ionisierte Säurereste (z. B. zwei mit  $\text{AgNO}_3$  kalt fällbare Chloridreste) und einen komplex gebundenen Säurerest. Die Leitfähigkeit entspricht einem 3-ionigen Salz.

A.  $\text{a}=\text{H}_2\text{O}$ .

Gruppe der Azidopentaquochromisalze.



Beispiele:  $\left[ \text{Cr} \begin{pmatrix} \text{Cl} \\ (\text{OH}_2)_5 \end{pmatrix} \right]^{\dots\dots\dots} \text{Cl}'_2$  Chloropentaquochromichlorid; auch „hellgrünes Chromchlorid“ genannt. Es wurde zuerst von N. Bjerrum hergestellt und untersucht. Das Kation ist hellgrün gefärbt und zweiwertig. Das Salz ist schwächer hydrolysiert als das Hexaquoosalz; es gerbt etwas, aber auch nur infolge der hydrolytisch gebildeten Umwandlungsprodukte.

$\left[ \text{Cr} \begin{pmatrix} \text{Cl} \\ (\text{OH}_2)_5 \end{pmatrix} \right]^{\dots\dots\dots} \text{SO}_4''$  Chloropentaquochromisulfat. Hier kann man sehr deutlich

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Ber. **36**, 1926 (1903).

<sup>2)</sup> E. Stiasny und L. Gödel, Coll. 1908, 156. E. Stiasny und C. Lochmann, Coll. 1925, 190. E. Stiasny und L. Pakkala, Coll. 1931.

<sup>3)</sup> A. Grün und F. Bockisch, Ber. **41**, 3465 (1908); A. Grün und F. Boedecker, Ber. **43**, 1051 (1910).

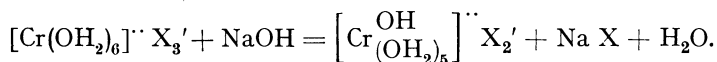
<sup>4)</sup> E. Stiasny und C. Lochmann, Coll. 1925, 190.

zwischen ionisiertem und komplexgebundenem Säurerest unterscheiden. Das  $\text{SO}_4$  ist in der Kälte sofort fällbar, das Cl nicht.

Zu diesem Salz existiert ein Isomeres:  $\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ (\text{OH}_2)_5 \end{smallmatrix} \right]^+ \text{Cl}^-$ . Hier ist das Cl ionisiert und das  $\text{SO}_4$  komplex gebunden. Auffallend ist bei diesem Salz, daß das  $\text{SO}_4$  nicht, wie üblich, zwei, sondern nur eine Koordinationsstelle besetzt.

In diese Gruppe gehören auch die Hydroxopentaquosalze:

$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{OH}_2)_5 \end{smallmatrix} \right]^+ \text{X}_2^-$  Hydroxopentaquochromisalz; gerberisch wichtig und gewöhnlich als  $\frac{1}{3}$  basisches Chromsalz bezeichnet. Die Herstellung geschieht durch Zusatz von 1 Mol Alkali zu 1 Mol Hexaquo-chromsalz:



Die Hydroxopentaquosalze konnten bisher nicht isoliert werden; sie erleiden sekundäre Veränderungen; dabei entstehen „Olverbindungen“, die gerberisch wichtig sind (s. später).

B.  $a = \text{NH}_3$ .

Gruppe der Azidopentamminchromsalze,  $\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right]^{2+} \text{X}_2^-$ .

Diese Verbindungen sind gerberisch weniger interessant.

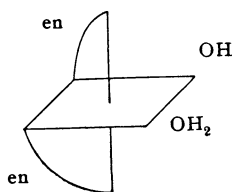
$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right]^{2+} \text{Cl}_2^-$  Chloro-pentammin-chromichlorid; gerbt wahrscheinlich nicht.

$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right]^{2+} \text{Cl}_2^-$  Chloro-aquo-tetrammin-chromichlorid; ist tiefrot; es reagiert in

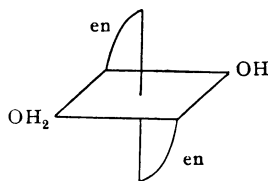
wäßriger Lösung neutral (trotz Vorhandenseins einer Aquogruppe) und gerbt nicht, da gerberisch wirksame, sekundäre Hydrolysenprodukte nicht entstehen.

$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CrOH}_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{S}_2\text{O}_6$  Hydroxo-aquo-dien-chromi-dithionat. Von diesem Salz

sind zwei Isomere bekannt:

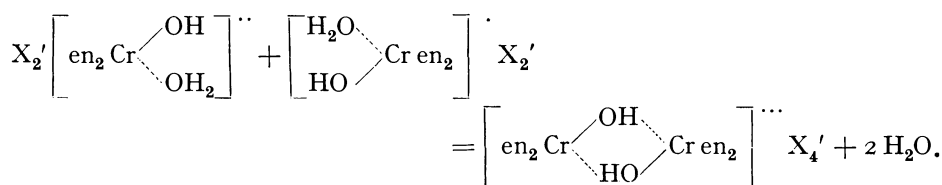


die Cisform  
(OH und  $\text{OH}_2$  benachbart)



die Transform  
(OH und  $\text{OH}_2$  gegenüber)

Diese beiden Formen verhalten sich ganz verschieden; die Cisform kann unter Wasseraustritt wie folgt reagieren, wobei  $\text{X}_2$  einen Dithionatrest bedeutet.



Dieser Vorgang geht beim Erhitzen oder Stehenlassen vor sich. Es entsteht dabei eine zweikernige Verbindung. An Stelle des nebenvaleutig gebundenen Wassers wird die Hydroxogruppe des anderen Moleküls gebunden. Die durch Vorgänge dieser Art entstehenden mehrkernigen Verbindungen sind gerberisch wichtig. Den obigen Vorgang nennt man „Verolung“ und die dabei entstehenden Verbindungen „Olverbindungen“. Diese enthalten also Hydroxogruppen, die einerseits mit einer Hauptvalenz an Cr und andererseits mit einer Nebenvaleuz an ein zweites Cr gebunden sind. Eine derartig gebundene Hydroxylgruppe verhält sich anders als eine gewöhnliche Hydroxogruppe. Während letztere sofort mit Säuren reagiert, zeigt die verolte Hydroxogruppe gegen Säuren erhebliche Beständigkeit. Die nach

obiger Gleichung gebildete Verbindung  $\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{en}_2 \text{Cr} \quad \text{HO} \quad \text{Cr en}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO} \end{array} \right]^{....} (\text{S}_2\text{O}_6)_2''$  heißt

Tetra-en-diol-dichrom-dithionat. Nur die Cisform von  $\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cr OH}_2 \\ \text{en}_2 \end{array} \right]^{..} \text{S}_2\text{O}_6''$  kann

diese Olverbindung bilden; bei der Transform ist eine Verolung aus räumlichen Gründen nicht möglich.

### III. Salze vom Typus $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} X_2 \\ a_4 \end{array} \right] X'$ .

Diese Salze haben nur einen ionisierten Säurerest z. B. einen mit  $\text{AgNO}_3$  kalt sofort fällbaren Chloridrest. Die Leitfähigkeit entspricht einem 2-ionigen Salz.

A. a=Wasser.

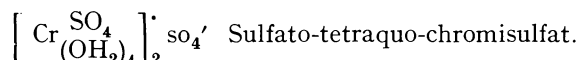
Beispiele:  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right] \text{Cl}'$  Dichloro-tetraquo-chromichlorid; bekannt als „dunkelgrünes Chromchlorid“.

$\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right] \text{so}_4'$ ; dieses Salz ist als solches nicht bekannt, wohl aber als Bestandteil von Alaunen. Es vermag in Alaunen das 1-wertige Metall zu ersetzen.

Die übliche Formel für Alaune ist:  $\text{Me}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 + \text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ .

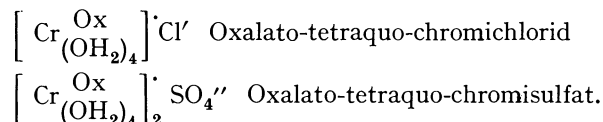
Nach Werner schreibt man:  $\left[ \text{Me}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6 \right] \begin{array}{c} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{array} \text{Me}^{\text{I}} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Als einwertiges Metall kann K, Na,  $\text{NH}_4$  usw., aber auch ein Komplex wie der obige  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right]$  auftreten. Eine derartige Verbindung ist die folgende:  $\left[ \text{Cr}(\text{OH}_2)_6 \right] \begin{array}{c} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{array} \cdot \left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Es gibt auch einen Tonerde-Alaun von analoger Zusammensetzung:  $\left[ \text{Al}(\text{OH}_2)_6 \right] \begin{array}{c} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{array} \cdot \left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Weitere Beispiele für III A:



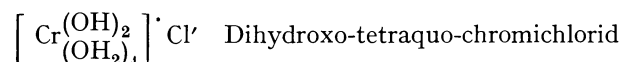
Diese Verbindung ist noch nicht im festen Zustand isoliert worden; in Lösung läßt sie sich aber nachweisen.

Ferner:

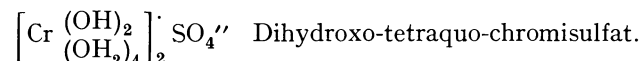


Beide Salze werden später besprochen.

Ferner:

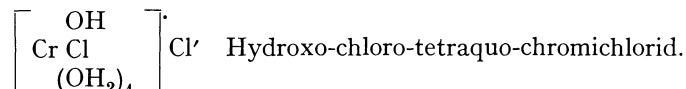


und



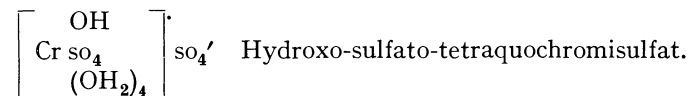
Letztere beiden Verbindungen sind gerberisch wichtig; sie werden  $\frac{2}{3}$  basisches Chromchlorid bzw. Chromsulfat genannt. (Das  $\frac{2}{3}$  basische Chromchlorid ist noch löslich; das  $\frac{2}{3}$  basische Sulfat ist unlöslich.)

Ferner:



Diese Verbindung ist unbeständig; Cl wird durch Wasser verdrängt unter Bildung der Hydroxo-pentaquoverbindung:  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ (\text{OH}_2)_5 \end{array} \right] \text{Cl}_2$  (s. S. 361).

Ferner:

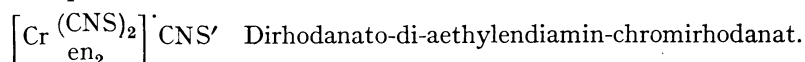


Diese Verbindung ist beständiger; der Sulfatoest wird nicht so leicht durch Wasser verdrängt; seine Haftfestigkeit im Komplex ist wesentlich größer als die des Cl.

Es wird noch wiederholt darauf hinzuweisen sein, daß die negativen Gruppen sich nach steigender Haftfestigkeit folgendermaßen anordnen lassen:  $\text{NO}_3 < \text{Cl} < \text{SO}_4 < \text{Ac}^1 < \text{Fo}^1 < \text{Ox} < \text{OH}$ .  $\text{NO}_3$  ist niemals, Ox stets komplex gebunden; die mittelständigen Glieder der Reihe können komplex oder ionogen gebunden sein.

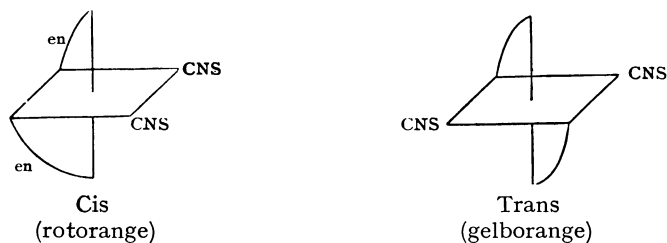
B. a = Ammoniak oder ähnliche Gruppen.

Beispiele:



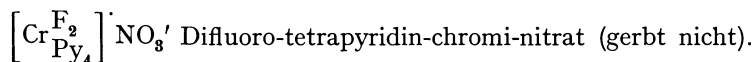
<sup>1)</sup> Ac = Azetatoest; Fo = Formiatoest.

Hier ist cis-trans-Isomerie möglich:



Aus der Cisform kann durch Einwirkung von Chlor die entsprechende Dichloro-dienverbindung erhalten werden; die Verbindung ist violett; die entsprechende Verbindung der Transform ist graugrün. Das Cis-Dichloro-dienchromichlorid  $\left[ \text{Cr}_{\text{en}_2}^{\text{Cl}_2} \right] \text{Cl}'$  gibt eine neutral reagierende, gerberisch unwirksame Lösung.

Ferner:

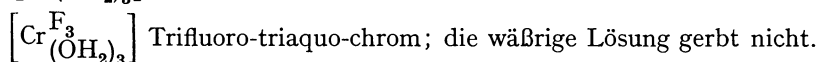
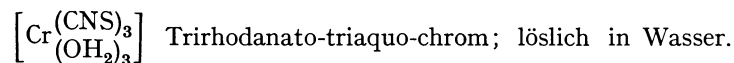


#### IV. Salze vom Typus $\left[ \text{Cr}_{\text{a}_3}^{\text{X}_3} \right]$ .

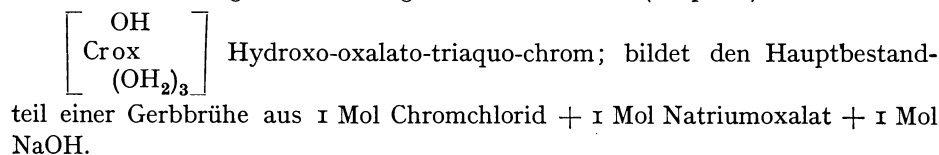
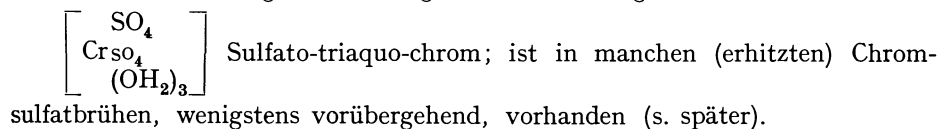
Die wäßrigen Lösungen dieser Salze besitzen keine nennenswerte Leitfähigkeit und keine ionisierten Säurereste. Viele Verbindungen dieser Gruppe sind in Wasser unlöslich.

A. a = Wasser:

Beispiele:

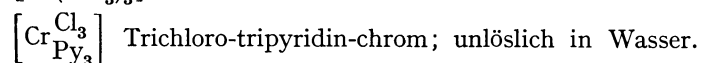
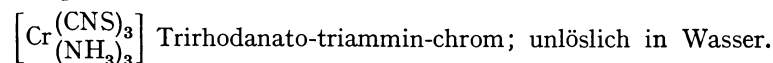


Gerberisch wichtig sind die folgenden Verbindungen:

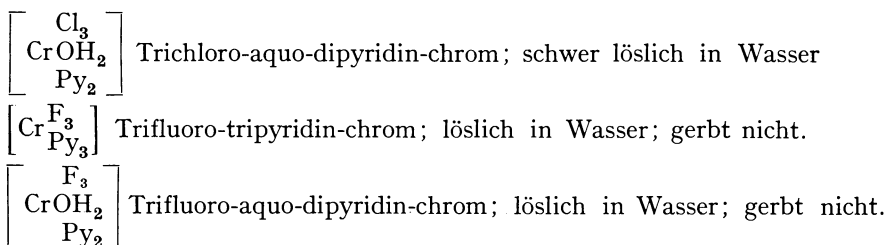


B. a =  $\text{NH}_3$ , Pyridin usw.

Beispiele:





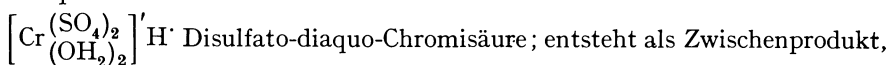


V. Salze vom Typus  $\left[ \text{Cr}_{a_2}^{\text{X}_4} \right]' \text{K}$  (K = Alkalimetall).

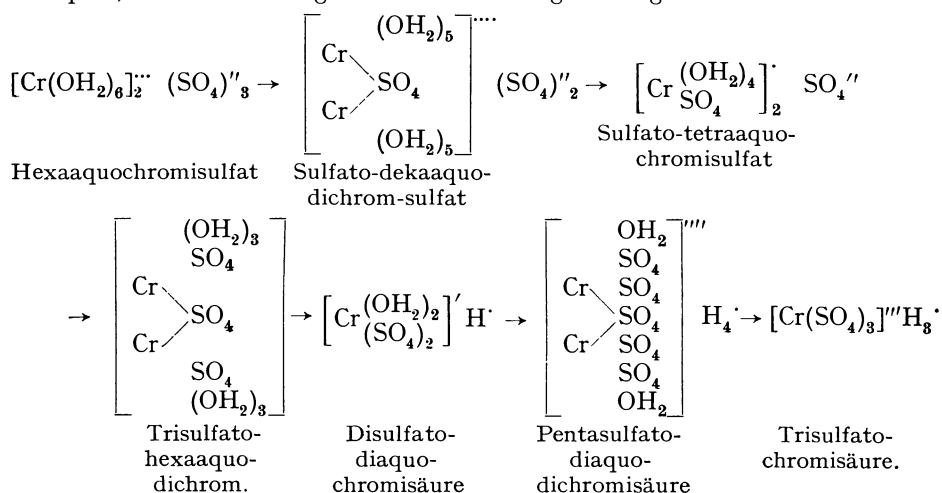
Der Unterschied dieser Gruppe von den vorhergehenden liegt darin, daß sich das Cr hier in einem anionischen Komplex befindet. Das Chrom ist maskiert und sämtliche Säurereste sind komplex gebunden. Man erhält also mit Alkalien und Ammoniak in mäßiger Konzentration in der Kälte keinen Niederschlag, sofern der Komplex genügend beständig ist (beim Erhitzen mit starken Alkalien wird der Komplex zerstört). Ebenso wenig läßt sich der Säurerest (X) ausfällen. Die Leitfähigkeit entspricht der 2-ioniger Salze.

A. a = Wasser.

Beispiele:



wenn man Chromsulfat, besonders bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure, erhitzt. Die Schwefelsäure hat den Zweck, Hydrolyse zu vermeiden. Dabei treten allmählich die ursprünglich ionogen gebundenen Sulfatreste in den Komplex, wie aus der folgenden Formulierung hervorgeht.



Dieser ganze Übergang vom Hexaquo-chromisulfat bis zur Trisulfatochromisäure vollzieht sich — neben hydrolytischen Vorgängen — immer, wenn man konzentrierte Chromisulfatlösungen kocht; die Zwischenglieder sind allerdings nicht isoliert worden, ihre Bildung darf aber angenommen werden.

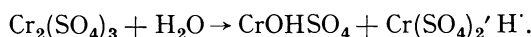
Läßt man die gekochte Lösung nach Verdünnung längere Zeit stehen, so vollzieht sich der ganze Vorgang rückwärts. Wasser drängt das  $\text{SO}_4$  wieder all-

mählich aus dem Komplex. Diese beiden Vorgänge: Eintritt von Sulfatresten in den Chromkomplex in heißen, konzentrierten Lösungen und Verdrängung von Sulfatresten aus dem Chromkomplex (durch Aquogruppen) in kalten, verdünnten Lösungen sind typisch für das Verhalten des Chromsulfats. Ebenso lassen sich durch Eindampfen von Chromsulfat mit Kaliumsulfat (oder durch Eindampfen von Chromalaunlösung) Chromkomplexe herstellen, die sowohl gegen Ammoniak wie gegen Salzsäure + Bariumchlorid vollständig maskiert sind, und erst nach mehrstündigem Stehen der Lösungen eine Baryumsulfatfällung geben (die Fällbarkeit durch Ammoniak tritt noch viel später auf). Durch Abkühlen der warm bereiteten Lösung eines solchen Abdampfrückstandes kann das Kaliumsalz einer verolten Hydroxo-

disulfato-chromisäure  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ (\text{SO}_4)_2 \\ (\text{OH}_2) \end{array} \right]'' \text{K}_2'$  kristallisiert erhalten werden<sup>1)</sup>.

Die in festem Zustande in Handel kommenden Chromsulfate und Chromsulfat-Gerbeextrakte enthalten durchweg solche anionische, gegen Ammoniak und Bariumchlorid maskierte Sulfatochromkomplexe<sup>1)</sup>.

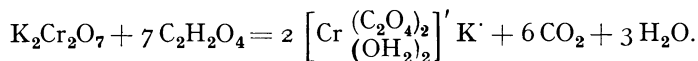
In manchen Büchern findet sich noch die Auffassung, daß sich die Disulfatochromisäure bei der Hydrolyse von kalt gelöstem Chromsulfat bildet nach der Gleichung:



Dies ist nicht der Fall, sondern es bildet sich hierbei — wie Richards und Bonnett<sup>2)</sup> gezeigt haben — freie Schwefelsäure neben basischem Chromsulfat nach der Gleichung:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CrOHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . —

Ein weiteres Beispiel für den Typus  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{X}_4 \\ \text{a}_2 \end{array} \right]' \text{K}'$  ist das Dioxalato-diaquo-kaliumchromiat  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Ox}_2 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array} \right]' \text{K}'$ .

Dieses Salz entsteht, wenn man Kaliumbichromat mit Oxalsäure reduziert<sup>3)</sup>:



Bei der Herstellung sind also 7 Mole Oxalsäure auf 1 Mol Bichromat erforderlich. 4 Mole Oxalsäure werden für die Komplexbildung benötigt und 3 Mole Oxalsäure zur Reduktion des 6-wertigen zum 3-wertigen Chrom. Diese Dioxalatochrombrühe kann zum Angerben (Schutz des Narbens) verwendet werden; sie liefert aber kein kochbeständiges Leder.

Von den zwei möglichen isomeren Formen, der Cis- und Transform, entsteht bei obiger Reaktion die Cisform.

B. a = NH<sub>3</sub>, Pyridin usw.

$\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{CNS})_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right]' \text{NH}_4'$  Tetrarhodanato-diammin-ammonium-chromiat, genannt

Reineckesalz; es wird hergestellt durch Eintragen von Ammoniumbichromat in

<sup>1)</sup> E. Stiasny und E. Gergely, Coll. 1931.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 29 (1904).

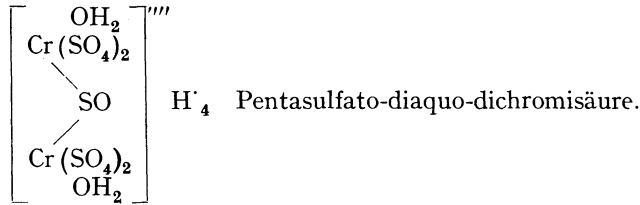
<sup>3)</sup> H. Croft, Phil. Mag. 21, 197 (1842).

geschmolzenes Ammonrhodanat und bildet das Ausgangsmaterial für viele komplexe Chromsalze. Gerbwirkung ist nicht vorhanden.

$\left[ \text{Cr} \begin{pmatrix} \text{CNS} \\ \text{Py}_2 \end{pmatrix}_4 \right]' \text{K}$  Tetrarhodanato-dipyridin-kaliumchromiat; Gerbwirkung ist nicht zu erwarten.

VI. Salze vom Typus  $\left[ \text{Cr} \begin{matrix} \text{X}_5 \\ \text{a} \end{matrix} \right]'' \text{K}_2$

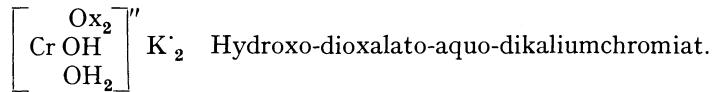
Hierher gehört das oben angeführte, nicht isolierte Zwischenprodukt beim Übergang von Hexaquochromsulfat in die Trisulfato-chromisäure.



Ferner das Kaliumsalz der Hydroxodisulfato-chromisäure  $\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]'' \text{K}_2$

das man in verolter Form aus der warm bereiteten Lösung des Trockenrückstandes von Chromalaun- + Kaliumsulfatlösung beim Abkühlen in deutlichen Kristallen erhält (siehe S. 475).

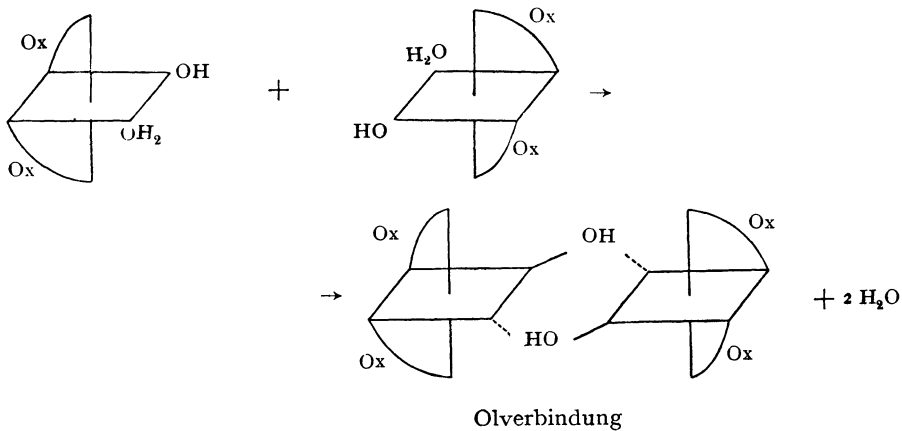
Weiteres Beispiel:



Diese Verbindung entsteht bei Einwirkung von 1 Mol KOH auf 1 Mol Dioxalato-diaquo-kaliumchromiat; sie kommt in Cis- und Transform vor.

Nur die Cisform vermag eine „Olverbindung“ zu geben; bei der Transform ist dies aus räumlichen Gründen nicht möglich.

Die Verolung erfolgt unter Austritt von 2 Molekülen Wasser und Zusammentritt von 2 Einzelmolekülen:



VII. Salze vom Typus  $[\text{CrX}_6]'''\text{K}'_3$ 

Sie sind alle gegen Alkalien relativ beständig, gegen Säuren aber wenig beständig. Im Gegensatz hierzu sind die Verbindungen vom Typ  $[\text{Cr a}_6]'''\text{X}'_3$  gegen Alkalien unbeständig, dagegen beständig gegen solche Säuren, die nicht komplexbildend wirken. Die Hexaacidochromiate haben kein Gerbvermögen.

Beispiele:  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]'''\text{K}'_3$ , Hexacyanato-Trikaliumchromiat, ein dem Ferricyankalium analog zusammengesetztes Doppelsalz.

$[\text{Cr}(\text{CNS})_6]'''\text{K}'_3$  Hexarhodanato-Trikaliumchromiat.

$[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]'''\text{H}_3$  Trisulfato-chromisäure (s. o.), bzw. deren Salze.

$[\text{CrOx}_3]'''\text{H}_3$  Trioxalato-chromisäure, bzw. deren Salze.

Alle diese Hexaacidochromkomplexe gerben nicht.

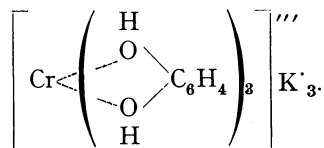
Gerberisch interessant sind aber:

$[\text{Cr}(\text{HCOO})_6]'''\text{Na}_3$  Hexaformiato-Trinatriumchromiat.

Diese Verbindung gerbt an sich nicht, wohl aber nach Zusatz von Alkali (Veränderung des Komplexes).

$[\text{Cr} \begin{matrix} \text{Ox}_2 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} ]''' \text{K}'_3$  Dihydroxo-dioxalato-Trikaliumchromiat; entsteht aus  $[\text{Cr} \begin{matrix} \text{Ox}_2 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{matrix} ]' \text{K}'$  mit 2 Mol KOH.

Zum Schluß seien noch Salze mit Brenzkatechin und anderen Phenolen erwähnt, die von Weinland hergestellt wurden; man darf annehmen, daß Verbindungen dieser Art sich bei Kombinationsgerbungen (pflanzliche Gerbung + Chromgerbung) auf der Faser bilden. Beispiel:

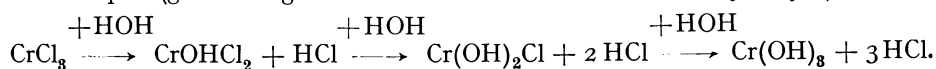


## Hydrolyse der Chromsalze.

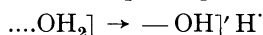
Das Verhalten wässriger Chromsalzlösungen ist in hohem Maße durch hydrolytische Vorgänge und daran sich anschließende sekundäre Veränderungen bestimmt. Für das Verständnis der Gerbwirkung von Chrombrühen sind deshalb diese hydrolytischen Vorgänge von besonderer Bedeutung. Zur Erklärung der Hydrolyse ist zwischen der Auffassung von Arrhenius und der von Werner und Pfeiffer zu unterscheiden.

Nach Arrhenius beruht die Hydrolyse von Salzen schwacher Basen, also auch von Chromsalzen, darauf, daß die Kationen des Salzes mit den Hydroxyionen des Wassers zu undissoziierten, bzw. wenig dissoziierten Verbindungen (Basen oder basischen Salzen) zusammentreten; die äquivalenten Mengen von Wasserstoffionen (des Wassers) bleiben frei und verursachen die für die Hydrolyse charakteristische saure Reaktion.

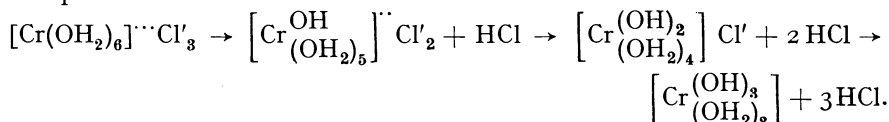
Beispiel (gleichzeitig für den stufenweisen Verlauf der Hydrolyse):



Werner und Pfeiffer fassen die Hydrolyse der komplexen Metallsalze als Wasserstoffabspaltung komplex gebundener Aquogruppen auf.



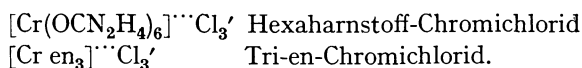
Beispiel:



Beide Auffassungen machen es verständlich, daß die Hydrolyse der Chromsalze stets mit Säurebildung verknüpft ist und daß die Hydrolyse durch Zusatz von Alkali begünstigt und durch Zusatz von Säure gehemmt wird.

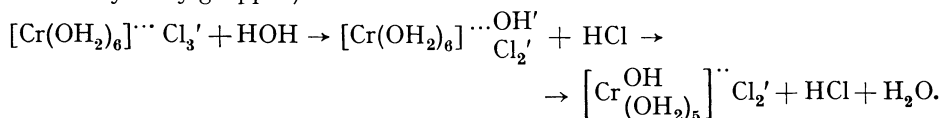
Die Auffassung von Werner-Pfeiffer macht es unmittelbar verständlich, warum Chromsalze, deren Chromkomplexe keine Aquogruppen enthalten, nicht hydrolysiert sind, also nicht sauer reagieren.

Beispiele für nicht hydrolysierende Chromsalze, deren Lösungen neutral reagieren:



Nach Arrhenius wäre diese Tatsache nicht so selbstverständlich; denn es ist nicht einzusehen, warum z. B. das Hexaharnstoffchromium weniger zur Bildung basischer Salze geeignet sein sollte, als das Hexaaquochromium.

Nach Arrhenius müßte man ferner annehmen, daß sich bei der Hydrolyse primär basische Chromsalze mit ionogen gebundenen Hydroxylgruppen bilden (solche Verbindungen sind nur ganz ausnahmsweise bekannt<sup>1)</sup>), und daß diese Salze sich spontan in Hydroxochromsalze (d. h. Chromsalze mit komplex gebundenen Hydroxylgruppen) umwandeln.



Für die Chemie der komplexen Metallverbindungen ist jedenfalls die Theorie von Werner-Pfeiffer vorzuziehen; sie wird im folgenden ausschließlich angewendet werden.

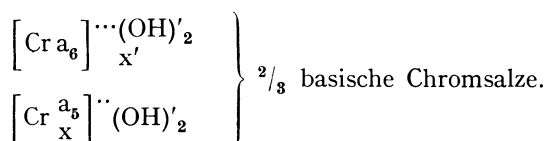
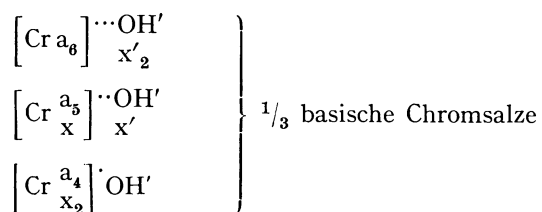
### Basische Chromsalze.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten basischer Chromsalze, die sich durch folgende Eigentümlichkeiten voneinander unterscheiden:

1. Die Hydroxylgruppen sind ionogen gebunden. Dieser Fall kommt praktisch nicht in Betracht<sup>1)</sup>. Von den folgenden Typen<sup>2)</sup> sind keine Beispiele bekannt:

<sup>1)</sup> Zu den seltenen Ausnahmen gehören die Hexaformiatotrichrombase  $[\text{Cr}_3(\text{HCOO})_6]^{3+} \text{OH}'$  (siehe S. 387) und das „basische Rhodosalz“  $[(\text{NH}_3)_3\text{Cr} - \text{OH}] \dots \text{Cr}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \text{OH}' \text{X}'_4$  (Werner-Pfeiffer, loc. cit. S. 273).

<sup>2)</sup> In diesen und den folgenden Formeln bedeutet a einen nullwertigen Rest z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , Pyridin usw.



Alle diese Salze existieren nicht, denn die Forderung, die sich aus der Formulierung ergibt, wäre, daß sie in Lösung alkalisch reagieren; tatsächlich reagieren die  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  basischen Salze jedoch durchweg sauer.

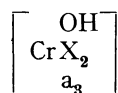
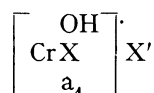
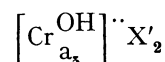
2. Die OH-Gruppe ist komplex gebunden. Man nennt solche Verbindungen Hydroxo-Chromverbindungen. Man hat weiter zu unterscheiden:

a) Das Chrom befindet sich in einem positiv geladenen oder in einem ungeladenen Komplex.

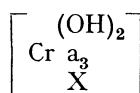
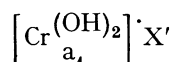
b) Das Chrom befindet sich in einem negativ geladenen Komplex.

Beispiele zu 2a:

$\frac{1}{3}$  basische Salze



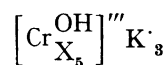
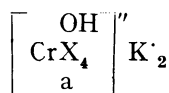
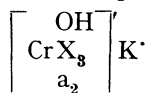
$\frac{2}{3}$  basische Salze



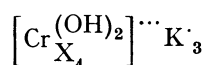
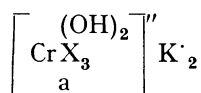
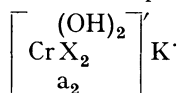
Gerberisch sind diese Verbindungen außerordentlich wichtig, weil aus ihnen spontan die gerbenden Olverbindungen entstehen.

Beispiele zu 2b:

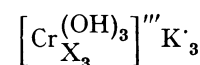
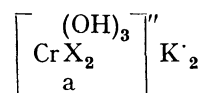
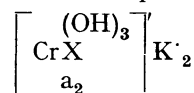
Monohydroxosalze mit  
anionischem  
Chromkomplex



Dihydroxosalze mit  
anionischem  
Chromkomplex



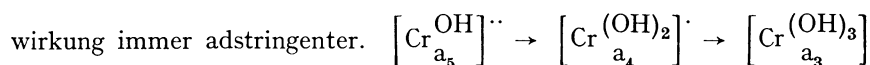
Trihydroxosalze mit  
anionischem  
Chromkomplex



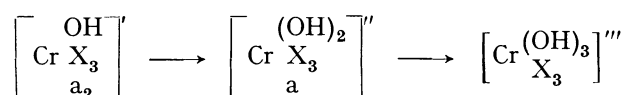
Man hat lange geglaubt, daß die negativen Komplexe überhaupt nicht gerben; es gibt aber eine ganze Reihe gerberisch wertvoller Chrombrühen mit anionischen Hydroxochromkomplexen.

Der Unterschied zwischen den Verbindungen der Typen 2a und 2b ist folgender:

Zu 2a: Bei den kationischen (positiv geladenen) Komplexen verringert Alkalizusatz die positive Ladung des Komplexes, verringert die Löslichkeit und nähert den Komplex dem Chromhydroxyd; die Verbindung wird bezüglich Gerbwirkung immer adstringenter.



Zu 2b: Bei den anionischen (negativ geladenen) Komplexen erhöht Alkalizusatz die negative Ladung und entfernt vom unlöslichen und ungeladenen Chromhydroxyd.



Die Lösung wird immer weniger adstringent; durch Erhöhung der Ladung wird die Ausflockung der Teilchen gehindert, sofern nicht der ganze Komplex durch das Alkali zerstört wird.

### 3. Die Olverbindungen.

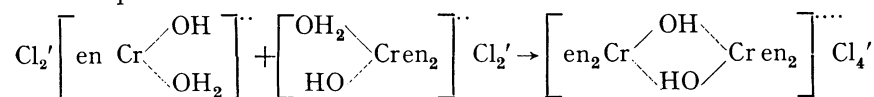
Olverbindungen sind durch Hydroxylgruppen gekennzeichnet, die einerseits mit Hauptvalenz an einem Cr-Atom und andererseits mit Nebenvalenz an einem zweiten Cr-Atom haften.

Monoolverbindungen: Typische Atomverknüpfung: Cr—OH --- Cr.

Beispiel:  $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}—\text{OH}---\text{Cr}(\text{NH}_3)_5] \text{X}_5$  Dekammin-ol-Dichromisalze.

Diolverbindungen: Typische Atomverknüpfung:  $\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{HO} \end{array} \text{Cr}$ .

Beispiel:

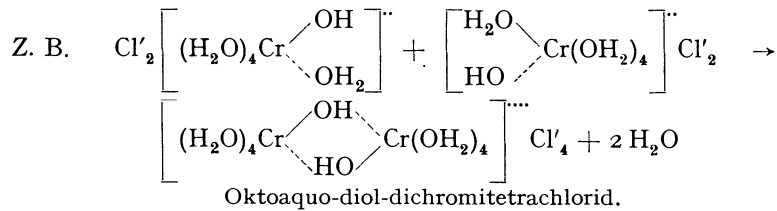


Tetraäthylendiamin-diol-dichromitetrachlorid

Diese Verbindung wurde von Pfeiffer in kristallisiertem Zustand erhalten<sup>1)</sup>.

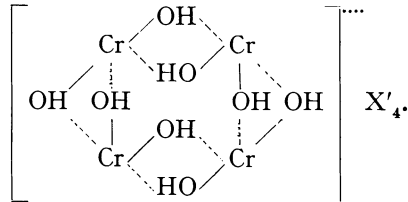
Ganz analog darf man sich Diolverbindungen vorstellen, bei denen statt Äthylendiamin Wasser im Komplex vorhanden ist. Solche Aquo-Olverbindungen können sich aus gewöhnlichen basischen Chromsalzen (Hydroxosalzen) bilden; sie sind gerberisch außerordentlich wichtig.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 338.



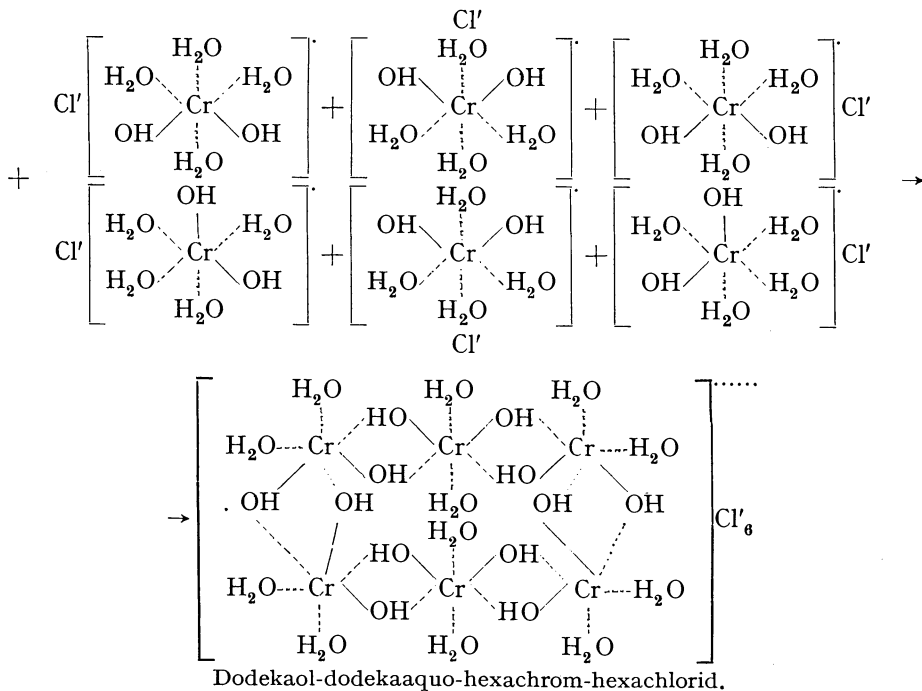
Diese Verbindung konnte zwar nicht isoliert werden, ist aber in gealterten oder erhitzten Lösungen von basischem Chromchlorid mit Sicherheit anzunehmen.

Polyolverbindungen: Beispiel für Atomverknüpfung:



In den Diolverbindungen liegen zweikernige Komplexe, in den Polyolverbindungen mehrkernige Komplexe vor.

Aus mäßig basischen Salzen entstehen Diolverbindungen, bei höher basischen Salzen geht die Verolung weiter. So z. B. entsteht aus  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right] \text{Cl}'$  durch Verolung eine sechskernige Dodekaolverbindung:

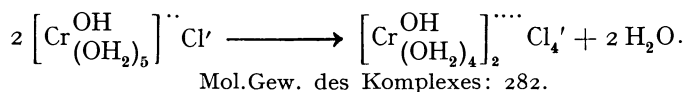


Diese stark verolte,  $\frac{2}{3}$  basische Verbindung ist semikolloid gelöst.

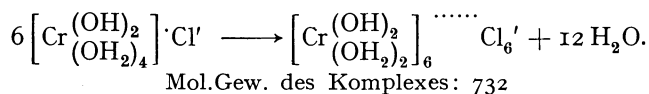


Mit wachsender Verolung parallel geht die Zunahme der Molekülgröße; die Lösung nähert sich allmählich dem kolloiden Zustand. Dies ist für die Gerbung sehr wesentlich, da für die Gerbwirkung eine mittlere Teilchengröße erforderlich ist: zu kleine Teilchen haben keine Gerbwirkung und zu große Teilchen vermögen nicht in die Haut einzudringen. Durch Verolung gelingt es, eine Chromlösung in den semikolloiden bzw. kolloiden Zustand überzuführen, wie N. Bjerrum<sup>1)</sup> bei basischen Chromchloriden gezeigt hat:

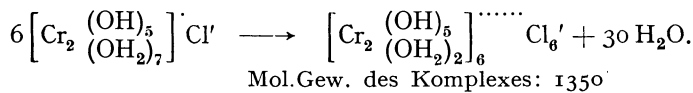
Aus 33,3% basischem Chromchlorid entsteht beim Stehenlassen oder beim Erhitzen eine Diolverbindung:



Aus 66,6% basischem Chromchlorid entsteht eine sechskernige Polyolverbindung:

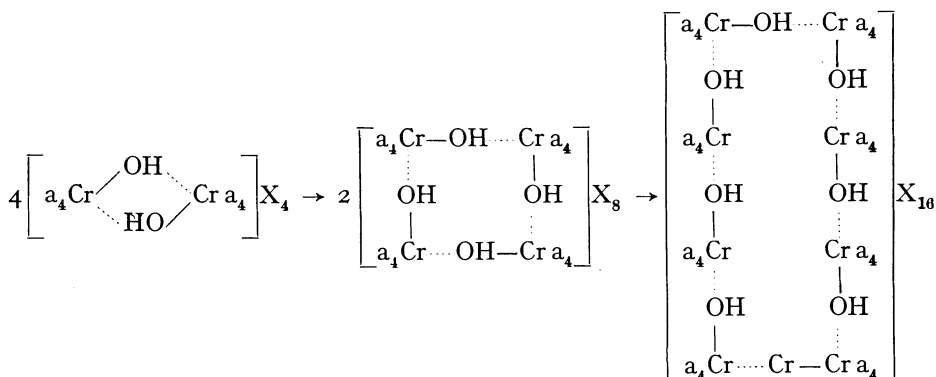


Aus 83,3% basischem Chromchlorid entstehen noch höher molekulare Polyolverbindungen:



Mit zunehmender Basizität des Chromsalzes steigt demnach der Grad der Verolung; das Molekulargewicht des Komplexes nimmt zu, die Lösung zeigt zunehmend die Eigenschaften kolloider Lösungen.

Die Molekülgröße eines basischen Chromsalzes ist aber durch den Basizitäts- und Verolungsgrad nicht bestimmt. Eine vollständig verolte basische Chromsalzlösung kann nämlich durch fortgesetztes Erhitzen eine Zunahme der Molekülgröße erfahren. Dies läßt sich vielleicht durch folgende Formulierung veranschaulichen:

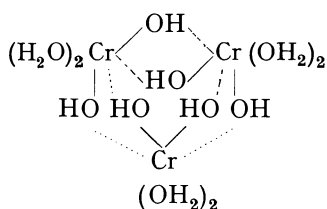


<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 336 und 581 (1907); **73**, 724 (1910); **110**, 656 (1924). Bjerrum gibt für die Olverbindungen keine Konstitutionsbilder; er nennt sie latent basische Verbindungen zum Unterschied von den Hydroxoverbindungen, die er offensichtlich basische Verbindungen nennt.

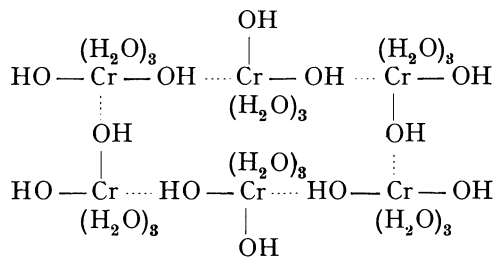
Verolung und Molekülvergrößerung gehen insofern parallel, als für beide die gleichen Bedingungen (Basizitätserhöhung, Altern, Erhitzen) maßgebend sind. Es ist aber doch wichtig, diese beiden Vorgänge auseinanderzuhalten. Bei der Verolung handelt es sich um einen Kondensationsvorgang, bei dem unter Wasser- austritt höher molekulare Gebilde entstehen. Bei dem anderen Vorgang handelt es sich um Molekülvergrößerung durch Polymerisation, wobei aus einfachen Ol- verbindungen höher molekulare Gebilde entstehen. Diese Unterscheidung zwischen Molekülvergrößerung durch Kondensation und Molekülvergrößerung durch Polymerisation entspricht der von K. H. Meyer und H. Mark<sup>1)</sup> für zahl- reiche Körperklassen angewendeten Betrachtungsweise, und bringt die mehr- kernigen basischen Chromsalze in Beziehung zu den verschiedenen Bildungsarten hochmolekularer organischer Stoffe<sup>2)</sup>.

Bei den mehrkernigen basischen Chromsalzen ist es wichtig, zwischen dem Verolungsgrad und der Molekülgröße zu unterscheiden. Unter Verolungs- grad ist der Anteil von Olgruppen an den gesamten komplex gebundenen Hy- droxylgruppen zu verstehen. Ein Komplex kann 100 %ig verolt und niedrig molekular sein, während ein anderer Komplex mäßig (z. B. 50 %ig) verolt und hoch molekular sein kann.

Beispiele:



66,6 % basisch  
100 % verolt  
dreikerniger Komplex;  
Mol. Gew. = 366

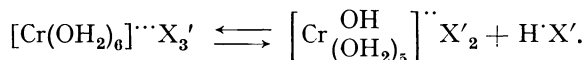


66,6 % basisch  
50 % verolt  
sechskerniger Komplex; Mol. Gew. = 846

Eine wichtige Begleiterscheinung jeder Verolung ist die Aziditätserhöhung. Dies gilt für alle bisher untersuchten basischen Salze, nämlich für Sulfate, Chloride, Oxalate und Formiate. Die Erklärung ist folgende:

Beim Auflösen eines Chromsalzes in Wasser tritt Hydrolyse ein; das Hydro- lysengleichgewicht stellt sich sofort ein:

Beispiel:



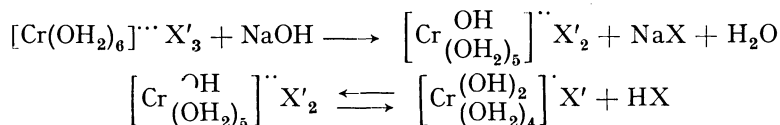
Das bei der Hydrolyse gebildete basische Salz verolt nunmehr allmählich, z. B. zu  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right]_2^{2+} \text{X}'_4$ . Dadurch wird das Hydrolysen- gleichgewicht gestört, und die Hydrolyse schreitet fort unter Bildung neuer freier Säure, welche die

<sup>1)</sup> K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, (Leipzig 1930), S. 63 ff.

<sup>2)</sup> Siehe besonders H. Staudinger, Ber. 59, 3019, (1926).

Aziditätserhöhung bedingt. Dieser Vorgang geht langsam beim Stehen, sehr viel schneller beim Erhitzen vor sich.

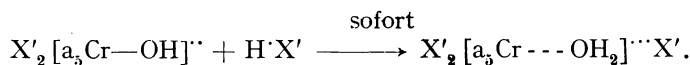
Auch die basischen Brühen werden beim Stehen saurer. Die aus Hexaquo-chromsalz mit 1 Mol NaOH gebildete Hydroxoverbindung ist auch hydrolysiert, wenn auch schwächer als das Hexaaquosalz.



Durch Verolung des basischen Hydrolysenproduktes tritt Störung des Gleichgewichtes ein unter Bildung freier Säure. Wenn man also ein Chromsalz basisch macht, so hat die Lösung eine bestimmte Azidität; diese nimmt aber beim Stehen der Lösung zu.

Unterschied zwischen unverolten und unverolten basischen Salzen.

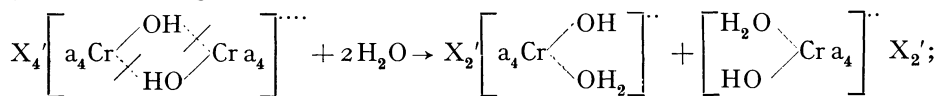
Die unverolten basischen Salze („Hydroxoverbindungen“) reagieren unmittelbar mit Säuren, z. B. Salzsäure. Die Hydroxogruppe ist säureempfindlich, sie reagiert sofort mit dem Wasserstoffion der Säure unter Bildung einer Aquogruppe, während der Säurerest ionogen gebunden wird:



Die verolten basischen Salze (Olverbindungen) sind gegen Säuren relativ beständig (die Säure wirkt nur langsam ein). Die OH-Gruppe ist nämlich dadurch, daß sie noch an ein zweites Chromatom nebervalentig gebunden ist, gegen Wasserstoffionen widerstandsfähiger geworden.

Gibt man zu verdünnter Salzsäure eine Olverbindung, so ändert sich die Azidität zunächst nicht. Wenn man aber die Säure längere Zeit einwirken läßt, oder wenn man erwärmt oder konzentriertere Säure anwendet, so wird der Komplex aufgespalten. Dieser Vorgang, den man Entolung nennt, vollzieht sich folgendermaßen:

Zunächst werden die Nebervalenzen der OH-Gruppen zum Chrom gelöst; das Chrom sättigt seine Koordinationszahl durch Wassermoleküle aus der umgebenden Flüssigkeit ab:

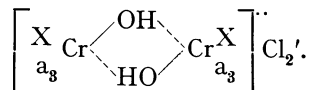


auf diese entolten basischen Salze kann nun die Säure nach dem oben angeführten Schema einwirken unter Bildung von  $2 \left[ \text{a}_4\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]^{3+} \text{X}'_3$ .

Die „Olbrücke“ ist nicht bei allen Olverbindungen gleich widerstandsfähig gegen Wasserstoffionen. Sie läßt sich, je nach Art der sonst noch im Komplex befindlichen Gruppen, mehr oder weniger leicht aufspalten. Ordnet man die Olverbindungen nach steigendem Widerstand gegen die Aufspaltung mit Säuren, so erhält man folgende Reihe:

Oxalato-Formiato-Sulfato-Chloro-Nitratverbindungen.

Es ist dies dieselbe Anordnung der Molekülreste, wie wir sie bei der Haftfestigkeit der Gruppen im Komplex kennen lernten.<sup>1)</sup> Es ergibt sich daraus die Folgerung, daß sich die Olbrücke um so leichter aufspalten läßt, je größer die Haftfestigkeit der anderen noch vorhandenen Reste ist:



Sitzt der Rest X mit nur geringem Valenzbetrag am Chrom, dann bleibt viel Nebenvalenzenergie des Chroms für die anderen Reste und also auch für die Olbindung übrig; sitzt umgekehrt X mit starkem Valenzbetrag am Chrom, so bleibt nur wenig Nebenvalenzenergie des Chroms für die anderen Reste übrig und die Olbrücken lassen sich leichter aufspalten.

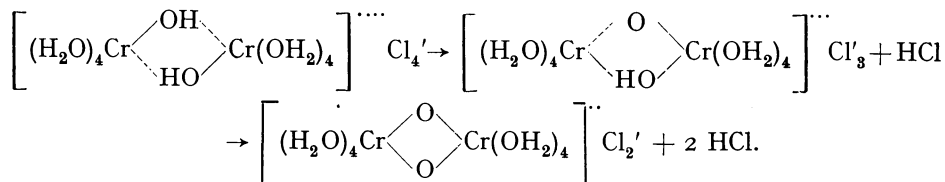
4. Basische Salze mit Sauerstoffbrücken oder  $\mu$ -Oxoverbindungen (nach Werner).

Es sind dies jene Salze, bei denen zwei Chromatome durch einen Sauerstoff hauptvalentig verbunden sind (Cr-O-Cr). Solche Verbindungen können sich aus

manchen Olverbindungen: z. B.  $\left[ (\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO} \end{array} \text{Cr}(\text{OH}_2)_4 \right] \dots \text{Cl}_4$  bilden, in-

dem ein H-Atom einer Olgruppe mit einem Säurerest unter Bildung von Säure austritt. Dieser Vorgang vollzieht sich stufenweise bei anhaltendem Erhitzen.

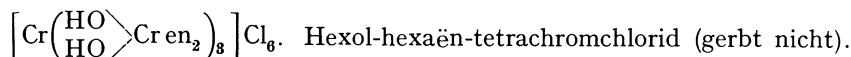
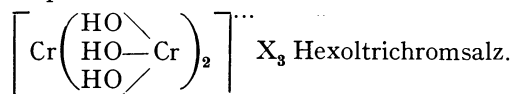
Beispiel:



Die Verbindungen mit Sauerstoffbrücken sind noch beständiger als die Olverbindungen; sie sind mit kalter verdünnter HCl überhaupt nicht aufspaltbar.

5. Basische Chromsalze mit Einlagerung von Hydroxoverbindungen im Kern.

Beispiele:



Solche Hexolsalze kommen gerbereitechnisch nicht in Betracht.

Anschließend an die Besprechung der verschiedenen Arten basischer Chromsalze sei noch eine ziemlich verbreitete Anschauung erwähnt, wonach es überhaupt keine definierten basischen Chromsalze gibt; was man als basische Chromsalze

<sup>1)</sup> Siehe S. 339.

anspricht, seien in Wahrheit kolloide Lösungen von Chromhydroxyd in normalen Chromsalzlösungen. Gegen diese Anschauung sprechen folgende Tatsachen:

Wohl definierte basische Salze des Chroms und anderer Metalle sind kristallisiert erhalten worden. Die bekannteste basische Chromverbindung ist das von Werner<sup>1)</sup> zuerst isolierte Dihydroxotetraquochromsulfat. Ein kristallisierendes basisches Chromsalz mit anionischem Chromkomplex ist das S. 343 erwähnte Hydroxodisulfato-Kaliumchromiat. Richards und Bonnett<sup>2)</sup> haben nach erschöpfender Behandlung einer Chromsulfatlösung mit Alkoholaethergemisch einen Rückstand erhalten, der die konstant bleibende Zusammensetzung  $\text{CrOHSO}_4$  aufwies. Auch auf mehrfache andere Weise haben Richards und Bonnett basische Chromsulfate bestimmter Zusammensetzung gewonnen.

Die verschiedenen basischen Chromsalze verlangen — wie in der obigen Zusammenstellung gezeigt wurde — verschiedene konstitutionelle Auffassung; sie alle in eine Kategorie von kolloiden Chromhydroxydlösungen zu bringen, bedeutet eine Nichtbeachtung und ein Unfruchtbarmachen der Forschung.

## 15. Kapitel.

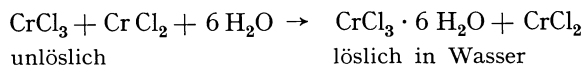
### Die Chromchloride.

Die Chromchloride sind nicht nur gerbereitechnisch, sondern auch deshalb von hohem Interesse, weil sich an ihnen am schönsten einige Eigenschaften zeigen lassen, die für die gerberisch wichtigsten Chromsalze gelten.

Es gibt eine ganze Reihe von Chromchloriden:

1.  $\text{CrCl}_3 + 0 \text{ H}_2\text{O}$  pfirsichblütenfarbig, in Wasser unlöslich.
2.  $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$  blaugrau, in Wasser und Alkohol löslich, in Azeton unlöslich.
3.  $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$  hellgrün, in Wasser, Alkohol und Azeton löslich.
4.  $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$  dunkelgrün, in Wasser, Alkohol und Azeton löslich.
5.  $\text{CrCl}_3 + 4 \text{ H}_2\text{O}$  dunkelgrün, „ „ „ „ „ „
6.  $\text{CrCl}_3 + 10 \text{ H}_2\text{O}$  dunkelgrün, „ „ „ „ „ „
7.  $\text{CrCl}_3 + n \text{ H}_2\text{O}$  (mehrere andere, z. T. noch wenig untersucht und gerberisch bisher ohne Interesse<sup>3)</sup>).

1.  $\text{CrCl}_3 + 0 \text{ H}_2\text{O}$ : ist in Wasser unlöslich, kommt also für die Gerbung nicht in Betracht. Herstellung: Kugeln aus Stärke und Chromoxyd werden gegläht und Chlor darüber geleitet; das Salz sublimiert und kann in Lösung gebracht werden, wenn man Chromochlorid ( $\text{CrCl}_2$ ) darauf einwirken läßt:



Diese Reaktion kann auch mit anderen Reduktionsmitteln durchgeführt werden, wobei sich zunächst Chromochlorid bildet, das dann nach obiger Gleichung reagiert.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 29 (1904).

<sup>3)</sup> Über Chromchloride mit anionischen Chromkomplexen siehe S. 368.

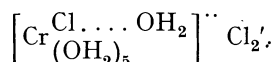
2.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Das „blaugraue Chromchlorid“ gibt über Schwefelsäure im Exsikkator kein Wasser ab; sämtliche Cl-Reste sind ionogen gebunden, d. h. kalt mit Silbernitrat fällbar. Die Leitfähigkeit ist die eines 4-ionigen Salzes. Hieraus folgerte Werner<sup>1)</sup> die Formel  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+++} \text{Cl}_3'$ , Hexaaquochromchlorid.

Das Ion  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{+++}$  ist violett; man nennt die Salze, die dieses Hexaaquochromion enthalten, auch Verbindungen der violetten Reihe; in obigem Falle haben wir also das Chromchlorid der violetten Reihe.

Herstellung: Am besten — nach Bjerrum<sup>2)</sup> — aus dem Hexaaquochromnitrat, in dessen konzentrierte, sehr kalte Lösung man gasförmige Salzsäure einleitet, bis das Hexaaquochromchlorid ausfällt. Das Hexaaquochromnitrat ist leicht aus Chromsäure, Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd herstellbar; die Bildung von Nitrat-Chromi-Komplexen ist nicht zu befürchten, da der Nitratrest nicht in den Komplex geht.

3.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Das „hellgrüne Chromchlorid“ ist zuerst von Bjerrum<sup>3)</sup> hergestellt und untersucht worden; es verliert über konzentrierter Schwefelsäure 1 Mol Wasser. Von den 3 Chloratomen sind 2 ionisiert (kalt fällbar); die Leitfähigkeit ist die eines 3-ionigen Salzes. Daraus ergibt sich die folgende Konstitution:  $[\text{Cr}_{\text{Cl}}(\text{OH}_2)_5]^{++} \text{Cl}_2' \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$  Chloropentaquochromchlorid.

Die Bindungsart des nicht komplex gebundenen Wassers ist noch ungeklärt; mit Werner kann man annehmen, daß es an dem komplex gebundenen Cl hängt:

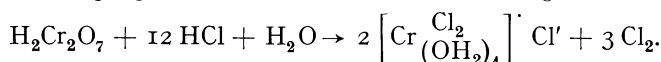


4.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Das von Werner und Gubser (loc. cit.) dargestellte und konstitutionell aufgeklärte „dunkelgrüne Chromchlorid“ verliert über Schwefelsäure 2  $\text{H}_2\text{O}$ ; nur 1 Cl ist kalt mit  $\text{AgNO}_3$  fällbar; die Leitfähigkeit ist die eines 2-ionigen Salzes. Folglich schreibt ihm Werner folgende Konstitution zu:



Nach Werner sind die beiden leicht abgebbaren Wassermoleküle an die komplex gebundenen Cl-Reste gebunden.  $\left[ \text{Cr}_{\text{Cl}_2} \begin{array}{c} \text{Cl} \dots \text{OH}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl} \dots \text{OH}_2 \end{array} \right]' \text{Cl}'$ .

Herstellung: Aus Chromsäure durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure. Der Reduktionsvorgang vollzieht sich nach der Gleichung



5. und 6. Die dunkelgrünen Chromchloride der Formeln  $\text{CrCl}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CrCl}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$  stellen nur verschiedene Hydratationsstufen des eben besprochenen Dichlorotetraquochromchlorids dar. Ersteres entsteht aus diesem durch Trocknen über Schwefelsäure (Abgabe von 2  $\text{H}_2\text{O}$ ), letzteres durch Verreiben mit Wasser.

<sup>1)</sup> Werner und Gubser, Ber. **34**, 1579 (1901).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 340 (1907).

<sup>3)</sup> Ber. **39**, 1597 (1906).

Werner nimmt in dem wasserreichen  $\text{CrCl}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$  Doppelaquoreste an, ent-

sprechend der Formel  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \dots \text{OH}_2 \\ \text{CrCl} \dots \text{OH}_2 \\ (\text{O}_2\text{H}_4)_4 \end{array} \right] \text{Cl}'$ .

In wäßriger Lösung sind die drei dunkelgrünen Chromchloride (4, 5 und 6) identisch; sie enthalten das Dichlorochromiion. Zum Unterschied vom Hexaquo-chromchlorid (violette Reihe) zählt man das Chloropentaquochromchlorid und die Dichlorochromchloride zur „grünen Reihe“.

Diese Unterscheidung der Chromsalze in solche der violetten und solche der grünen Reihe ist nicht zweckmäßig, da einerseits nicht alle Chromkomplexe mit direkt gebundenen Säureresten grün sind (vgl. die Chromsalze organischer Säuren), und da beim Erhitzen violetter Chromsalze grüne Lösungen entstehen, die z. T. oder — bei den Nitraten — ausschließlich die grüne Farbe Hydroxo- oder Olgruppen, nicht aber komplex gebundenen Säureresten verdanken. Es ist zu empfehlen, nicht von violetten Chromsalzen, sondern von Hexaquo-chromsalzen zu sprechen und die sogenannten grünen Chromsalze nach ihrer Konstitution zu benennen. Dadurch werden Unklarheiten und Mißverständnisse vermieden.

In einer wässrigen Chromchloridlösung stellt sich allmählich ein Gleichgewicht ein zwischen Hexaquo-, Chloropentaquo- und Dichlorotetraquo-Chromiionen. Dieses Gleichgewicht hängt von Temperatur und Konzentration in folgender Weise ab:

Verdünnung und Temperaturerniedrigung begünstigen die Bildung von Hexaquo-chromiionen. Erhöhung der Konzentration und der Temperatur begünstigen die Bildung der Dichlorotetraquo- bzw. Chloropentaquo-Chromiionen.

In kalter, verdünnter Lösung ist fast 100% Hexaquo-chromchlorid vorhanden; in heißer, konzentrierter Lösung ist fast 100% der Chlorochromverbindungen vorhanden.

Ist die Lösung kalt und konzentriert oder heiß und verdünnt, so liegen Gemische der genannten Chromchloride vor. Man gelangt zu demselben Endgleichgewicht, ob man von dem Hexaquo-chromchlorid oder von den Chlorochromchloriden ausgeht. Besonders deutlich ist der Farbenumschlag von Grün in Violett, wenn man eine verdünnte Lösung von Dichlorotetraquochromchlorid einige Zeit stehen läßt; durch gelindes Erwärmen läßt sich die Einstellung des Gleichgewichtes beschleunigen (man kühlt unmittelbar nach dem Erwärmen wieder ab).

Die folgende Tabelle von Bjerrum veranschaulicht den Einfluß von Temperatur und Verdünnung (siehe Tab. 6r).

Tabelle 6r.

Temperatur	Konzentration	Hexaquo-chromchlorid %	Chloropentaquo-chromchlorid %	Dichlorotetraquo-chromchlorid %
25° C	0,01 molare Lösung (0,27%)	99,75	0,25	0,0
Siedetemperatur (etwas über 100° C)	1 T. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 3,5 Teilen Wasser	46	54	0
	„ „ „ 1,33 „ „	26	52	22
	„ „ „ 1 „ „	20	57	23
	„ „ „ 0,75 „ „	10	52	38
	„ „ „ 0,5 „ „	2,4	47,2	50,4

## Hydrolyse der Chromchloride.

Die Chromchloridlösungen reagieren ausgesprochen sauer; Hexaquochromchlorid ist stärker hydrolysiert als Chloropentaquochromchlorid und dieses stärker als Dichlorotetraquochromchlorid. Dies zeigt sich aus den von Bjerrum zuerst ermittelten Hydrolysenkonstanten<sup>1)</sup>:

Hexaquochromchlorid:	$K_{25}^0 = 0,98 \cdot 10^{-4}$ 2)
Chloropentaquochromchlorid:	$K_{25}^0 = 8 \cdot 10^{-6}$
Dichlorotetraquochromchlorid:	$K_{25}^0 = 4 \cdot 10^{-6}$

Die im Chromkomplex der grünen Chromchloride vorhandenen negativen Chloridreste hemmen offenbar die für die Hydrolyse wesentliche Bildung negativer Hydroxogruppen im Chromkomplex. Jede Umwandlung des Dichlorochromkomplexes in den Chloro- bzw. Hexaquochromkomplex muß demnach mit einer Aziditätserhöhung verknüpft sein und umgekehrt.

## Neutralsalzwirkung.

Das Gleichgewicht zwischen violetterm und grünem Chromchlorid wird nicht allein von Temperatur und Konzentration bestimmt, sondern ist auch durch Neutralsalzzusätze beeinflussbar. Durch Zusatz von Chloriden (z. B. NaCl) zu einer Chromchloridlösung werden die grünen Formen begünstigt, da durch Erhöhen der Chloridionenkonzentration Chloridreste in den Komplex hineingedrängt werden. Dies läßt sich durch einen einfachen Versuch zeigen:

Wird eine Lösung von Hexaquochromchlorid mit Kochsalz versetzt, erwärmt und wieder abgekühlt, so entsteht eine grüne Lösung von Chlorochromkomplexen. Ein Parallelversuch ohne Kochsalzzusatz führt zu einer violetten Lösung von Hexaquochromchlorid.

Bei den Sulfaten ist der Einfluß von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusatz auf die komplex gebundenen  $\text{SO}_4$ -Mengen noch viel deutlicher (siehe später).

Verhalten der Hexaquochromchloridlösungen beim Altern und beim Erhitzen.

Wenn man eine Lösung von Hexaquochromchlorid längere Zeit stehen läßt und von Zeit zu Zeit Aziditätsmessungen vornimmt, so findet man, daß die Azidität in den ersten Tagen ziemlich unverändert bleibt und daß sie dann deutlich ansteigt. Dies zeigt sich aus den in Tab. 62 zusammengestellten Versuchsergebnissen.

Tabelle 62.  
Hexaquochromchlorid, 10 g Cr/l; kalt gelöst.

	pH	[H <sup>+</sup> ]
sofort gemessen	2,43	$3,7 \cdot 10^{-3}$
nach 72 Stunden	2,42	$3,8 \cdot 10^{-3}$
nach 4 Wochen	2,34	$4,6 \cdot 10^{-3}$
nach 4 Monaten	2,26	$5,5 \cdot 10^{-3}$

<sup>1)</sup> Siehe Anhang S. 574.

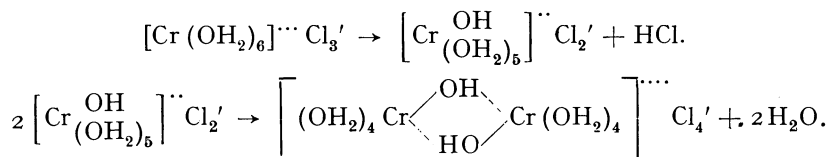
<sup>2)</sup> E. Stiasny und O. Grimm (Coll. 1927, S. 509) fanden bei einer 0,2 molaren Lösung des Hexaquochromchlorids  $[\text{H}^+] = 3,7 \cdot 10^{-3}$ , woraus sich K in Übereinstimmung mit dem Bjerrum'schen Werte  $K_{18}^0 = 0,66 \cdot 10^{-4}$  wie folgt berechnet:

$$K = \frac{(3,7 \cdot 10^{-3})^2}{0,2} = 0,685 \cdot 10^{-4}.$$



Wie ist dies zu erklären? Man sollte eigentlich erwarten, daß die Lösung beim Stehen abnehmende Azidität zeigt, da sich geringe Mengen der grünen Form bilden, deren wässrige Lösungen weniger sauer sind als die des Hexaquoosalzes. Tatsächlich wird die Lösung beim Stehen aber saurer. Früher erklärte man dies durch das sich langsam einstellende Hydrolysegleichgewicht; das Gleichgewicht  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \text{Cl}_3' \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH}_2)_5]^{2+} \text{Cl}_2' + \text{HCl}$  stellt sich aber sicher sofort ein. Wäre dies nicht der Fall, so müßte die Aziditätserhöhung am Anfang stark sein und sich asymptotisch einem Endwert nähern. Die Azidität ist aber anfangs konstant und nimmt erst später zu. Es muß also neben der Umwandlung in die grünen Formen (Chlorochromkomplexe) noch ein Vorgang stattfinden, der eine Aziditätserhöhung hervorruft, so zwar, daß die durch Bildung der grünen Formen verursachte Aziditätserniedrigung anfangs ausgeglichen und später übertroffen wird. Dieser Vorgang ist die Verolung.

Das primär bei der Hydrolyse gebildete Hydroxosalz geht in die Olverbindung über; dadurch wird das Hydrolysegleichgewicht gestört, und die Hydrolyse schreitet fort unter Bildung von weiterer freier Säure.



Beweis: Wenn man zu einer frisch bereiteten Lösung von Hexaquochromchlorid Salzsäure gibt, so verhindert man die Hydrolyse und damit die Verolung. Folglich kann beim Altern keine Erhöhung der Azidität erfolgen. Es bleibt nur die Aziditätserniedrigung durch die Bildung von grünen Formen. Es muß also die  $[\text{H}']$  einer solchen Lösung beim Altern abnehmen. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die Zahlen der Tab. 63 zeigen:

Tabelle 63.

Hexaquochromchlorid + Salzsäure  
(die anfängliche  $[\text{H}']$  hängt von der Menge der zugesetzten Salzsäure ab).

	$[\text{H}']$
sofort	$15,9 \cdot 10^{-2}$
Nach 3 Tagen	$15,5 \cdot 10^{-2}$
„ 4 Wochen	$15,3 \cdot 10^{-2}$
„ 3 Monaten	$14,5 \cdot 10^{-2}$

Die gefundenen  $[\text{H}']$ -Werte sind noch in anderer Hinsicht erwähnenswert: Wenn man die zu erwartenden  $[\text{H}']$ -Werte berechnet, indem man die  $[\text{H}']$  des Chromchlorids und die  $[\text{H}']$  der zugesetzten Salzsäure addiert, so ergibt sich im vorliegenden Falle  $14,7 \cdot 10^{-2}$ , also weniger als gefunden wurde; die Abweichung des gefundenen von dem erwarteten Werte ist aber noch größer, denn bei der Berechnung wurde die Zurückdrängung der Hydrolyse des Chromchlorids durch die zugesetzte Salzsäure nicht berücksichtigt. Die gemessene hohe  $[\text{H}']$

erklärt sich aus der Neutralsalzwirkung. Gibt man zu Salzsäure irgendein Chlorid, z. B. Kochsalz, so wird die Azidität der Salzsäure erhöht. Ebenso wie NaCl wirkt im vorliegenden Falle das Hexaquochromchlorid.

#### Verhalten von Hexaquochromchloridlösung beim Erhitzen.

Wird eine Chromchloridlösung fünf Minuten zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt, so erscheint die Azidität stark (auf etwa das zehnfache) erhöht. Die  $[H^+]$  einer 10 g/l Cr-Lösung stieg von  $3,7 \cdot 10^{-3}$  auf  $3,9 \cdot 10^{-2}$ . Beim Altern nimmt die Azidität der abgekühlten Lösung allmählich ab; dies ist auf Entolung zurückzuführen. Die freie HCl wirkt auf die beim Kochen verolten Hydroxosalze langsam entolend und verbindet sich mit den entolten Produkten (Hydroxosalzen) unter Bildung von Hexaquoosalz (vgl. S. 351). Siehe Tab. 64.

Tabelle 64.

Hexaquochromchlorid 10 g Cr/l; 5 Minuten gekocht, dann abgekühlt.

	pH	$[H^+]$
sofort	1,41	$3,9 \cdot 10^{-2}$
Nach 3 Tagen	1,42	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Nach 4 Wochen	1,48	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Nach 4 Monaten	1,63	$2,3 \cdot 10^{-2}$

Noch stärker zeigt sich die Entolung, wenn man zu der fünf Minuten gekochten und abgekühlten Chromchloridlösung Salzsäure zusetzt und dann altern läßt (siehe Tab. 65).

Tabelle 65.

	$[H^+]$ gefunden	$[H^+]$ berechnet
Sofort	$18,2 \cdot 10^{-2}$	$18,2 \cdot 10^{-2}$
Nach 24 Stunden	$17,4 \cdot 10^{-2}$	
Nach 72 Stunden	$17,0 \cdot 10^{-2}$	
Nach 4 Wochen	$16,6 \cdot 10^{-2}$	
Nach 4 Monaten	$14,8 \cdot 10^{-2}$	

Durch den HCl-Zusatz wurde die Azidität von  $3,9 \cdot 10^{-2}$  auf  $18,2 \cdot 10^{-2}$  gesteigert. Der HCl-Verbrauch oder die Aziditätsabnahme (von  $18,2 \cdot 10^{-2}$  auf  $14,8 \cdot 10^{-2}$ ) ist hier stärker, da durch den Säurezusatz eine noch stärkere Entolung stattgefunden hat. Aus der guten Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gefundenen  $[H^+]$ -Wert darf nicht geschlossen werden, daß alles Chromsalz verolt war, und daß kein HCl-Verbrauch durch Einwirkung auf unverolte Hydroxogruppen erfolgt ist. Es ist nämlich zu erwägen, daß zufolge Neutralsalzwirkung eine Aziditätserhöhung erfolgt sein kann, und daß diese durch den Säureverbrauch (infolge unverolter Anteile) kompensiert wird.

Die bei der fünf Minuten gekochten Chromchloridlösung gemachten Beobachtungen und Schlüsse werden bei einer 60 Stunden gekochten Lösung bestätigt (siehe Tab. 66).

Tabelle 66.

Chromchloridlösung (Hexaquochromchlorid; 10 g Cr/l); 60 Stunden gekocht und abgekühlt.

	[H']
Sofort	$5,25 \cdot 10^{-2}$
Nach 72 Stunden	$5,13 \cdot 10^{-2}$
Nach 4 Wochen	$4,47 \cdot 10^{-2}$
Nach 4 Monaten	$3,16 \cdot 10^{-2}$

Die Lösung ist noch saurer geworden ( $[H'] = 5,25 \cdot 10^{-2}$ ) als die fünf Minuten gekochte ( $[H'] = 3,9 \cdot 10^{-2}$ ). Die Abnahme der Azidität ist wieder durch Entolung zu erklären.

Verhalten beim Verdünnen.

Was geschieht, wenn man erhitzte und nicht erhitzte Chromchloridlösungen auf das zehnfache verdünnt?

Die gekochten Lösungen enthalten ein Gemisch von

- unveroltem Hydroxochlorid; dieses hydrolysiert beim Verdünnen weiter.
- veroltem Hydroxochlorid; dieses bleibt beim Verdünnen unverändert.
- freier Salzsäure; diese wird genau zehnfach verdünnt.

Bei vollständiger Verolung käme für die Aziditätsänderung nur die vorhandene freie Salzsäure in Betracht, welche auf das zehnfache verdünnt wird; die  $[H']$  muß dabei um eine Zehnerpotenz fallen.

Tab. 67 zeigt die Aziditätsänderung beim Verdünnen verschieden vorbehandelter Chromchloridlösungen.

Tabelle 67.

	Art der Vorbehandlung		
	nicht erhitzt	5 Min. gekocht	60 St. gekocht
	[H']	[H']	[H']
Unverdünnt	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$
Auf das 10fache verdünnt	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$
Bei vollständiger Verolung wäre zu erwarten	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$

Nur die 60 Stunden gekochte Lösung erfährt bei zehnfacher Verdünnung diejenige Aziditätsverminderung, die bei vollständiger Verolung zu erwarten ist. Die nicht erhitzte und die fünf Minuten gekochte Lösung erfahren eine geringere Aziditätsverminderung, was auf fortschreitende Hydrolyse unverolter Anteile beim Verdünnen zurückzuführen ist.

Aus den bisherigen Darlegungen ergibt sich:

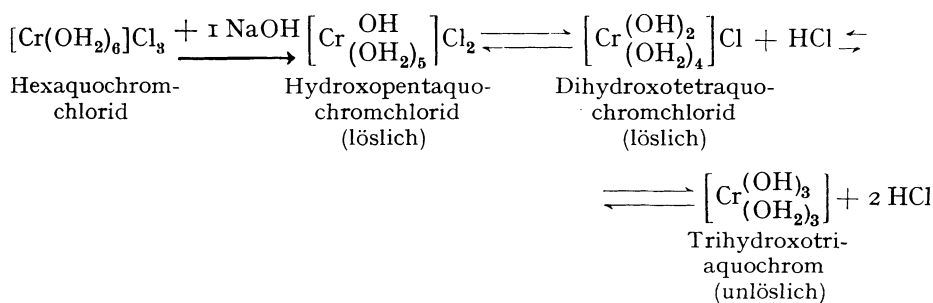
Die Chromchloridlösungen sind keine stabilen Systeme; sie ändern sich dauernd. Beim Erhitzen tritt Verolung der durch Hydrolyse gebildeten basischen Salze ein; beim Altern der nach dem Erhitzen abgekühlten Lösung tritt wieder Entolung ein. Kalt bereitete Chromchloridlösungen werden beim Altern allmählich saurer, während heiß bereitete Lösungen beim Altern an Azidität abnehmen. Dies gilt nicht nur für Chromchloridlösungen, sondern für Chromsalzlösungen im allgemeinen.

### Basische Chromchloride.

Von den auf S. 345—352 besprochenen Typen basischer Chromsalze kommen nur die Typen 2a (kationische oder ungeladene Hydroxochromkomplexe), 3 (Oloverbindungen) und 4 ( $\mu$ -Oxoverbindungen) in Betracht. Der Typus 2b (anionische Hydroxochromkomplexe) ist bei den basischen Chromchloriden nicht beobachtet worden.

Primär bilden sich beim Basischmachen stets Hydroxoverbindungen; erst sekundär (durch Altern oder Erhitzen) bilden sich Oloverbindungen und  $\mu$ -Oxoverbindungen. Dies gilt für das Basischmachen mit Lauge (Natronlauge, Kalilauge). Beim Basischmachen mit Soda sind die Vorgänge etwas verwickelter, da außer den genannten Vorgängen auch die Bindung von Carbonatresten im Chromkomplex eine Rolle spielt.

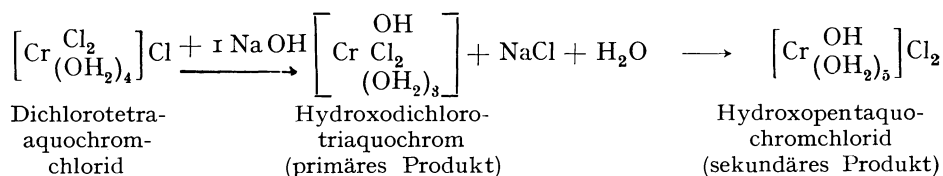
Wenn man eine blauviolette Lösung von Hexaquochromchlorid (ca. 10 g Cr/l) mit Natronlauge versetzt, so wird sie grün (Bildung von Hydroxochromkomplexen), und es tritt schon vor Erreichung von 33% Basizität, d. h. schon vor dem Zusatz von 1 Mol NaOH pro 1 Mol Cr Trübung auf. Diese Trübung verschwindet beim Stehen (rascher beim Erwärmen) wieder, und nun lassen sich bei fortgesetztem, vorsichtigem Zusatz von Natronlauge hohe Basizitäten erreichen. Die Trübung beruht auf der Bildung geringer Mengen Chromhydroxyd, das bei fortgesetzter, stufenweiser Hydrolyse des primär gebildeten Hydroxopentaquo-chromchlorids entsteht.



Beim Stehenlassen oder Erwärmen verolt das Dihydroxochromchlorid; es scheidet in entsprechendem Maße aus dem hydrolytischen Gleichgewicht aus, das dadurch gestört wird; neue Mengen von Dihydroxochromchlorid und Salzsäure müssen sich bilden, und letztere wirkt lösend auf das bereits abgeschiedene Chromhydroxyd. Bei ruhigem Stehenlassen geht das sedimentierte Chromhydroxyd nur sehr langsam in Lösung; die abgeheberte, klare Flüssigkeit zeigt deutlich die Aziditätserhöhung; durch Umrühren wird die Chromhydroxydtrübung dann rasch zum Verschwinden gebracht.

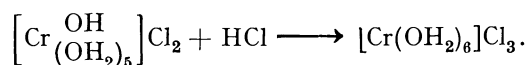
Geht man nicht von Hexaquochromchlorid sondern von Dichlorotetraquo-chromchlorid aus, so erhält man auf Zusatz von 1 Mol NaOH primär Hydroxodichlorotriaquo-chrom. Beim Stehen oder rascher beim Erwärmen auf 40—50° C geht dieses in Hydroxopentaquo-chromchlorid über. Die beiden komplex gebundenen Chloridreste sind durch die eingetretenen Hydroxogruppen in ihrer Komplexbindung gelockert und durch Aquogruppen leicht verdrängbar gemacht

worden<sup>1)</sup>. Das Endprodukt beim Basischmachen des grünen Dichlorochromchlorids ist also identisch mit dem aus Hexaquochromchlorid erhaltenen Produkt.

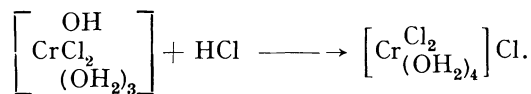


Durch Salzsäurezusatz zu den End- und Zwischenprodukten des Basischmachens lassen sich die obigen Formulierungen beweisen:

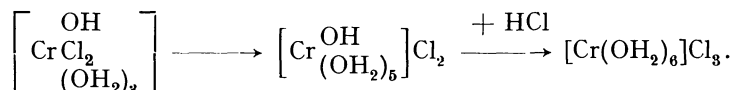
Das aus blauvioletter Hexaquochromchloridlösung durch Zusatz von 1 Mol NaOH entstandene grüne Hydroxopentaquochlorid wird durch 1 Mol Salzsäure wieder in blauvioletter Hexaquochromchlorid zurückverwandelt:



Das aus dunkelgrünem Dichlorochromchlorid primär entstandene Hydroxodichlorotriaquochrom geht auf sofortigen Zusatz von 1 Mol Salzsäure wieder in die grüne Ausgangsverbindung über:



Das durch Altern oder Erwärmen des primär gebildeten Hydroxodichlorochroms entstandene Hydroxopentaquochromchlorid gibt mit Salzsäure wieder das blauviolette Hexaquochromchlorid:



Diese einfachen Versuche lassen sich noch dahin erweitern, daß man die Chromchloridlösung nach dem Basischmachen einige Minuten kocht und nach dem Abkühlen mit der äquivalenten Salzsäuremenge versetzt. Es entstehen beim Kochen grüne Lösungen von verolten, basischen Chromchloriden, welche gegen die zugesetzte Salzsäure relativ beständig sind, und es ist dabei gleichgültig, ob man vom blauvioletten Hexaquochromchlorid oder vom dunkelgrünen Dichlorochromchlorid ausgeht.

Die folgende Zusammenstellung gibt nochmals einen Überblick über diese Verhältnisse:

<sup>1)</sup> Die Neigung zur Komplexbildung und die Haftfestigkeit im Chromkomplex sind bei der Hydroxogruppe wesentlich größer als beim Chlororest. Chlor wird also durch OH aus dem Komplex gedrängt, aber das Umgekehrte findet niemals statt. Es erscheint deshalb nicht gerechtfertigt, die pH-Erhöhung, welche bei geringem Kochsalzzusatz zu basischen Chromchloridlösungen beobachtet wurde (K. H. Gustavson, Ind. Eng. Chem. **17**, 945 (1925); Coll. 1928, 113) auf Verdrängung von OH durch Cl zurückzuführen (J. A. Wilson, The Chemistry of Leather Manufacture, 2. Aufl., 2. Bd. S. 624).

1. Dichlorochromchlorid (dunkelgrün) kalt gelöst und sofort mit NaOH  $\frac{1}{3}$  basisch gemacht (trüb)
  - a) sofort mit HCl versetzt: grün (Dichlorochromchlorid),
  - b) gelinde erwärmt (klar) oder einige Zeit stehen gelassen, dann mit HCl versetzt: violett (Hexaquo-chromchlorid),
  - c) anhaltend gekocht (klar), abgekühlt und mit HCl versetzt: grün (veroltes, basisches Chromchlorid).
2. Hexaquo-chromchlorid (violett) kalt gelöst und sofort mit NaOH  $\frac{1}{3}$  basisch gemacht (trüb)
  - a) sofort oder nach gelindem Erwärmen (und Abkühlen) mit HCl versetzt: violett (Hexaquo-chromchlorid),
  - b) anhaltend gekocht, abgekühlt und mit HCl versetzt: grün (veroltes, basisches Chromchlorid).

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß basische Chromchloridbrühen stets alles Chlor ionogen gebunden enthalten; dadurch unterscheiden sie sich u. a. von den basischen Chromsulfatbrühen, in denen stets ein Teil der an Chrom gebundenen Säurereste (Sulfatreste) komplex gebunden ist. Die Chemie der basischen Chromchloride ist deshalb einfacher als die Chemie der basischen Chromsulfate; erstere unterscheiden sich nur durch den Basizitätsgrad, den Verolungsgrad und die Molekülgröße voneinander, letztere unterscheiden sich außerdem durch die Menge komplex gebundener Säurereste voneinander.

Daß diese Vereinfachung der Chromchloridbrühen auch für hochbasische, hochkolloide Brühen gilt, konnte bei Basizitäten von über 90% gezeigt werden; denn auch solche Brühen enthalten das gesamte Chlor ionogen gebunden.

Durch das Basischmachen (33% basisch) wird die Azidität sehr stark (fast auf  $\frac{1}{10}$ ) erniedrigt (von  $3,7 \cdot 10^{-3}$  auf  $4 \cdot 10^{-5}$ ). Beim Altern nimmt die Azidität rasch wieder zu (siehe Tab. 68). Früher hat man dies durch die Annahme einer langsamen Einstellung des Hydrolysegleichgewichtes zu erklären versucht. Das hydrolytische Gleichgewicht stellt sich aber sehr schnell ein. Die wahre Ursache des Sauerwerdens liegt in der Verolung, wie dies schon früher (s. S. 350) auseinandergesetzt wurde.

Tabelle 68.

Hexaquo-chromchlorid, kalt gelöst, 10 g Cr/l; dann 33% basisch gemacht.

	pH	[H <sup>+</sup> ]
Sofort gemessen	4,40	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Nach 35 Minuten	4,13	$7,4 \cdot 10^{-5}$
„ 24 Stunden	3,25	$5,6 \cdot 10^{-4}$
„ 48 Stunden	2,92	$1,2 \cdot 10^{-3}$
„ 4 Wochen	2,77	$1,7 \cdot 10^{-3}$
„ 4 Monaten	2,76	$1,74 \cdot 10^{-3}$

Die frisch (kalt) bereitete  $\frac{1}{3}$  basische Chromchloridlösung enthält vorwiegend Hydroxoverbindungen, die gealterte Lösung dagegen Olverbindungen. Mit den Hydroxogruppen vermag die HCl sofort zu reagieren. Mit den Olgruppen dagegen nur langsam. Darauf beruht, wie die Tab. 69 zeigt, eine vergleichende Beurteilung des Verolungsgrades in frischen und gealterten basischen Chromchloridlösungen.

Tabelle 69.

	Salzsäurezusatz zur frisch bereiteten 33% basischen Chromchloridlösung (10 g Cr/l)		Salzsäurezusatz zur 48 Std. gealterten 33% basischen Chromchloridlösung (10 g Cr/l)	
	[H <sup>+</sup> ] gefunden	[H <sup>+</sup> ] berechnet	[H <sup>+</sup> ] gefunden	[H <sup>+</sup> ] berechnet
Sofort nach dem HCl-Zusatz gemessen	$8 \cdot 10^{-2}$	$14,3 \cdot 10^{-2}$	$14,1 \cdot 10^{-2}$	$14,4 \cdot 10^{-2}$
24 Std. nach dem HCl-Zusatz	$7,15 \cdot 10^{-2}$			
48 Std. „ „ „	$7,11 \cdot 10^{-2}$			
4 Wochen „ „ „	$5,8 \cdot 10^{-2}$		$9,35 \cdot 10^{-2}$	
4 Monate „ „ „	$3,6 \cdot 10^{-2}$		$6,3 \cdot 10^{-2}$	

Die berechneten [H<sup>+</sup>]-Werte gelten für den Fall, daß alles Chrom in Form verolter Verbindungen vorliegt. Bei der frisch bereiteten Lösung ist der gefundene [H<sup>+</sup>]-Wert wesentlich kleiner als der berechnete; die Lösung hatte also HCl verbraucht und war deshalb nicht vollständig verolt. Die 48 Stunden gealterte Brühe dagegen ist schon so stark verolt, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen gefundenen und berechneten [H<sup>+</sup>]-Wert besteht.

Beim Altern der mit HCl versetzten Lösungen sinkt die Azidität allmählich; durch Entolung wird HCl verbraucht (vgl. S. 351).

Ein schöner Beweis für die Verolung beim Basischmachen liegt im Verhalten einer Chromchloridlösung bei der Titration mit Natronlauge und drauffolgender Rücktitration mit Salzsäure. Schon Bjerrum<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß die Titrationskurve bei NaOH-Zusatz mit der bei der Rücktitration mit Salzsäure erhaltenen Kurve nicht zusammenfällt und daß dies auf die Bildung „versteckt basischer“ Salze (Olverbindungen) zurückzuführen ist. Die in der Abb. 86 wiedergegebenen Titrationskurven führen zu dem gleichen Ergebnis.

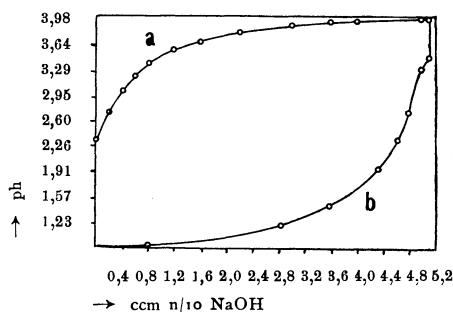
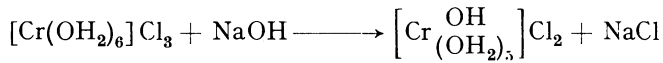


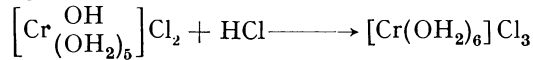
Abb. 86.

Kurve a enthält die p<sub>H</sub>-Werte, welche bei allmählichem NaOH-Zusatz (in Intervallen von fünf Minuten wurde 0,1 ccm n/1 NaOH zugegeben und der p<sub>H</sub>-Wert ermittelt) erhalten wurden. Kurve b enthält die p<sub>H</sub>-Werte, welche bei der Rücktitration mit n/1 HCl gemessen wurden. (Der plötzliche p<sub>H</sub>-Abfall zwischen Kurve a und Kurve b ist auf den Einfluß 24stündigen Alterns vor Beginn der Rücktitration mit Salzsäure zurückzuführen.) Würde der NaOH-Zusatz lediglich zur Bildung von Hydroxoverbindungen führen, so müßte der Vorgang

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. **73**, 724 (1910).



durch den Vorgang



rückgängig gemacht werden und es müßten die bei der Hin- und Rücktitration gewonnenen Kurven zusammenfallen. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall. Denn die primär gebildete Hydroxoverbindung verolt während des Vorganges der NaOH-Titration sowie während der darauffolgenden 24stündigen Alterung, und die dabei gebildete Olverbindung wird durch Salzsäure nicht mehr (bzw. nur sehr langsam) in das ursprüngliche Hexaquochlorid zurückverwandelt. Bei Rücktitration mit Salzsäure wird also die Salzsäure nicht (bzw. nur sehr langsam) verbraucht, was sich in der starken  $p_{\text{H}}$ -Erniedrigung äußert.

Dieses Verhalten einer Chromchloridlösung beim Basischmachen und darauffolgendem Säurezusatz ist von unmittelbarem, technischem Interesse. Es zeigt, daß man nicht imstande ist, eine übermäßig basisch eingestellte, stark verolte Brühe durch Zusatz der berechneten Menge Säure (oder schwach basischer Brühe oder Chromalaun) in jene Brühe zurückzuverwandeln, die man bei geringerem Alkalizusatz erhalten hätte. Dies gilt besonders für gealterte, stark basische Chromsulfatbrühen. Die Basizitätsbestimmung mag wohl in beiden Fällen den gleichen Wert aufweisen, die Brühen sind aber doch stark voneinander unterschieden. Dies zeigt sich in den  $p_{\text{H}}$ -Werten und läßt sich auch durch Titration der kalten, unverdünnten Brühen mit  $n/5$  NaOH gegen einen geeigneten Indikator (Umschlagpunkt bei  $p_{\text{H}} = 3$ ) nachweisen. Die nachträglich mit Säure versetzte Chrombrühe wird einen größeren NaOH-Verbrauch aufweisen; sie wird also neben höher basischem, veroltem Chromsalz mehr freie Säure enthalten als die mit mäßigem Alkalizusatz (und ohne nachträglichen Säurezusatz) hergestellte Brühe. War die Brühe nur mäßig verolt und wartet man nach dem Säurezusatz einige Tage, bis weitgehende Entolung eingetreten ist (was man daran erkennt, daß die Brühe denjenigen  $p_{\text{H}}$ -Wert angenommen hat, der dem gewünschten Basizitätsgrade entspricht), so darf man annehmen, daß nun wieder diejenige Brühe vorliegt, die bei berechnetem Alkalizusatz (ohne späteren Säurezusatz) entstanden wäre.

Die Aziditätsänderungen, welche eine 33% basische Chromchloridlösung (10 g Cr/l) erleidet, wenn sie nach dem Basischmachen fünf Minuten am Rückflußkühler gekocht wurde und wenn sie nach dem Abkühlen altern gelassen wird, sind aus Tab. 70 ersichtlich.

Tabelle 70.

	pH	[H <sup>+</sup> ]	Vergleichszahlen von nicht erhitzter 33%basischer Chromchloridlösung	
			pH	[H <sup>+</sup> ]
Sofort gemessen	2,22	$6,0 \cdot 10^{-3}$	4,40	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Nach 24 Stunden	2,32	$4,8 \cdot 10^{-3}$	3,25	$5,6 \cdot 10^{-4}$
„ 48 „	2,39	$4,1 \cdot 10^{-3}$	2,92	$1,2 \cdot 10^{-3}$
„ 72 „	2,46	$3,5 \cdot 10^{-3}$	—	—
„ 4 Wochen	2,79	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,77	$1,7 \cdot 10^{-3}$
„ 4 Monaten	2,79	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,76	$1,74 \cdot 10^{-3}$



Durch das Erhitzen erfolgt eine starke (150 fache) Aziditätserhöhung, denn in der ungekochten Lösung war nach dem Basischmachen  $[H^+] = 4,0 \cdot 10^{-5}$ , in der gekochten aber  $[H^+] = 6,0 \cdot 10^{-3}$ .

Beim Altern der gekochten Lösung nimmt die Azidität allmählich ab:  $[H^+]$  fällt von  $6,0 \cdot 10^{-3}$  innerhalb vier Wochen auf  $1,6 \cdot 10^{-3}$ . Dies wurde bisher gewöhnlich durch langsame Einstellung des neuen Hydrolysegleichgewichtes erklärt. Befriedigender ist die Auffassung, daß beim Erhitzen der  $\frac{1}{3}$  basischen Chromchloridlösung nicht nur die Hydrolyse, d. h. die Bildung von Hydroxochromsalzen, gesteigert, sondern auch die Verolung dieser primär gebildeten Hydroxosalze begünstigt wird (was mit erhöhter Salzsäurebildung verbunden ist), und daß beim Altern dieser Lösung in der Kälte die gebildete Säure allmählich wieder entolend wirkt und dabei — unter Bildung von Hexaquochlorid — wieder verbraucht wird. Nach viermonatigem Altern wird der gleiche  $p_H$ -Wert (2,79) erreicht, den die nicht erhitzte Lösung nach vier Monaten aufweist (2,76); es hat sich also dasselbe Gleichgewicht von beiden Seiten eingestellt.

Durch Salzsäurezusatz und darauf folgende  $p_H$ -Messungen läßt sich wieder der Verolungsgrad beurteilen, siehe Tab. 71.

Tabelle 71.

Salzsäurezusatz zu der 33% basisch gemachten, dann 5 Minuten gekochten und rasch abgekühlten Chromchloridlösung.

	$[H^+]$ gefunden	$[H^+]$ (berechnet für den Fall vollständiger Ver- olung)
Sofort nach dem HCl- Zusatz gemessen	$14,9 \cdot 10^{-2}$	$14,9 \cdot 10^{-2}$
Nach 24 Stunden	$14,9 \cdot 10^{-2}$	
„ 4 <sup>8</sup> „	$13,2 \cdot 10^{-2}$	
„ 4 Wochen	$10,5 \cdot 10^{-2}$	
„ 4 Monaten	$7,4 \cdot 10^{-2}$	

Die Gleichheit des gefundenen und berechneten  $[H^+]$ -Wertes (bei sofortiger Messung) deutet darauf hin, daß ein fünf Minuten langes Kochen genügt, um vollständige Verolung herbeizuführen. Es ist allerdings damit zu rechnen, daß durch Neutralsalzwirkung der gefundene  $[H^+]$ -Wert zu hoch ausgefallen ist, und daß die Gleichheit der Werte durch einen kompensierenden Einfluß geringer unvolter (HCl-verbrauchender) Chromsalzmengen zustande kam.

Die beim Altern mit Salzsäure auftretende  $[H^+]$ -Erniedrigung ist ebenso wie bei Tab. 69 auf allmähliche Entolung zurückzuführen.

Wird eine Chromchloridlösung (10 g Cr/l) mit NaOH 33% basisch gemacht und dann 60 Stunden gekocht, so zeigt sich, daß die Azidität ( $[H^+] = 13,8 \cdot 10^{-3}$ ) gegenüber der fünf Minuten gekochten Lösung ( $[H^+] = 6,0 \cdot 10^{-3}$ ) noch weiter gestiegen ist (siehe Tab. 72). Diese weitere Steigerung kann weder durch Hydrolyse noch durch Verolung erklärt werden. Denn die für die Hydrolyse maßgebenden Faktoren, Temperatur und Verdünnung, sind unverändert geblieben, und die Verolung war — wie gezeigt wurde — schon nach fünf Minuten langem Kochen so gut wie vollständig. Eine Erklärung der weiteren Aziditätssteigerung ist durch

die allmähliche Umwandlung von Olbrücken in Sauerstoffbrücken, d. h. durch die Bildung von  $\mu$ -Oxoverbindungen gegeben, die mit Freiwerden von Salzsäure verknüpft ist (vgl. S. 352).

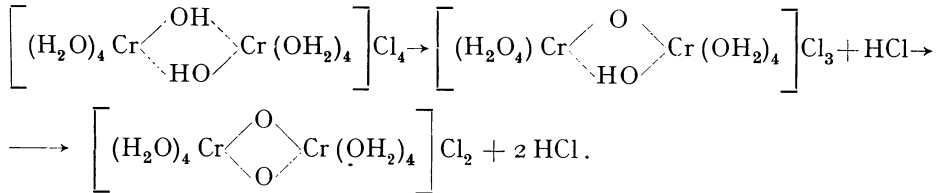


Tabelle 72.

Chromchloridlösung 10 g Cr/l; 33% basisch; 60 Stunden gekocht.

	pH	[H <sup>+</sup> ]
Sofort gemessen	1,86	13,8 · 10 <sup>-3</sup>
Nach 24 Stunden	1,88	13,2 · 10 <sup>-3</sup>
„ 72 „	1,92	12,0 · 10 <sup>-3</sup>
„ 4 Wochen	2,46	3,5 · 10 <sup>-3</sup>
„ 4 Monaten	2,64	2,3 · 10 <sup>-3</sup>

Eine Stütze dieser Annahme (Bildung von  $\mu$ -Oxoverbindungen) ergibt sich aus den pH-Messungen nach Salzsäurezusatz (siehe Tab. 73). Die Azidität geht beim Altern (nach dem HCl-Zusatz) weniger stark zurück (auf [H<sup>+</sup>] = 10,0 · 10<sup>-2</sup>), als bei der fünf Minuten gekochten Lösung (auf [H<sup>+</sup>] = 7,4 · 10<sup>-2</sup>). Dies erklärt sich aus der Beständigkeit der gebildeten Sauerstoffbrücken gegenüber Salzsäure.

Tabelle 73.

Salzsäurezusatz zu der 33% basisch gemachten, dann 60 Stunden gekochten und rasch abgekühlten Chromchloridlösung.

	[H <sup>+</sup> ] gefunden	[H <sup>+</sup> ] berechnet
Sofort nach dem HCl-Zusatz gemessen	15,7 · 10 <sup>-2</sup>	15,7 · 10 <sup>-2</sup>
Nach 48 Stunden	15,7 · 10 <sup>-2</sup>	
„ 72 „	15,5 · 10 <sup>-2</sup>	
„ 4 Wochen	13,5 · 10 <sup>-2</sup>	
„ 4 Monaten	10,0 · 10 <sup>-2</sup>	

Weitere Versuche, bei denen Chromchloridlösungen vor dem Basischmachen oder sowohl vor als auch nach dem Basischmachen erhitzt wurden, ergaben die wichtige Beobachtung, daß nur das Erhitzen nach dem Basischmachen von großem Einfluß auf die Eigenschaften (pH-Wert) der Brühe ist; durch das Erhitzen nach dem Basischmachen werden deshalb kleine Unterschiede in der Vorgeschichte der Chromchloridbrühen weitgehend ausgeglichen.

## 16. Kapitel.

## Die Chromsulfate.

Bei den Chromsulfaten liegen die Verhältnisse verwickelter als bei den Chromchloriden; eine vergleichende Übersicht dieser beiden Salzreihen wird das Verständnis erleichtern und zeigen, inwieweit Ähnlichkeiten vorhanden sind und worin die Verschiedenheiten bestehen.

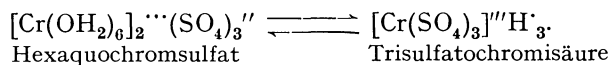
Chromchloride	Chromsulfate
1. $\text{CrCl}_3$ ; wasserfreies Chromchlorid; pfirsichblütenfarbig; in Wasser unlöslich; gerberisch unwichtig; vgl. S. 353.	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; wasserfreies Chromsulfat; pfirsichblütenfarbig; in Wasser unlöslich; gerberisch unwichtig.
2. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+++}\text{Cl}_3^-$ ; graublaues Chromchlorid; Hexaquochromchlorid; Salz der „violetten Reihe“; kristallisiert; Lösung violett (Hexaquochromiion); vgl. S. 354.	$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]_2^{++++}(\text{SO}_4)_3^{--}$ ; Hexaquochromsulfat; in festem Zustand blaßviolett; Salz der „violetten Reihe“; kristallisiert; lichtempfindlich; Lösung violett (Hexaquochromiion).
3. $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{OH}_2 \\ \text{OH}_2 \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]^{++}\text{Cl}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ hellgrünes Chromchlorid; Chloropentaquo-chromchlorid; vgl. S. 354.	Das dem hellgrünen Chromchlorid analoge Chromsulfat: $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \text{SO}_4 \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]^{++++} (\text{SO}_4)_2^{--}$ Sulfato-dekaquodichromsulfat ist kristallisiert nicht erhalten worden; es ist zweifellos ein Bestandteil der Chromsulfatlösungen.
4. $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{OH}_2 \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]^{+}\text{Cl}^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dunkelgrünes Dichlorotetraquo-chromchlorid; vgl. S. 354.	Das dem dunkelgrünen Chromchlorid analoge Chromsulfat konnte in Lösung nachgewiesen werden $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{SO}_4 \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]_2 \text{SO}_4^{--}$ Sulfato-tetraquochromisulfat.
5. $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\ \text{OH}_2 \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]$ Trichlorotriaquo-chrom löslich in Äther, sehr hygroskopisch, unbeständig <sup>1)</sup> .	Das dem ungeladenen Trichlorotriaquo-chrom analoge Chromsulfat $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \\ \text{OH}_2 \end{array} \right] \text{Cr} \begin{array}{c} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \\ \text{OH}_2 \end{array}$ Trisulfatohexaquodichrom ist durch die Arbeiten von Recoura u. a. bekannt. Seine Lösung gibt in der Kälte keine Reaktion mit $\text{BaCl}_2$ ; allmählich werden aber aus dem wenig beständigen Komplex $\text{SO}_4$ -Reste in ionogene Bindung übergeführt unter Bildung der unter 3 u. 4 genannten Verbindungen.

1) Siehe Coll. 1928, 475.

Die folgenden Chromverbindungen enthalten das Chrom in einem anionischen Komplex. Sie wurden bei den Chloriden bisher nicht erwähnt, da diese gerberisch bedeutungslos sind; die entsprechenden Sulfate dagegen spielen gerberisch eine gewisse Rolle.

Chromchloride	Chromsulfat
6. $\left[ \text{Cr} \begin{array}{l} \text{Cl}_4 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array} \right]' \text{H}$ . Tetrachloro-diaquochromisäure (ist nicht bekannt).	$\left[ \text{Cr} \begin{array}{l} (\text{SO}_4)_2 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array} \right]' \text{H}$ . Disulfato-diaquochromisäure.
7. $\left[ \text{Cr} \begin{array}{l} \text{Cl}_5 \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]'' \text{H}_2$ . Pentachloro-aquochromisäure ist in Form des Natriumsalzes (Pentachloro-aquo-natrium-chromiat) bekannt.	$\left[ \text{Cr} \begin{array}{l} \text{OH}_2 \\ (\text{SO}_4)_2 \\ \text{SO}_4 \\ (\text{SO}_4)_2 \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]''' \text{H}_4$ . Pentasulfatodiaquodichromisäure.
8. $[\text{CrCl}_6]''' \text{H}_3$ . Hexa-chloro-chromisäure; auch hiervon ist das Natronsalz (als Doppelsalz: $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{NaCl}$ ) bekannt.	$[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]''' \text{H}_3$ . Trisulfatochromisäure.

Die anionischen Sulfate des Chroms (6, 7 und 8) sind wichtig, da sie beim Erhitzen von nicht allzu verdünnten Chromsulfatlösungen mit mehr oder weniger Schwefelsäure (die Trisulfatochromisäure mit viel Schwefelsäure; die Disulfato-diaquochromisäure auch ohne Zusatz von Schwefelsäure) entstehen. Die beiden Endglieder der Chromsulfatreihe sind demnach:



Beim Erhitzen konzentrierter Lösungen findet ein Übergang in der Richtung  $\longrightarrow$  statt; beim Stehenlassen der kalten, verdünnten Lösung in der umgekehrten Richtung. Es stellt sich also ein Gleichgewichtszustand zwischen den komplex gebundenen und den ionogen gebundenen Sulfatresten ein; dieses Gleichgewicht ist vom  $p_{\text{H}}$ -Wert, von der Konzentration und Temperatur der Lösung abhängig und macht das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer von den unter 2. bis 8. genannten Verbindungen verständlich.

Dieses von den Chromchloriden graduell stark abweichende Verhalten der Chromsulfate wird verursacht durch die größere Neigung des Sulfatrestes, in komplexe Bindung mit dem Chrom zu treten, sowie durch die größere Haftfestigkeit des komplex gebundenen Sulfatrestes. Dieser wird durch Wasser viel weniger leicht und weniger vollständig als der Chlororest aus dem Komplex verdrängt. In heißen und konzentrierten Lösungen macht sich die Neigung zur Komplexbildung des Sulfatrestes besonders stark geltend; hier führt sie — zum Unterschied von den Chromchloriden — zu anionischen Komplexen.

Während eine kalte, verdünnte Chromchloridlösung nach einigem Stehen über 99% Hexaquoosalz enthält, weist eine kalte, verdünnte Chromsulfatlösung stets beträchtliche Mengen komplex gebundener Sulfatreste auf. Während ferner beim Dichlorochromchlorid durch Basischmachen mit Natronlauge bald sämtliches Chlor in ionogene Bindung übergeführt wird, ist ein analoges Aus-

wandern von Säureresten beim Basischmachen von Sulfatochromsulfaten nicht zu beobachten.

Es besteht also ein wesentlicher Unterschied zwischen basischen Chromchlorid- und basischen Chromsulfatbrühen darin, daß erstere im Chromkomplex nur OH- und OH<sub>2</sub>-Gruppen, letztere aber außerdem stets noch SO<sub>4</sub>-Gruppen enthalten. Dadurch wird die Chemie der basischen Chromsulfatbrühen verwickelter, um so mehr, als die komplex gebundenen Sulfatgruppen verschiedene Bindungsarten<sup>1)</sup> aufweisen können.

Daß die Menge komplex gebundener SO<sub>4</sub>-Reste einen Einfluß auf die Gerbwirkung ausübt, erkennt man daran, daß aus einem Gemisch von kationischen Hydroxo-Sulfato-Chromkomplexen die SO<sub>4</sub>-reicheren Komplexe von der Haut bevorzugt aufgenommen werden und ein SO<sub>4</sub>-ärmeres Komplexbgemisch zurückbleibt<sup>2)</sup>.

Im Anschluß an diese Ausführungen sollen die Vorgänge besprochen werden, die beim Altern und Erhitzen von Chromsulfatlösungen stattfinden. Man hat es — ebenso wie bei den Chromchloriden — mit Hydrolyse und Verolung zu tun. Dazu kommt — besonders beim Erhitzen — die Bildung von Sulfatochromkomplexen, sowie die Einwirkung der bei der Hydrolyse gebildeten Schwefelsäure auf ursprüngliches Chromsulfat unter Bildung von Sulfatochromisäuren. So ist die Bildung anionischer Sulfatochromkomplexe beim Erhitzen von Chromsulfatlösungen — auch ohne besonderen Zusatz von Schwefelsäure — zu erklären. Werden solche Brühen mit kathodisch und anodisch wandernden Komplexen kalt stehen gelassen, so werden SO<sub>4</sub>-Reste wieder durch Aquogruppen aus dem Komplex verdrängt, und es verschwinden die anionischen Komplexe.

Die Veränderungen, welche Chromsulfatlösungen beim Altern und Erhitzen sowie beim Basischmachen und darauf folgenden Altern bzw. Erhitzen erleiden, lassen sich deutlich durch p<sub>H</sub>-Bestimmungen und durch Bestimmungen der komplex gebundenen SO<sub>4</sub>-Mengen verfolgen<sup>3)</sup>.

Vorausgeschickt sei noch, daß die kationischen Sulfatochromsulfate eine niedrigere Hydrolysenkonstante besitzen, also weniger sauer reagieren, als das Hexaquochromsulfat. Dies entspricht vollständig dem Verhalten der Chlorochromchloride im Verhältnis zum Hexaquochromchlorid (vgl. S. 356). Bei den Sulfaten mußte, da die Sulfatochromsulfate bisher nicht isolierbar sind, der Nachweis der geringeren Hydrolyse indirekt erbracht werden.

Zu einer Lösung von Hexaquochromsulfat wurde eine bestimmte Menge Schwefelsäure zugesetzt, um Hydrolyse und Verolung und die dadurch verursachten p<sub>H</sub>-Änderungen auszuschließen. Dann wurde die der angewandten Schwefelsäure äquivalente Menge Natronlauge zugesetzt und sofort p<sub>H</sub>-Wert sowie komplex gebundene

<sup>1)</sup> Siehe Coll. 1928, 73.

<sup>2)</sup> E. Stiasny und D. Balanyi, Coll. 1928, 90; W. Schindler und K. Klanfer, Coll. 1928, 105; 1929, 136.

<sup>3)</sup> Die in den folgenden Tabellen angegebenen Zahlen für komplex gebundenes SO<sub>4</sub> ergaben sich aus der Differenz des bekannten Gesamt-SO<sub>4</sub> und des mittels Benzidinfällung bestimmten ionogen gebundenen SO<sub>4</sub> (Coll. 1928, 74). Auch durch kalte Fällung mit Bariumchlorid (Einzelheiten bei Schindler [Coll. 1928, 99]) läßt sich das ionogen gebundene SO<sub>4</sub> bestimmen. Das komplex gebundene SO<sub>4</sub> wurde stets in Prozenten des Gesamt-SO<sub>4</sub> ausgedrückt. Unter Gesamt-SO<sub>4</sub> wird nur das an Chrom gebundene SO<sub>4</sub> (komplex gebunden + ionogen gebunden) verstanden.

SO<sub>4</sub>-Menge ermittelt. Der Laugenzusatz erfolgte sowohl sofort nach dem Schwefelsäurezusatz, wie auch nach verschieden langem Altern mit der zugesetzten Schwefelsäure. Während dieses Alterns treten SO<sub>4</sub>-Reste in den Chromkomplex, und es kann der Zusammenhang dieser Sulfatochromkomplexbildung mit der Aziditätsänderung beobachtet werden. Wie Tabelle 74 zeigt, nimmt die Azidität der Lösung mit zunehmender Sulfatkomplexbildung ab, es sind also die Sulfatochromsulfate weniger hydrolysiert als das Hexaquo-chromsulfat bei gleicher Konzentration und Temperatur. Die konstanten p<sub>H</sub>-Werte vor dem Laugenzusatz zeigen, daß Hydrolyse und Verolung durch die zugesetzte Schwefelsäure verhindert wurden<sup>1)</sup>.

Tabelle 74.

Hexaquo-chromsulfat + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Lösung ist in bezug auf Cr 1 %ig, (bzw. nach Laugenzusatz 1/2 %ig), in bezug auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> n/5.

	pH vor dem Laugenzusatz	pH nach dem Laugenzusatz	$\frac{\text{Komplex geb. SO}_4}{\text{an Cr geb. Gesamt-SO}_4} \cdot 100$
Sofort nach dem Schwefelsäurezusatz Lauge zugegeben	1,08	2,98	0
nach 4 Tagen Lauge zugegeben	1,08	3,16	6
nach 3 Wochen „ „	1,07	3,24	14,4
nach 7 Wochen „ „	1,07	3,28	16,4

### 1. Einfluß des Alterns auf Chromsulfatlösungen.

Wie Tabelle 75 zeigt, wird eine kalt bereitete Lösung (10 g Cr/l) beim Stehen saurer; gleichzeitig findet eine stete Vermehrung der komplex gebundenen SO<sub>4</sub>-Reste statt.

Tabelle 75.

	pH	[H <sup>+</sup> ]	$\frac{\text{Komplex geb. SO}_4}{\text{an Cr geb. Gesamt-SO}_4} \cdot 100$
Sofort	2,68	$2,09 \cdot 10^{-3}$	0,0
nach 3 Tagen	2,65	$2,24 \cdot 10^{-3}$	8,1
nach 4 Wochen	2,38	$4,17 \cdot 10^{-3}$	18,1
nach 7 Wochen	2,30	$5,01 \cdot 10^{-3}$	27,0

Die Aziditätserhöhung ist — genau so wie bei den Chromchloriden — auf Verolung (Störung des Hydrolysegleichgewichtes unter Neubildung freier Schwefelsäure) zurückzuführen. Sie steht in keinem ursächlichen Zusammenhang mit der Bildung von Sulfatochromkomplexen; denn diese würde, wie eben gezeigt wurde, eine Aziditätsverminderung bewirken. Der aziditätserhöhende Einfluß der Verolung überwiegt.

### 2. Einfluß des Erhitzens auf Chrom-Sulfatlösungen.

Eine Lösung von Hexaquo-chromsulfat (10 g Cr/l) wurde drei Stunden am Rückflußkühler gekocht, abgekühlt und nach verschiedenen Zeiten auf Azidität und komplex gebundene SO<sub>4</sub>-Reste untersucht; siehe Tabelle 76.

<sup>1)</sup> Coll. 1928, 80.

Tabelle 76.

	pH	[H <sup>+</sup> ]	Komplex geb. SO <sub>4</sub>
			an Cr geb. Gesamt-SO <sub>4</sub> · 100
Sofort	1,39	4,07 · 10 <sup>-2</sup>	58,1
nach 2 Tagen	1,41	3,89 · 10 <sup>-2</sup>	50,8
nach 2 Wochen	1,49	3,24 · 10 <sup>-2</sup>	48,1
nach 7 Wochen	1,73	1,86 · 10 <sup>-2</sup>	37,1

Wie beim Chromchlorid, so wird auch beim Chromsulfat durch das Kochen die Azidität der Lösung bedeutend erhöht (von [H<sup>+</sup>] = 2,09 · 10<sup>-3</sup> auf [H<sup>+</sup>] = 40,7 · 10<sup>-3</sup>). In beiden Fällen wird durch Erhitzen die Verolung der basischen Hydrolysenprodukte außerordentlich begünstigt. Während dies aber beim Chromchlorid durch p<sub>H</sub>-Messungen nach zugesetzter Salzsäure bewiesen werden konnte, versagt dieser Beweis beim Chromsulfat infolge der starken Pufferwirkung der vorhandenen SO<sub>4</sub>-Ionen (siehe S. 372). Durch diese aziditätserniedrigende Neutralsalzwirkung werden alle Aziditätsänderungen verschleiert, die durch die Einwirkung unverolter Hydroxylgruppen auf die zugesetzte Salzsäure zustande kommen. Man ist also hauptsächlich auf Analogieschlüsse mit den Verhältnissen bei den Chromchloriden angewiesen. Diese Analogieschlüsse erlauben auch, die Aziditätsabnahme, welche die gekochten Chromsulfatlösungen bei weiterem Altern erfahren, auf allmähliche Entolung zurückzuführen.

Man sieht ferner aus Tabelle 76, daß durch das Kochen viel SO<sub>4</sub> komplex gebunden wird; beim Altern geht dieses komplex gebundene SO<sub>4</sub> wieder langsam in ionogene Bindung über. Erwähnt sei noch, daß der SO<sub>4</sub>-Rest viel langsamer aus dem Komplex austritt als das Chlor bei den Chromchloriden. Durch den Austritt von SO<sub>4</sub>-Resten aus dem Chromkomplex wird natürlich die beim Altern durch Entolung bewirkte Aziditätserniedrigung etwas gedämpft, denn die beim Austritt von SO<sub>4</sub>-Resten gebildeten Komplexe sind stärker hydrolysiert, also saurer, als die ursprünglichen SO<sub>4</sub>-reichen Komplexe.

### 3. Einfluß von Neutralsalzzusätzen.

Durch NaCl-Zusatz zu Chromchloridlösungen konnte erreicht werden, daß Cl komplex gebunden wird. Noch viel stärker begünstigt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zusatz den Eintritt von Sulfatgruppen in den Chromkomplex von Chromsulfatbrühen. Dies zeigt sich schon beim Altern der nicht erhitzten Lösungen (vgl. Tabelle 77 mit Tabelle 74). Die zunehmenden Aziditäten deuten auf Verolung.

Tabelle 77.

Kalt bereitete Hexaquo-chromsulfatlösung (10 g Cr/l) + Natriumsulfat. Die Lösung ist in bezug auf Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> m/2.

	pH	[H <sup>+</sup> ]	Komplex geb. SO <sub>4</sub>
			an Cr geb. Gesamt-SO <sub>4</sub> · 100
Sofort nach dem Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zusatz	2,99	1,02 · 10 <sup>-3</sup>	0,0
nach 2 Tagen	2,82	1,51 · 10 <sup>-3</sup>	13
nach 2 Wochen	2,56	2,75 · 10 <sup>-3</sup>	28
nach 7 Wochen	2,34	4,57 · 10 <sup>-3</sup>	34

Erwähnt sei noch, daß NaCl-Zusatz zu Chromsulfat- (bzw. Chromalaun-) Lösungen die Azidität erhöht, während Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zusatz die Azidität vermindert. Dies läßt sich deutlich durch den Farbenumschlag von Methylviolett<sup>1)</sup> zeigen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, aus der auch der Einfluß des Erhitzens (vor dem Salzzusatz) ersichtlich ist (siehe Tabelle 78).

Tabelle 78.

			Farbe auf Zusatz von Methylviolett
Chromalaunlösung (5 %ig)	nicht erhitzt	ohne Zusatz	violett
„ „ „	„ „	+ NaCl	blauviolett
„ „ „	„ „	+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rotviolett
„ „ „	aufgekocht	ohne Zusatz	blau
„ „ „	„	+ NaCl	grün
„ „ „	„	+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violett

Die Kochsalzwirkung wird zumeist durch Wasserentziehung (durch Ionenhydratation) erklärt, wodurch die vorhandenen Wasserstoffionen eine Konzentrationserhöhung erfahren. Die Wirkung des Natriumsulfats beruht auf der Bildung von SO<sub>4</sub>H-Ionen.



Da die Ionisierung der Schwefelsäure in der ersten Stufe ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4\text{H}'$ ) vollständiger verläuft als in der zweiten Stufe ( $\text{SO}_4\text{H}' \longrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4''$ ), so bedeutet die Bildung von 2 NaSO<sub>4</sub>H aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Verringerung der Azidität.

#### 4. Einfluß von Säure auf Hexaquochromsulfat.

##### a) Einfluß auf die nicht erhitzte Chromsulfatlösung.

Wie aus dem Vergleiche der Tabelle 79 mit Tabelle 75 ersichtlich ist, wirkt Säurezusatz hemmend auf den Eintritt von SO<sub>4</sub> in den Komplex.

Tabelle 79.

Kalt bereitete Hexaquochromsulfatlösung wurde mit HCl versetzt; nach verschiedenen Zeiten wurde eine der zugesetzten HCl-Menge äquivalente Menge NaOH zugegeben.

	Die Lösungen waren bzgl. HCl n/2	Die Lösungen waren bzgl. HCl n/1
Laugezusatz sofort	0	0,0
„ „ 2 Tage	0,1	0,1
„ „ 1 Woche	0,2	0,2
„ „ 2 Wochen	4,0	3,0
„ „ 7 Wochen	8,0	4,0

<sup>1)</sup> Der Farbenumschlag von Methylviolett im sauren Gebiet (pH = 3,2 bis pH = 0,6) erfolgt von rotviolett über violett, blauviolett, blau nach grün.



## b) Einfluß auf die gekochte Chromsulfatlösung.

Wie aus dem Vergleich der Tabelle 80 mit Tabelle 76 ersichtlich ist, begünstigt Salzsäurezusatz zu gekochten Chromsulfatlösungen den Austritt von Sulfatresten aus dem Chromkomplex, und zwar um so mehr, je länger man nach dem Säurezusatz altern läßt.

Tabelle 80.

Hexaquochromsulfatlösung wurde 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann abgekühlt, mit HCl versetzt (die Gesamtlösung war n/1 in bezug auf HCl) und nach verschiedenen Zeiten die der Salzsäure äquivalente Menge Natronlauge zugegeben.

		Kompl. geb. SO <sub>4</sub> an Cr geb. Gesamt-SO <sub>4</sub> · 100
Laugezusatz sofort	nach Säurezusatz	36
„ „ 2 Tage	„ „	28
„ „ 1 Woche	„ „	26
„ „ 2 Wochen	„ „	21
„ „ 7 Wochen	„ „	8

Schwefelsäure wirkt ähnlich wie Salzsäure hemmend auf den Eintritt von Sulfatresten in den Chromkomplex alternder Chromsulfatbrühen. Nach 7 Wochen waren nur 17% SO<sub>4</sub> (Prozent vom Gesamt-SO<sub>4</sub>) in komplexe Bindung getreten, während ohne Schwefelsäurezusatz unter sonst gleichen Bedingungen 27% SO<sub>4</sub> komplex gebunden wurden. Bei der Schwefelsäure überwiegt also offenbar die H<sup>+</sup>-Wirkung (hemmend auf Sulfatkomplexbildung) über die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Wirkung (fördernd auf Sulfatkomplexbildung; siehe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Wirkung Tabelle 77).

## 5. Einfluß der Dauer des Kochens.

Hexaquochromsulfat wurde 5 Minuten und 60 Stunden gekocht, dann abgekühlt und nach verschiedenen Zeiten gemessen. Die ermittelten p<sub>H</sub>-Werte sind in Tabelle 81 angegeben.

Tabelle 81.

	5 Minuten gekocht		60 Stunden gekocht	
	pH	[H <sup>+</sup> ]	pH	[H <sup>+</sup> ]
Sofort gemessen	1,21	6,2 · 10 <sup>-2</sup>	1,20	6,3 · 10 <sup>-2</sup>
nach 24 Stunden	1,27	5,4 · 10 <sup>-2</sup>	1,20	6,3 · 10 <sup>-2</sup>
nach 48 Stunden	1,29	5,1 · 10 <sup>-2</sup>	1,28	5,3 · 10 <sup>-2</sup>
nach 72 Stunden	1,31	4,9 · 10 <sup>-2</sup>	1,28	5,3 · 10 <sup>-2</sup>
nach 4 Wochen	1,48	3,3 · 10 <sup>-2</sup>	1,48	3,3 · 10 <sup>-2</sup>

Nach 5 Minuten langem Kochen hat die Chromsulfatlösung schon ihren Endzustand erreicht und weiteres 60stündiges Kochen bewirkt keine Änderung mehr. (Bei der Chromchloridlösung (s. d.) genügt 5 Minuten langes Kochen nicht, um endgültige Verolung zu bewirken.)

Beim Stehen nimmt die Azidität wieder allmählich ab, was durch Entolung zu erklären ist. Auch hier verhalten sich die verschieden lang gekochten Lösungen übereinstimmend.

Diese Übereinstimmung im Verhalten der 5 Minuten gekochten und der 60 Stunden gekochten Chromsulfatlösung zeigt sich auch bei der Einwirkung von Salzsäure (siehe Tabelle 82).

Tabelle 82.

Hexaquochromsulfat, 5 Min. bzw. 60 Std. gekocht, abgekühlt und mit Salzsäure versetzt.

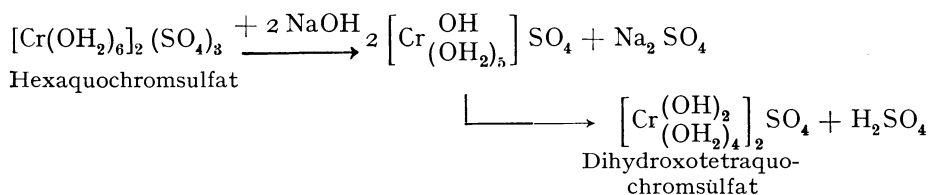
	5 Min. gekochte Lösung [H <sup>+</sup> ]	60 Stunden ge- kochte Lösung [H <sup>+</sup> ]
Sofort nach dem HCl-Zusatz gemessen	16,6 · 10 <sup>-2</sup>	16,6 · 10 <sup>-2</sup>
nach 24 Stunden	16,2 · 10 <sup>-2</sup>	16,6 · 10 <sup>-2</sup>
nach 48 Stunden	15,5 · 10 <sup>-2</sup>	15,8 · 10 <sup>-2</sup>
nach 72 Stunden	15,1 · 10 <sup>-2</sup>	14,8 · 10 <sup>-2</sup>
nach 4 Wochen	12,6 · 10 <sup>-2</sup>	12,6 · 10 <sup>-2</sup>

Es ergibt sich — im Vergleich zu den Chromchloridlösungen —, daß nicht nur die Verolung nach 5 Minuten Kochen beendet ist, sondern auch, daß eine Erhöhung der Azidität durch fortgesetztes Kochen nicht eintritt. Es liegt also kein Grund vor, bei den Chromsulfatlösungen die allmähliche Bildung von Sauerstoffbrücken anzunehmen. Vielleicht liegt die Ursache in dem unterschiedlichen Verhalten von Chromchlorid- und Chromsulfatbrühen darin, daß bei ersteren das Chlor ionisiert, bei letzteren (besonders nach dem Kochen) das SO<sub>4</sub> komplex gebunden ist. Im ersteren Falle ist die zur Bildung von Sauerstoffbrücken notwendige Säureabspaltung leicht möglich; im letzteren Falle ist dieser Vorgang durch die Haftintensität der SO<sub>4</sub>-Reste im Komplex gehemmt.

Man darf nicht annehmen, daß die vollständige Verolung der 5 Minuten gekochten Chromsulfatlösung zu einer hochkolloiden Lösung führen müßte. Die Molekülgröße des verolten Komplexes, d. h. der Kolloidcharakter der Lösung hängt vom Basizitätsgrade der Lösung ab. Hochkolloide Lösungen werden nur aus hochbasischen Brühen erhalten.

### Basische Chromsulfate.

Für basische Chromsulfate gilt mit einigen Abweichungen dasselbe, was für die basischen Chromchloride ausgeführt wurde. Die Abweichungen betreffen den Säurerest-Gehalt der Chromkomplexe, das Vorkommen anionischer Hydroxochromkomplexe, das wahrscheinliche Fehlen von  $\mu$ -Oxoverbindungen (Verbindungen mit Sauerstoffbrücken) und den Vorgang beim Basischmachen der Lösungen (Auftreten einer vorübergehenden Trübung). Was den letztgenannten Unterschied betrifft, so bestand die beim Basischmachen von Chromchloridlösungen (mit Natronlauge) bei ca. 30% Basizität auftretende Trübung aus Chromhydroxyd (siehe S. 360). In Chromsulfatlösungen tritt die Trübung schon bei ca. 14% Basizität auf, und sie besteht aus dem schwer löslichen Dihydroxotetraquochromsulfat. In beiden Fällen (beim Chlorid und beim Sulfat) geht die Trübung beim Altern wieder in Lösung, was durch Säurebildung bei der Verolung der gelöst gebliebenen Anteile zu erklären ist.



In stark gealterten Chromsulfat- (oder Chromalaun-) Lösungen tritt beim Basischmachen mit Natronlauge keine vorübergehende Trübung auf; denn es sind schon während des Alterns OIverbindungen entstanden, so daß die Bildung von wenig löslichem, unveroltem Dihydroxotetraquochromsulfat nicht mehr stattfinden kann.

Beim Basischmachen mit Soda bildet sich nicht Dihydroxochromsulfat, sondern es entstehen Karbonatochromkomplexe<sup>1)</sup>; vorübergehende Trübung tritt dabei nicht auf.

Durch Natronlauge basisch gemachte Chromsulfatlösungen werden beim Altern allmählich saurer (Analogie mit dem Verhalten der basischen Chromchloride); gleichzeitig treten beträchtliche Mengen von Säureresten ( $\text{SO}_4$ ) in den Chromkomplex (Unterschied von Chromchloriden). Dieser Eintritt von Sulfatoresten ist in basisch gemachten Chromsulfatlösungen größer als in den Lösungen des normalen Sulfates (vgl. Tabelle 83 mit Tabelle 75).

Tabelle 83.

	12 % basisch			33 % basisch			50 % basisch		
	pH	[H <sup>+</sup> ]	Komplex geb. $\text{SO}_4$ · 100 Gesamt- $\text{SO}_4$	pH	[H <sup>+</sup> ]	Komplex geb. $\text{SO}_4$ · 100 Gesamt- $\text{SO}_4$	pH	[H <sup>+</sup> ]	Komplex geb. $\text{SO}_4$ · 100 Gesamt- $\text{SO}_4$
5 Min. n. d. Basisch- machen gemessen	4,23	$5,89 \cdot 10^{-5}$	5,7						
19 Std. „				3,63	$2,34 \cdot 10^{-4}$	29,1			
34 Std. „							3,51	$3,09 \cdot 10^{-4}$	39,4
2 Tage „	2,84	$1,45 \cdot 10^{-3}$	24,8	3,10	$7,95 \cdot 10^{-4}$	36,4	3,34	$4,57 \cdot 10^{-4}$	38,9
2 Wochen „	2,51	$3,09 \cdot 10^{-3}$	31,3	2,99	$1,02 \cdot 10^{-3}$	37,6	3,32	$4,78 \cdot 10^{-4}$	39,9
7 Wochen „			40,2	2,93	$1,175 \cdot 10^{-3}$	39,9	3,31	$4,90 \cdot 10^{-4}$	38,7

Das Basischmachen mit Natronlauge erfordert bei Basizitäten über 12 % erhebliche Zeit, da die anfängliche Trübung wieder in Lösung gegangen sein muß, ehe man mit dem Laugenzusatz fortfahren kann. Schon während dieser Zeit findet Verolung und Eintritt von  $\text{SO}_4$ -Resten in den Chromkomplex statt; dies ist bei der 50 % basischen Lösung in so hohem Maße der Fall, daß weiteres

<sup>1)</sup> Vgl. S. 425.

Altern keine wesentliche Veränderung mehr verursacht. Je höher der Basizitätsgrad, desto rascher treten  $\text{SO}_4$ -Reste in den Chromkomplex; das Maximum der komplex gebundenen  $\text{SO}_4$ -Reste scheint aber vom Basizitätsgrade unabhängig zu sein.

Sodazusatz zu heiß bereiteten Chromalaunlösungen verursacht — zum Unterschied von Natronlaugezusatz zu kalt bereiteten Chromsulfatlösungen — eine Verringerung der komplex gebundenen  $\text{SO}_4$ -Mengen, wie aus den von W. Schindler und K. Klanfer<sup>1)</sup> veröffentlichten Versuchsergebnissen hervorgeht (s. Tabelle 84<sup>2)</sup>). Die Wirkung von Natronlauge auf kalt bereitete Chromsulfatlösung ist in Tab. 85 zum Vergleich nochmals angegeben.

Tabelle 84.

Durch Sodazusatz bewirkte Basizität	Komplex geb. $\text{SO}_4$ pro 1 Cr	Komplex geb. $\text{SO}_4$ AnCr geb. Gesamt- $\text{SO}_4 \cdot 100$
0	1,32	43
5,0	1,21	42
12,8	1,03	39,3
19,5	0,946	39,2
27,7	0,850	39,2
35,1	0,736	37,7
44,0	0,623	37,2
51,2	0,483	33,0
58,0	0,294	23,3

Tabelle 85.

Durch Natronlauge-Zusatz bewirkte Basizität	Komplex geb. $\text{SO}_4$ An Cr geb. Gesamt- $\text{SO}_4 \cdot 100$ (nach 2 Tagen gemessen)
12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	24 · 8
33 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	36 · 4
50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	38 · 9

Durch Erhitzen der mit Natronlauge basisch gemachten Lösungen wird die Hydrolyse und die Verolung gesteigert; dies äußert sich in der erhöhten Azidität der abgekühlten Lösungen. Beim Altern nimmt diese Azidität wieder ab, da Säure bei der Einwirkung auf die durch Entolung gebildeten Hydroxogruppen verbraucht wird. Tabelle 86 zeigt die Aziditäten einer nicht erhitzten und einer 5 Minuten gekochten 33% basischen Chromsulfatlösung und die Änderungen der Aziditäten beim Altern dieser Lösungen. Man sieht, daß 5 Minuten langes Kochen stärker verolend und deshalb stärker aziditätserhöhend wirkt als 4 Wochen langes Altern ( $[\text{H}^+] = 3,9 \cdot 10^{-3}$  gegenüber  $[\text{H}^+] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ ). Bei langem Stehen werden die beiden Lösungen wahrscheinlich identisch, indem die Verolung der

<sup>1)</sup> Coll. 1928, 97; 1929, 121.

<sup>2)</sup> Die letzte Vertikalreihe ist aus den Zahlen der beiden ersten Vertikalreihen berechnet, um den Vergleich mit den Zahlen der Tabelle 81 zu erleichtern.

nicht erhitzten Lösung und die Entolung der erhitzten Lösung zum gleichen Produkte führen. Dies zeigt sich in den  $p_H$ -Werten der 4 Wochen gealterten Lösungen.

Tabelle 86.

	nicht erhitzt		5 Min. gekocht	
	$p_H$	$[H^+]$	$p_H$	$[H^+]$
Sofort	4,24	$5,8 \cdot 10^{-5}$	2,41	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Nach 24 Stunden	3,19	$6,5 \cdot 10^{-4}$	2,53	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Nach 48 Stunden	3,12	$7,6 \cdot 10^{-4}$	2,60	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Nach 4 Wochen	2,93	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,86	$1,4 \cdot 10^{-3}$

## 17. Kapitel.

## Andere anorganische Chromverbindungen.

Neben den Chromchloriden und Chromsulfaten spielen die anderen anorganischen Chromsalze gerbereitechnisch nur eine untergeordnete Rolle.

Das Chromnitrat, Hexaquochromnitrat =  $[Cr(OH_2)_6](NO_3)_3 \cdot 3(H_2O)$ , ist nur als Ausgangsstoff für die Herstellung von Hexaquochromchlorid und -sulfat, nicht aber als Gerbsalz wichtig. Seine Bedeutung liegt darin, daß nur das Hexaquoosalz, nicht aber die Nitrato-Chromkomplexe beständig sind; letztere sind nicht bekannt. Das Grünwerden von Chromnitratlösungen beim Erhitzen ist einzig auf Hydrolyse und Verolung, nicht aber auf Eintritt von Säureresten in den Chromkomplex zurückzuführen<sup>1)</sup>. Von allen Säureresten hat der Nitrato-rest die geringste Neigung zur Chromkomplexbildung.

Von gemischten Chloridsulfaten des Chroms sei auf die in der allgemeinen Zusammenstellung (siehe S. 336 u. 337) erwähnten Verbindungen hingewiesen.

Karbonato-Chromverbindungen sind zwar nicht isoliert worden, ihre Bildung beim Basischmachen von Chrombrühen mit Soda ist aber erwiesen und ihr Vorkommen in zahlreichen technischen Chrombrühen von Bedeutung. Die beim Basischmachen mit Soda entstehenden Chrombrühen unterscheiden sich in mehrfacher Hinsicht von den mit Natronlauge basisch gemachten Lösungen. Diese Unterschiede betreffen die Farbe der Lösungen, das Ausbleiben vorübergehender Trübungen während des Basischmachens, die Ausflockungszahl und die Basizitätszahl (bei Wahl einer geeigneten Basizitätsbestimmungsmethode).

Die Farbe der Lösung ist beim mäßigen Basischmachen mit Soda violett<sup>2)</sup>, beim gleichstarken Basischmachen mit Natronlauge grün. Vorübergehende Trübung tritt nur beim Basischmachen mit Lauge, nicht aber beim Basischmachen mit Soda auf. Die Ausflockungszahl ist verschieden, je nachdem man mit Soda oder mit Lauge basisch gemacht hatte; sie ist auch verschieden, je nachdem man sie durch Zufießen von Sodalösung oder von Lauge bestimmt. Die Basizitätszahl ist bei den mit Soda basisch gemachten Brühen wesentlich

<sup>1)</sup> N. Bjerrum loc. cit.

<sup>2)</sup> Bei größerem Sodazusatz entstehen grüne Brühen, weil die grüne Farbe der Hydroxogruppen dann die violette Farbe der Karbonatogruppen überwiegt.

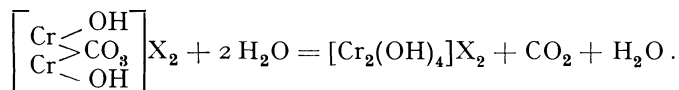
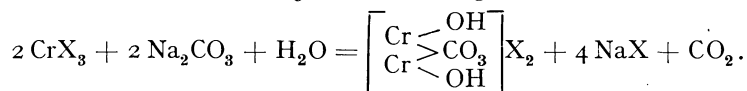
niedriger als bei den mit Lauge basisch gemachten Brühen. Der Unterschied ist um so größer, je basischer die Brühe gemacht wurde. Der Unterschied verschwindet allmählich beim Altern und rasch beim Erhitzen der Brühen.

Alle diese Erscheinungen lassen sich zwanglos durch die Bildung von Karbonatokomplexen (bei Einwirkung von Soda auf Chromsalzlösungen) erklären. Diese Karbonatokomplexe sind wenig beständig; sie werden beim Altern langsam, beim Erhitzen rasch in Hydroxokomplexe umgewandelt.

Ein genau definiertes Karbonatohydroxo-Chromsalz ist nicht isoliert und konstitutionell aufgeklärt worden. Wenn man als Typus eines solchen Salzes

die Formel  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cr} < \text{OH} \\ > \text{CO}_3 \\ \text{Cr} < \text{OH} \end{array} \right] \text{X}_2$  wählt, so lassen sich Bildung und Umwandlung beim

Altern bzw. Erhitzen durch folgende Gleichungen anschaulich machen:



Näheres über Karbonatochromkomplexe wird im 20. und 21. Kapitel (siehe S. 413 und S. 425) mitgeteilt.

Sulfitochromverbindungen bilden sich bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf Chromsalzlösungen. In isoliertem Zustande sind sie nicht bekannt, in Lösung sind sie aber nachgewiesen. Wegen ihrer Gerbwirkung, die sich besonders stark in ungeladenen und auch in anionischen Chromkomplexen äußert, verdienen sie das Interesse des Gerbereichemikers.

Setzt man Natriumsulfit zu einer  $\frac{1}{3}$  basischen Chromsulfatlösung, die vor dem Basischmachen  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht war, so beobachtet man bei geringen Zusätzen wachsende Basizität, bei größeren Zusätzen Verzögerung der Ammoniakfällung (Maskierung gegen Ammoniak). Mit wachsenden Sulfitzusätzen wachsen auch die komplex gebundenen Sulfitmengen, bis diese bei Zusatz von 2 Mol Sulfit pro 1 Cr ein Maximum von 1 Mol  $\text{SO}_3$  pro 2 Cr erreichen. Da die entstehende Verbindung auch  $\text{SO}_4$  komplex gebunden enthält, anodisch wandert und die Basizitätszahl 30% aufweist, so wird man ihr (mit Vorbehalt) die Formel  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3)(\text{SO}_4)_2]^{2-} \text{Na}_2^+$  zuschreiben dürfen.

Beim Stehenlassen erweisen sich die Sulfitochrombrühen als unbeständig, denn sie scheiden allmählich einen sulfatfreien Hydroxo-Sulfito-Chromkomplex unlöslich ab. Die steten Umwandlungsreaktionen in diesen Sulfitochrombrühen sind wohl für das besondere Gerbvermögen derselben verantwortlich. Wie Tabelle 87 zeigt, nimmt das Gerbvermögen (aufgenommene Chrommengen und Gerbgeschwindigkeit) mit wachsenden Sulfitzusätzen zu, bis bei  $1\frac{1}{2}$  Molen Sulfit pro 1 Cr ein Maximum erreicht wird. Hier hat man es schon mit anionischen Chromkomplexen zu tun, die mit Alkali nicht gefällt werden (Ausflockungszahl =  $\infty$ ); überraschenderweise üben diese Gerbbrühen eine stärkere Gerbwirkung aus als die sulfatfreien kationischen Ausgangsbrühen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> E. Stiasny und L. Szegö, Coll. 1926, 41.

Tabelle 87.

Art der Chrombrühe (2,5 g/l Cr)	% Cr im Hautpulver nach einer Gerbdauer von		
	1 Stunde	4 Stunden	24 Stunden
CrOHSO <sub>4</sub>	0,98	1,45	2,32
CrOHSO <sub>4</sub> + 1/4 Mol Sulfid	0,73	1,23	2,70
CrOHSO <sub>4</sub> + 1/2 „ „	0,94	1,90	2,92
CrOHSO <sub>4</sub> + 1 „ „	1,85	2,96	3,60
CrOHSO <sub>4</sub> + 1 1/2 „ „	3,0	3,74	4,56
CrOHSO <sub>4</sub> + 3 „ „	1,35	1,98	3,26
CrOHSO <sub>4</sub> + 10 „ „	0,09	0,11	0,16

Über den praktischen Wert von Sulfidochrombrühen liegen günstige Erfahrungen auch von russischen Gerbereichemikern vor<sup>1)</sup>. (Weiteres siehe S. 472.)

Von anderen anorganischen Chromsalzen seien die der Borsäure, Thiochwefelsäure und Phosphorsäure genannt; diese bilden sich wahrscheinlich, wenn man Chromsalzlösungen mit den Alkalisalzen der genannten Säuren basisch macht und wenn man Chromleder mit diesen Alkalisalzen neutralisiert. Daß sich beim Basischmachen von Chrombrühen mit Borax, Thiosulfat und anderen Stoffen komplexe Chromsalze verschiedener Art bilden, wird durch den verschiedenen Farbton und den verschiedenen p<sub>H</sub>-Wert der entstandenen Brühen wahrscheinlich gemacht. Tabelle 88 gibt einige derartige Beobachtungen bei Verwendung äquivalenter Mengen von NaOH, NH<sub>4</sub>OH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> zum Basischmachen von Chromalaunlösungen an<sup>2)</sup>.

Tabelle 88.

Zum Basischmachen wurde verwendet	Chromalaunlösung kalt bereitet; 1/3 basisch gemacht 10 g/l Cr		Chromalaunlösung 1/2 Stunde am Rückflußkühlerge- kocht; 1/3 basisch gemacht; 10 g/l Cr		Chromalaunlösung 1/2 Stunde am Rückflußkühlerge- kocht, 1/3 basisch gemacht, dann nochmals aufge- kocht; 10 g/l Cr	
	Farbe	pH	Farbe	pH	Farbe	pH
NaOH	grün	3,07	grün	2,95	grün	2,74
NH <sub>4</sub> OH	„	3,08	„	2,97	„	2,76
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	violett	3,05	„	2,95	„	2,75
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	„	2,40	„	2,32	„	2,05
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„ *)	4,72	„ *)	3,48	„ *)	2,50
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	„	2,67	„	2,45	„	1,91

\*) Schwefelabscheidung.

### Chromhydroxyd.

Auch das Verhalten von Chromhydroxyd ist für den Gerbereichemiker von Interesse, denn die Veränderungen, die Chromhydroxyd beim Altern erleidet,

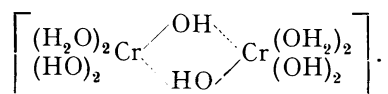
<sup>1)</sup> P. Pawlowitsch, Der Gerber, 1930.

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Versuche von G. Walther (Darmstadt 1927).

ähneln den Veränderungen, die Chromleder beim Lagern erfährt. Frisch gefälltes Chromhydroxyd ist in schwachen organischen Säuren (z. B. Essigsäure) und in starken Mineralsäuren (z. B. Salzsäure) leicht löslich. Beim Altern verschwindet zuerst die Löslichkeit in Essigsäure und später auch die in Salzsäure. Beim Erhitzen (in wäßriger Suspension) geht diese Verringerung der Löslichkeit wesentlich rascher vonstatten. Man hat es hier augenscheinlich mit Verolungserscheinungen zu tun. Das durch Altern oder Erhitzen verolte Chromhydroxyd ist gegen Säuren widerstandsfähig geworden; gleichzeitig ist durch Verolung eine Molekülvergrößerung erfolgt, die zur Bildung kolloider Teilchengrößen führt und das Auftreten kolloider Lösungen von Chromhydroxyd verständlich werden läßt. Bei manchen, auf Chromhydroxyd lösend wirkenden Säuren hat man es deutlich mit Komplexbildungen zu tun. Dies gilt besonders für Weinsäure und Oxalsäure. Die Weinsäure-Chromkomplexe können größere Azidität besitzen als die Weinsäure selbst, was sich aus der Beobachtung ergibt, daß durch Einwirkung von Chromhydroxyd auf Weinsäure der  $p_H$ -Wert der Lösung abnimmt<sup>1)</sup>. Die Fähigkeit von Weinsäure, Oxalsäure u. a. organischen Säuren, mit hochbasischen, unlöslichen Chromverbindungen lösliche Komplexe zu bilden, wurde von H. R. Procter und anderen zur Entgerbung von Chromleder verwertet.

Im Sinne dieser Ausführungen wird man die im Schrifttum angegebenen verschiedenen Chromhydroxyde<sup>2)</sup> folgendermaßen auffassen können:

- a) Das „normale“ Chromhydroxyd. Dieses entsteht aus Hexaquo- und Azidochromsalzen durch kalte Fällung mit der berechneten Menge Ammoniak. Sofort in Säure gelöst, liefert es eine blauviolette Lösung von Hexaquosalz. Seine Formel ist nach Fremy (1846)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Da auch die Neutralisationswärmen, die beim Zusatz von 1, 2 und 3 Molen HCl frei werden, für die Gegenwart von 3 Hydroxogruppen sprechen, so wird man das „normale“ Chromhydroxyd als Trihydroxotriaquochrom auffassen und ihm die Formel
- $$\left[ \text{Cr} \begin{array}{l} (\text{OH})_3 \\ (\text{OH}_2)_3 \end{array} \right]$$
- zuschreiben müssen.
- b) Ein teilweise ( $1/3$ ) veroltes Chromhydroxyd erhält man aus gekochter Chromsulfat- oder Chromchloridlösung durch Zusatz der berechneten Basenmenge. Dieses Hydroxyd verbindet sich nur mit 2 Äquivalenten Säure unter Bildung grüner (nicht violetter) Lösungen. Ein drittes Säureäquivalent verursacht keine weitere Wärmetönung. Dieses Verhalten entspricht der Formel:



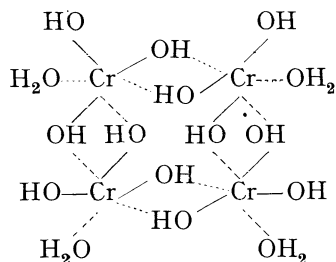
- c) Durch langes Altern oder längeres Erhitzen von Chromhydroxyd oder durch Altern einer alkalischen Chromhydroxydlösung und Kochen der gealterten Lösung entstehen stärker verolte Chromhydroxyde, die nur  $1/2$  bzw. 1 Äqu. Säure verbrauchen und dabei grüne, stark verolte basische Chromsalzlösungen liefern.

<sup>1)</sup> Siehe Dissertation Tacheci (Darmstadt 1931).

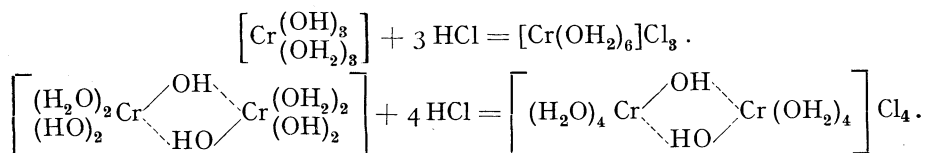
<sup>2)</sup> Siehe besonders N. Bjerrum, Studier over basiske Kromiforbindelser (Kopenhagen 1908).



Als Beispiel sei die Formel eines  $\frac{2}{3}$  verolten Chromhydroxyds angegeben:



Daß kalt gefälltes Chromhydroxyd mit Salzsäure violette Chromchloridlösung liefert, während heiß gefälltes Chromhydroxyd sich in Salzsäure mit grüner Farbe löst, war schon lange bekannt (Recoura)<sup>1)</sup>. Die Erklärung ergibt sich nach folgenden Gleichungen, nach denen das kalt gefällte Trihydroxotriaquochrom mit Salzsäure violette Hexaquochromchloridlösung bildet, während das heiß gefällte, teilweise verolte Chromhydroxyd nur mit den unverolten Hydroxogruppen mit Salzsäure reagiert und grünes, veroltes, basisches Chromchlorid liefert:



Beim Altern von Chromleder machen sich ähnliche Vorgänge wie beim Altern von Chromhydroxyd bzw. von stark basischen Chromsalzen geltend. Diese äußern sich darin, daß Chromleder gleich nach der Gerbung gegen Säuren und Alkalien empfindlicher ist als nach einiger Lagerzeit. Auch die Entchromung von Chromlederabfällen für die Leimbereitung ist um so schwieriger, je älter die Abfälle sind.

Es ist ferner bekannt, daß der Gehalt an freier Säure beim Altern des Chromleders wächst und daß auch der Basizitätsgrad des im Leder befindlichen Chromsalzes beim Lagern zunimmt<sup>2)</sup>. Dies deutet auf Verolungsvorgänge im Chromleder, bei denen das hochbasische Salz weiter verolt und dabei infolge Störung des hydrolytischen Gleichgewichtes zur Bildung von freier Säure und höher basischem Chromsalz Anlaß gibt.

## 18. Kapitel.

### Chromsalze organischer Säuren.

Es ist zweckmäßig, die Chromsalze einbasischer organischer Säuren von den Chromsalzen zweibasischer organischer Säuren zu unterscheiden. Gerbereitechnisch sind von ersteren besonders die Formiate, von letzteren die Oxalate hervorzuheben.

<sup>1)</sup> Siehe N. Bjerrum, Studier usw. S. 128.

<sup>2)</sup> K. H. Gustavson, J.A.L.C.A. **22**, 102, (1927); siehe auch Coll. 1927, 115.

## Chromformiate.

Zum Unterschied von den Chromsalzen anorganischer Säuren, die als Hexaquosalze (violette Reihe) und Azidochromsalze (grüne Reihen) vorkommen, unterscheidet man bei den Chromformiaten (und dies gilt auch für die Chromsalze anderer einbasischer organischer Säuren) drei Verbindungstypen:

1. Das Hexaquochromformiat:  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{HCOO})_3$ .
2. Die Hexaformiatodihydroxotrichromsalze:  $[\text{Cr}_3(\text{HCOO})_6(\text{OH})_2]\text{X}$ . X = ein einwertiger Säurerest.
3. Die Hexaformiatochromiate:  $[\text{Cr}(\text{HCOO})_6]\text{Me}_3$ . Me = ein einwertiges Metall.

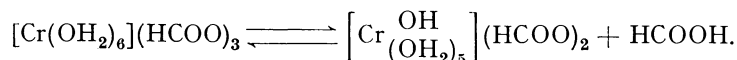
1. Das Hexaquochromformiat wird nach A. Werner<sup>1)</sup> durch Verreiben von Dihydroxotetraquochromsulfat mit Ameisensäure, zweckmäßiger aber durch tropfenweisen Zusatz einer gesättigten Natriumformiatlösung zu eisgekühlter, konzentrierter Chromnitratlösung<sup>2)</sup> hergestellt. Es bildet grauviolette Kristalle, die sich nur mäßig in Wasser mit grüner Farbe lösen; die gesättigte Lösung ist ca. 0,1 molar. Beim Altern der Lösung treten Farbänderungen der Lösung (erst violett, dann wieder grün) und Aziditätserhöhung auf (siehe Tabelle 89).

Tabelle 89.

0,1 molare Hexaquochromformiatlösung.

Zeit der Beobachtung	Farbe	pH-Wert
Sofort nach dem Auflösen	grün	4,18
Nach 1 Stunde	„	4,15
„ 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Stunden	„	4,10
„ 4 „	„	4,05
„ 8 „	violett	3,92
„ 10 „	„	3,86
„ 18 „	„	3,79
„ 3 Tagen	„	3,40
„ 6 „	„	3,32
„ 14 „	„	3,26
„ 80 „	grün	3,22
„ 150 „	„	3,22
„ 360 „	„	3,23

Die anfänglich grüne Farbe stammt vom Hydroxopentaquochromformiat, das sich durch sofortige Hydrolyse aus dem Hexaquosalz bildet:

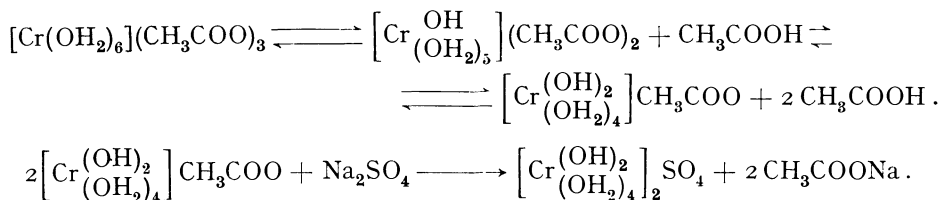


Daß die Hydrolyse nicht bis zum Dihydroxosalz fortschreitet, ergibt sich aus dem Ausbleiben einer Fällung beim Zusatz von Natriumsulfat; denn der Dihydroxochromkomplex müßte mit Sulfationen eine Fällung von unlöslichem Dihydroxochromsulfat geben. Beim Chromazetat, das in wässriger Lösung

<sup>1)</sup> Ber. **41**, 3447 (1908).

<sup>2)</sup> E. Stiasny und G. Walther, Coll. 1928, 420.

bis zur Dihydroxostufe hydrolysiert ist, tritt die Fällung mit Natriumsulfat auf:



Die Farbänderung von grün nach violett hängt mit einer weitgehenden Änderung des Chromkomplexes zusammen. Dies läßt sich durch das allmähliche Verschwinden der Fällbarkeit mit Kaliumbisulfat und Alkohol<sup>1)</sup> (Bildung von Chromalaun aus Hydroxopentaquosalz) zeigen (siehe Tabelle 90).

Tabelle 90.  
Alaunfällung mit  $\text{KHSO}_4$  + Alkohol.

Zeit der Fällung	Farbe der Lösung	Vom Gesamtchrom als Alaun gefällt %
Sofort	grün	89,2
Nach 2 Stunden	„	62,7
„ 7 „	grün-violett	31,7
„ 9 „	violett	22,8
„ 22 „	„	5,7
„ 48 „	„	3,9
„ 3 Monaten	„	0,58

Die violette Farbe stammt von Formiatgruppen, die in den Chromkomplex gewandert sind. Dieser Vorgang läßt sich durch titrimetrische Bestimmung der ionogen gebundenen Ameisensäure mit  $\text{NaOH}$  verfolgen<sup>2)</sup>. Es zeigt sich dabei, daß nach 24stündigem Altern einer gesättigten Hexaquochromformiatlösung 1 Formiatoest in den Komplex getreten ist, und daß nach sechsmonatigem Altern nahezu 2 Formiatoeste aus dem ionogenen Zustand in den komplex gebundenen Zustand übergeführt wurden. Die so zunächst entstehenden Formiatohydroxochromkomplexe sind aber unbeständig (nicht isolierbar) und gehen allmählich in verolte Komplexe mit Formiatbrücken (siehe später) über, deren Farbe grün ist.

Mit dem Auftreten komplex gebundener Formiatoeste läuft parallel die Maskierung gegen Alkali, die sich anfangs in einer Zunahme der Ausflockungszahl, und schließlich in der Nichtfällbarkeit mit kaltem Alkali (A. Z. =  $\infty$ ) äußert.

Viel rascher und weitergehend als die Alterungsvorgänge sind die Veränderungen, welche Hexaquochromformiatlösungen beim Erhitzen erleiden. Die hierbei stattfindenden Farbenänderungen, Aziditätserhöhung und Ausflockungszahl sind aus Tabelle 91 ersichtlich.

<sup>1)</sup> Reaktion von N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. Chem. 118/120 (1920/21).

<sup>2)</sup> Siehe Coll. 1928, 394.

Tabelle 91.

Dauer des Kochens	Farbe	pH-Wert	Ausflockungszahl <sup>1)</sup>
0	grün	4,15	2,73
1 Minute	violett	3,28	4,43
1/2 Stunde	„	3,09	4,74
1 „	„	3,05	4,92
6 Stunden	blaugrün	2,89	5,54
12 „	grün	2,83	5,74
60 „	„	2,71	6,03

Es findet auch hier Hydrolyse, dann Einwandern von Formiatgruppen in den Chromkomplex (grün  $\longrightarrow$  violett) statt. Bei längerem Erhitzen wird Ameisensäure aus den stark verolten Komplexen wieder abgespalten und es bleibt nach 60stündigem Kochen am Rückflußkühler ein hochbasisches, stark veroltes Chromformiat neben viel freier Ameisensäure zurück. Dies läßt sich aus Dialysierversuchen und aus dem Salzsäureverbrauch durch unverolte Hydroxogruppen entnehmen, wie dies aus den Tabellen 92 u. 93 ersichtlich ist.

Tabelle 92.

Je 10 ccm der verschieden lange gekochten Hexaquochromformiatlösungen (0,68 g Cr/l) wurden in kleine Dialysierhülsen gebracht und diese in 100 ccm Wasser eingehängt. Nach 60stündiger Dialyse wurden Dialysat und Dialysierückstand auf Chromgehalt und Ameisensäuregehalt untersucht.

Dauer des Erhitzens	Dialysat			Dialysierbarkeit des Chroms in %	Rückstand		
	% vom Gesamt-Cr	% vom Gesamt-HCOOH	Basizität des Salzes o/o + a ccm freie Säure		% vom Gesamt-Cr	% vom Gesamt-HCOOH	Basizität des Salzes o/o
0	90,4	91,5	0,5	99,4	8,0	7,0	12,4
1/2 Stunde	71,7	82,7	4,25	78,8	10,15	8,15	20,0
1 1/2 Stunden	57,7	77,6	7,75	63,4	28,7	9,93	65,5
6 „	39,8	75,0	13,9	43,7	60,7	14,0	77,0
12 „	25,3	76,4	20,0	27,8	75,4	15,7	79,0
60 „	8,9	76,4	26,5	9,8	91,4	15,7	82,7

Die Zahlen in Spalte 4 bedeuten % basisches Salz und freie Säure in ccm n/10 NaOH. Die Zahlen in Spalte 5 sind berechnet aus wirklich dialysiertem Chrom im Verhältnis zu maximal dialysierbarem Cr bei Einstellung des vollständigen Gleichgewichts. Dies wäre erreicht, wenn 90,9% des Chroms sich in der Außenflüssigkeit befände. Spalte 5 zeigt also, daß ungekochte Formiatlösung vollständig dialysiert.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung nicht nur die beim Kochen stetig erfolgende Abspaltung von Ameisensäure, sondern auch die zunehmende Molekülgröße (abnehmendes Dialysiervermögen) des verolten Chromkomplexes.

Daß es sich hier tatsächlich um Verolung handelt, wird durch die Zahlen der Tabelle 93 bewiesen, aus denen hervorgeht, daß mit zunehmender Kochdauer die Beständigkeit gegen Salzsäure zunimmt. Nach 6- bis 12stündigem Erhitzen stimmen die durch HCl-Zusatz bei vollständiger Verolung erwarteten (berech-

<sup>1)</sup> Zur Bestimmung der Ausflockungszahl wurden 25 ccm der Lösungen des Hexaquochromformiat (0,5 g Cr/l) mit n/10 NaOH bis zur Trübung titriert.

neten)  $p_H$ -Werte mit den gefundenen  $p_H$ -Werten überein, was auf vollständige Verolung schließen läßt.

Tabelle 93.

50 ccm der nach dem Erhitzen abgekühlten Lösungen (0,5 g Cr/l) wurden mit 0,5 ccm n/l HCl versetzt und der  $p_H$ -Wert bestimmt.

Dauer des Erhitzens	$p_H$ -Wert vor HCl- Zusatz	$p_H$ -Wert nach HCl-Zusatz	
		berechnet	gefunden
0	3,65	1,99	2,90
1 Minute	3,38	1,98	2,65
$\frac{1}{2}$ Stunde	3,17	1,97	2,30
1 „	3,10	1,97	2,20
6 Stunden	2,91	1,96	2,00
12 „	2,85	1,95	1,93

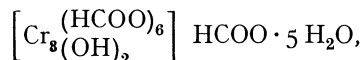
Das Verhalten des Hexaquochromformiats gegen Alkali ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Setzt man 2 n NaOH zu einer 0,1 molaren Lösung des Chromsalzes, so tritt bei 26—27% Basizität die erste Trübung auf, die beim Stehen unter Farbenumschlag (nach violett) wieder in Lösung geht. Durch weiteren vorsichtigen Alkalizusatz kann man bis zu 50% Basizität erzielen. Beim Altern der basisch gemachten Lösungen tritt — ähnlich wie bei den Chromchloriden und Chromsulfaten — Aziditätserhöhung auf (siehe Tabelle 94).

Tabelle 94.

Dauer des Alterns	Basizität		
	16,6 % PH	33,3 % PH	50 % PH
0	4,66	5,20	5,64
12 Stunden	—	4,60	5,23
24 „	3,89	4,53	—
2 Tage	—	—	5,16
4 „	3,80	4,32	5,00
45 „	3,64	4,21	4,91
7 Wochen	3,61	4,16	4,83

Die frisch bereiteten Lösungen wandern rein kathodisch; mit zunehmendem Altern wächst der anodisch wandernde Anteil, und zwar um so mehr, je basischer die Brühe gemacht wurde. Mit diesen Umwandlungen ist eine zunehmende Maskierung gegen Alkali verknüpft; frisch bereitete Lösungen werden durch  $NH_3$  sofort gefällt; nach wenigen Tagen ist die Fällbarkeit verschwunden. Damit ist auch eine rasche Abnahme des Gerbvermögens verbunden. Gegen Erhitzen sind die basisch gemachten Chromformiatlösungen sehr empfindlich. Eine 33% basische Lösung flockt schon nach 1 Minute langem Kochen aus; eine ebenso basische Chromchloridlösung verträgt tagelanges Kochen ohne auszuflocken.

Das Hexaformiatodihydroxochromformiat,



das im folgenden abgekürzt „Trichromsalz“ genannt werden soll, wird durch Erhitzen von Chromhydroxyd mit Ameisensäure dargestellt<sup>1)</sup>. Es entsteht auch aus dem Hexaquochochromformiat, wenn man eine gesättigte Lösung desselben 1—2 Minuten auf 60—80° C erwärmt und dann abkühlt, sowie aus Hexaformiato-Natriumchromiat bei längerem Altern einer möglichst konzentrierten Lösung; es tritt überhaupt häufig beim Arbeiten mit Chromformiaten auf, bildet aber nur in konzentrierten Lösungen eine einigermaßen beständige Umwandlungsform. Es kristallisiert in grünen Nadeln, die in Wasser nur wenig löslich sind. Die kaltgesättigte Lösung ist ca. 0,004 molar, d. h. sie enthält 0,6 — 0,7 g Cr/l<sup>2)</sup>. Beim Altern dieser Lösung tritt Farbänderung (grün → violett) und Aziditätserhöhung auf, wie aus Tabelle 95 hervorgeht.

Tabelle 95.

Zeit der Beobachtung		Farbe	pH-Wert
Sofort		grün	4,81
Nach	10 Minuten	„	4,74
„	30 „	„	4,40
„	4 Stunden	„	4,06
„	24 „	„	3,76
„	48 „	blaugrün	3,68
„	80 „	„	3,63
„	96 „	violett	3,61
„	120 „	„	3,61
„	63 Tagen	„	3,61
„	115 „	„	3,61

Diese Alterungsvorgänge sind mit einem Austritt von Ameisensäureresten aus dem Komplex verbunden, was sich durch Titration der ionogen gebundenen Ameisensäure mit n/10 NaOH zeigen läßt<sup>3)</sup>. Zur Erläuterung der Zahlen in Tabelle 96 sei erwähnt, daß ein titrierbarer Ameisensäurerest 0,85 ccm n/10 NaOH verbrauchen würde und daß bei der Überführung sämtlicher Ameisensäurereste in ionogene Bindung ein Verbrauch von 5,92 ccm n/10 NaOH zu erwarten wäre. Nach 18tägigem Altern sind 3,57 Mole Ameisensäure im Titrationskomplex zurückgeblieben.

<sup>1)</sup> Häussermann, Zeitschr. f. prakt. Chem. **50**, 383 (1894); A. Werner, Ber. **41**, 3447 (1908); Weinland, Ber. **42**, 2997 (1909).

<sup>2)</sup> Eine genaue Bestimmung ist wegen der Unbeständigkeit des Salzes nicht möglich.

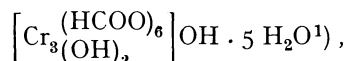
<sup>3)</sup> Die allmähliche Ionisierung von Formiatoresten läßt sich auch zeigen, wenn man eine konzentrierte Lösung von Hexaformiatodihydroxo-Chrom-Chlorid altern läßt und von Zeit zu Zeit auf Rotfärbung mit stark verdünnter Eisenchloridlösung prüft.

Tabelle 96.

Änderung der mit Natronlauge und Phenolphthalein titrierbaren Ameisensäure. Es wurden 20 ccm einer Lösung von 0,66 g Cr/l rasch mit n/10 NaOH und 1 ccm 1%igem Phenolphthalein auf deutlich Rot titriert.

Alter der Lösung	ccm n/10 NaOH	Bemerkung
16 Stunden	1,2	Lösung nach dem Rotwerden noch klar, flockt aber dann sehr rasch aus.
40 „	2,0	
64 „	2,3	
6 Tage	2,8	
18 „	2,9	
2 Monate	2,9	

Daß der ursprüngliche Trichromkomplex schon nach 24 Stunden größtenteils umgewandelt ist, läßt sich durch die Fällbarkeit des Trichromsalzes mit Natronlauge zeigen; hierbei bildet sich die wenig lösliche Trichrombase:



die abfiltriert wird, worauf man im Filtrat eine jodometrische Chrombestimmung vornimmt. Tabelle 97 zeigt die aus dem Trichromchlorid bei Vermeidung eines Alkaliüberschusses<sup>2)</sup> gefundenen Zahlen (das Trichromformiat gibt mit Natronlauge keine Fällung).

Tabelle 97.

Messung der Umwandlung des Trichrom-Kations durch seine Fällbarkeit als Base.

Zeit der Fällung	Basenfällung in % des Gesamtchromgehalts
Sofort	84,1
Nach 10 Minuten	62,8
„ 5 Stunden	13,7
„ 18 „	7,0
„ 5 Tagen	0,2

Die Veränderungen, welche Trichromsalzlösungen beim Erhitzen erleiden, führen ebenso, wie dies bei den Hexaquochromformiatlösungen beschrieben wurde, zu stark verolten, nicht dialysierenden, gegen Säure und Alkali beständigen Komplexen. Die Änderungen der Farbe, des p<sub>H</sub>-Wertes, des Dialysierverhaltens und der Ausflockungszahl sowie des Verhaltens gegen Salzsäure sind aus den Tabellen 98 bis 101 zu ersehen.

<sup>1)</sup> Diese schon von A. Werner beschriebene Verbindung zeigt in wäßriger Aufschwemmung einen p<sub>H</sub>-Wert von 7,2—7,3, was die ionogene Bindung der Hydroxylgruppe beweist.

<sup>2)</sup> Siehe Coll. 1928, 405.

Tabelle 98.

Änderung der Farbe und Azidität einer Lösung des Trichromsalzes beim Erhitzen (0,5 g Cr/Ltr.).

Dauer des Erhitzens	Farbe	pH-Wert		
		sofort	nach 15 Tagen	nach 40 Tagen
Nicht erhitzt	grün	4,78	3,63	3,63
Zum Kochen erhitzt	violett	3,52	3,62	3,63
1 Minute gekocht	„	3,41	3,58	3,63
½ Stunde „	blaugrün	3,15	3,27	3,30
1 „ „	„	3,06	3,13	3,14
10 Stunden „	grün	2,84	2,87	2,88
60 „ „	„	2,71	2,71	2,72
170 „ „	„	2,67	2,67	2,68

Tabelle 99.

Dialysierversuche<sup>1)</sup>.

Dauer des Kochens	Dialysat				Rückstand		
	% vom Gesamt-Cr	% vom Gesamt-HCOOH	Basizität des Salzes % + a ccm freie Säure	Dialysierbarkeit des Chroms in %	% vom Gesamt-Cr	% vom Gesamt-HCOOH	Basizität des Salzes %
Nicht erhitzt	81,7	77,5	26,0 %	90,0	8,6	6,3	42,7
1 Minute	80,0	77,5	24,2 %	88,0	9,6	7,0	42,6
1 Stunde	34,7	76,5	0 + 8,5 ccm	38,2	34,4	14,0	68,0
5 Stunden	15,7	73,5	0 + 14,2 ccm	17,3	69,6	19,1	78,7
60 „	2,66	74,0	0 + 18,7 ccm	3,0	93,7	21,2	82,5

Tabelle 100.

Änderung der Ausflockungszahl. 25 ccm einer Lösung von 0,5 g Cr/Ltr. wurden mit n/10 NaOH bis zur Trübung titriert.

Dauer des Kochens	A.Z.
Nicht erhitzt	∞
1 Minute	2,90
½ Stunde	3,55
1 „	3,82
6 Stunden	4,45
12 „	4,55
60 „	4,82

Die A.Z. ∞ für nicht erhitzte Chromsalzlösungen deutet auf starke Maskierung des Komplexes; damit in Einklang steht das Fehlen jeglichen Gerbvormögens der Trichromsalzlösungen.

<sup>1)</sup> Vgl. Tabelle 92 S. 384.



Tabelle 101.

50 ccm der nach dem Erhitzen abgekühlten Lösungen (0,5 g Cr/Ltr.) wurden mit 0,5 ccm n/1 HCl versetzt und der pH-Wert bestimmt.

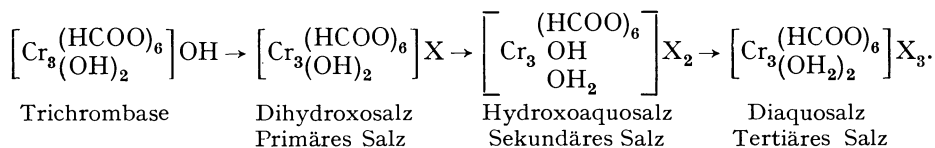
Dauer des Kochens	pH-Wert vor HCl- Zusatz	pH-Wert nach HCl-Zusatz	
		berechnet	gefunden
Nicht erhitzt	3,69	1,99	2,92
1 Minute	3,55	1,99	2,74
½ Stunde	3,26	1,98	2,38
1 „	3,15	1,97	2,24
6 Stunden	2,93	1,96	2,03
12 „	2,87	1,95	1,94
60 „	2,74	1,93	1,90

Die Veränderungen, welche das Trichromsalz beim Erhitzen erfährt, führen wahrscheinlich zu den gleichen Endprodukten, wie beim Hexaquo chromformiat; ebenso führen die Veränderungen, welche das Trichromsalz beim Altern erfährt — wenn man von dem verschiedenen Ameisensäuregehalt pro 1 Cr absieht — allem Anscheine nach zu den gleichen Endprodukten wie beim Hexaquosalz.

Für das Hexaquosalz ergibt sich folgendes Umwandlungsschema:

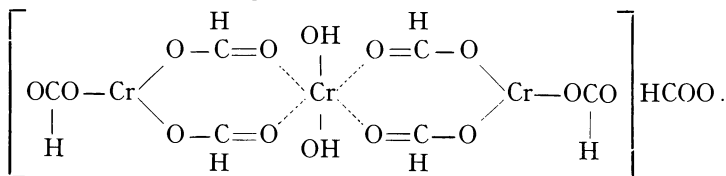
Hexaquo chromformiat  $\longrightarrow$  Hydroxopentaquo chromformiat  $\rightarrow$   
 (violette Kristalle) (grüne Lösung)  
 $\longrightarrow$  Hydroxoformiatochromkomplexe  $\longrightarrow$  Verolung und Bildung von Formiato-  
 (violette Lösung) (grüne Lösung)  
 brücken  $\longrightarrow$  Zunehmende Verolung, Aufspaltung der Formiato-  
 Ionisierung von Formiato-  
 resten  $\longrightarrow$  Bildung hochbasischer, stark verolter  
 (kolloide, grüne Lösung)  
 Chromkomplexe, neben freier (abgespaltener) Ameisensäure.

Für das Trichromsalz hängt das aufzustellende Umwandlungsschema von der Formel ab, die man dem Ausgangsstoffe, dem Hexaformiatodihydroxochromformiat gibt. Werner nahm in dieser Verbindung anfangs verolte Hydroxylgruppen und Formiato-  
 brücken an (eine Formulierung dieser Ansicht hat Werner nicht gegeben). Später schloß sich Werner der Ansicht Weinlands an, daß der Trichromkomplex zwei unverolte Hydroxogruppen und 6 Formiato-  
 brücken enthält. Diese Ansicht beruhte darauf, daß es Weinland gelang, sekundäre und tertiäre Salze der Trichrombase herzustellen. Daraus ergaben sich folgende Formeln:

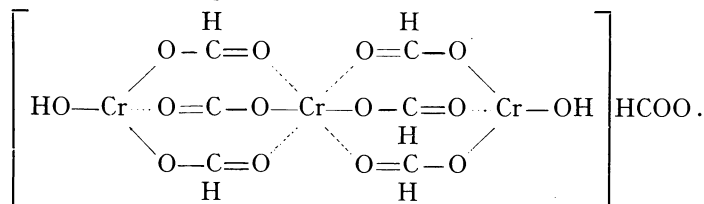


Die von Werner und von Weinland aufgestellten Konstitutionsformeln (s. S. 390) konnten keine allgemeine Zustimmung finden, da in ihnen das Chrom koordinativ nicht gesättigt ist und man in allen gut untersuchten Chromverbindungen ausnahmslos die Koordinationszahl 6 erfüllt findet.

Weinlands Formulierung:

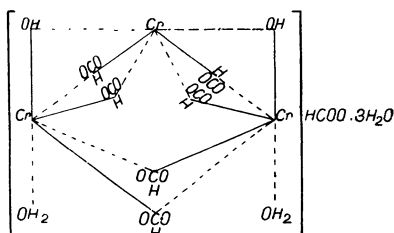


Werners Formulierung:

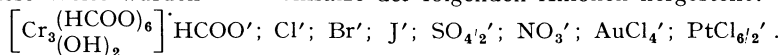


Es läßt sich nun die ursprüngliche Ansicht Werners, daß im Trichromkomplex Olbrücken und Formiatbrücken enthalten sind, wohl verteidigen. Es läßt sich nämlich — in Analogie mit den Verhältnissen bei den basischen Oxalatochromsalzen — annehmen, daß die Olbrücken im Trichromkomplex relativ leicht aufspaltbar sind. Diese leichte Aufspaltbarkeit ist durch die im Chromkomplex vorhandenen Formiatbrücken bedingt, denn die Erfahrung lehrt, daß Olbrücken um so leichter aufspaltbar sind, je größer die Haftfestigkeit der an Chrom komplex gebundenen Säurereste ist (vgl. S. 351). Die Reihenfolge  $\text{NO}_3 - \text{Cl} - \text{SO}_4 - \text{HCOO} - \text{C}_2\text{O}_4$  gilt sowohl für die zunehmende Haftfestigkeit des Säurerestes, wie für die abnehmende Säurebeständigkeit der neben dem Säurerest im Chromkomplex vorhandenen Olbrücken.

Mit der Annahme von Olbrücken<sup>1)</sup> und Formiatbrücken (im Trichromkomplex) lassen sich kettenförmige und ringförmige Formelbilder vereinigen. Als Beispiel für letztere Möglichkeit kann die folgende Formel gelten:



<sup>1)</sup> Für die Annahme von Olbrücken im Trichromkomplex spricht die schwierige experimentelle Darstellung der tertiären Salze (bei 60° C entwässertes Trichromsalz wird in wasserfreier Ameisensäure gelöst und die Lösung in wasserfreien Äther gegossen, wobei sich das Triformiat ausscheidet). Ferner spricht dafür die Darstellung anderer Trichromsalze durch Behandeln des Formiats mit den entsprechenden Säuren. Auf diese Weise wurden Trichromsalze der folgenden Anionen hergestellt:



Wenn im Trichromformiat Hydroxylgruppen enthalten wären, so sollten diese bei der Einwirkung von Säure (und besonders von starker Mineralsäure) in Aquogruppen verwandelt werden. Dies ist aber nicht der Fall. Man darf also wohl annehmen, daß im ursprünglichen Trichromformiat genügend säurebeständige, verolte Hydroxylgruppen enthalten sind.

Je nachdem man eine der obigen Kettenformeln mit Hydroxogruppen oder die letztgenannte Ringformel mit Olgruppen zum Ausgangspunkt nimmt, gelangt man zu folgenden Schemen für die Umwandlung des Trichromsalzes beim Altern bzw. Erhitzen:

Trichromsalz  $\longrightarrow$  Aufspaltung von Formiatobrücken  $\longrightarrow$  Ionisierung  
 (Hydroxo-Kettenformel) (violette Lösung)  
 (grüne Lösung)  
 von Formiatogruppen und hydrolytische Bildung von Ameisensäure  $\longrightarrow$  Zu-  
 zunehmende Verolung und fortgesetzte Abspaltung von Ameisensäure  $\longrightarrow$  Bildung  
 (grüne Lösung)  
 hochbasischer, stark verolter Chromkomplexe  
 (kolloide, grüne Lösung)

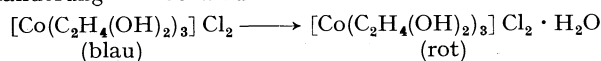
Trichromsalz  $\longrightarrow$  Aufspaltung von Formiatobrücken  $\longrightarrow$  Ionisierung  
 (Ringformel mit Olbrücken (die Olbrücken bleiben)  
 und Formiatobrücken) (violette Lösung)  
 (grüne Lösung)  
 von Formiatogruppen und hydrolytische Abscheidung von Ameisensäure  
 $\longrightarrow$  Zunehmende Verolung der bei der Hydrolyse neu entstandenen Hydroxo-  
 gruppen  $\longrightarrow$  Bildung hochbasischer Chromkomplexe.  
 (kolloide, grüne Lösung)

3. Das Hexaformiato-Natriumchromiat  $[\text{Cr}(\text{HCOO})_6] \text{Na}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn eine konzentrierte Chromnitratlösung mit einem Überschuß einer konzentrierten Lösung von Natriumformiat versetzt wird. Als Zwischenprodukt bildet sich Hexaquochromformiat, und nach mehrtägigem Stehen scheidet sich das Chromiat in großen dunkelvioletten Rhomboedern aus, die sich leicht mit blaugrüner Farbe in Wasser lösen. Die vier, nicht komplex gebundenen Wassermoleküle werden beim Stehen über  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgegeben<sup>1)</sup>. Im elektrischen Feld wandert das Chrom rein anodisch. Nach vierwöchigem Stehen beginnt die Abscheidung des grünen Trichromsalzes. Natronlauge hemmt, Salzsäure fördert diese Umwandlung in das Trichromsalz. Die Umwandlung des Chromiats beginnt gleich nach erfolgter Lösung und schreitet so rasch fort, daß nach 30 Minuten kein unverändertes Ausgangsprodukt mehr vorhanden ist, wie man aus der Fällung des schwerlöslichen Silbersalzes erkennt.

Bei kurzem Erhitzen bildet sich das Trichromsalz, bei mehrstündigem Kochen bilden sich stark verolte, nicht dialysierende, gegen Säure und Alkali beständige Komplexe.

Die Umwandlung des Chromiats (beim Altern oder Erhitzen) beginnt offenbar mit einer Abspaltung von Formiatogruppen aus dem Komplex. Durch Bildung

<sup>1)</sup> Bemerkenswert ist der hierbei — ohne Änderung des Komplexes — stattfindende Farbenwechsel (von Dunkelviolett nach Blaugrün); ein analoger Fall liegt beim blauen, wasserfreien Triglykolkobaltchlorid vor, das bei Wasseraufnahme — ohne Komplexänderung — rot wird.



[A. Grün u. E. Boedecker, Ber. **43**, 1051 (1910)].

von Formiatbrücken und Verolung der durch H<sup>-</sup>-Abspaltung eingewanderter Aquogruppen gebildeten Hydroxogruppen entsteht dann das Trichromsalz, das seinerseits die oben beschriebenen weiteren Veränderungen erleidet.

Über das Gerbvermögen der verschiedenen Chromformiate läßt sich zusammenfassend folgendes sagen:

0% basische, frisch bereitete Lösungen von Hexaquo-chromformiat zeigen ausgesprochenes Gerbvermögen, das durch zunehmendes Altern oder durch Erhitzen der Lösung stark verringert wird.

Durch Alkalizusatz basisch gemachte Lösungen weisen mit zunehmendem Basizitätsgrad zunehmendes Gerbvermögen auf, das sich in rascher Steigerung der von der Haut aufgenommenen Chrommengen äußert. Durch Altern oder Erhitzen nimmt das Gerbvermögen der basischen Chromformiatlösungen wieder ab.

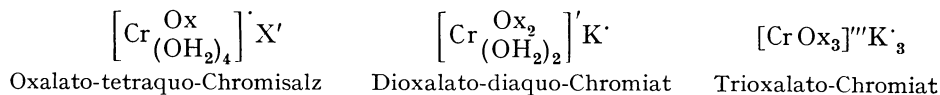
Lösungen des Trichromsalzes (22% basisch) zeigen ganz ungenügendes Gerbvermögen, das beim Altern der Lösung gänzlich verschwindet und durch Alkalizusatz (50% basisch) nur unwesentlich gesteigert wird.

Hexaformiatochromiatlösungen geben ebenso wie Hexaquo-chromformiatlösungen kochbeständiges Leder bei reichlicher Chromaufnahme, die durch Alkalizusatz noch gesteigert wird.

### Chromoxalate.

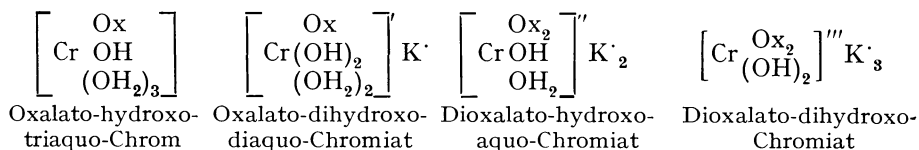
Es gibt mehrere Reihen von Chromoxalaten: die Monooxalate, die Dioxalate und die Trioxalate. Allen gemeinsam ist, daß sie weder die üblichen Chromreaktionen, noch die Oxalatreaktionen geben; der Oxalato-rest befindet sich stets im Chromkomplex. Dies wird bedingt durch die große Neigung des Oxalato-restes, in komplexe Bindung mit dem Chrom zu treten.

In den folgenden Formeln für Chromoxalate bedeutet Ox den Oxalato-rest C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, X einen einwertigen Säurerest, z. B. Cl, und K ein einwertiges Kation, z. B. Kalium.



Während der Dioxalato- und der Trioxalato-Chromkomplex negative Ladung trägt, also anodisch wandert, bildet der (Mono-) Oxalato-Chromkomplex ein positiv geladenes Ion.

Von den Mono- und Dioxalatverbindungen leiten sich dann noch einige gerberisch interessante Hydroxo-Oxalatoverbindungen und deren durch Verolung entstehenden Umwandlungsprodukte ab. Beispiele:

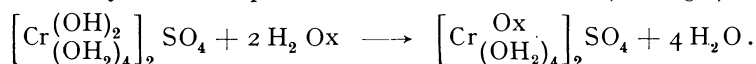


Gerberisches Interesse verdienen ferner die beim Zusatz von Soda entstehenden Oxalato-Karbonato-Komplexe<sup>1)</sup>.

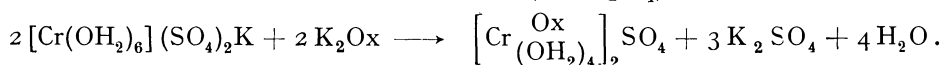
#### A. Monooxalatochromsalze.

Werner und Mitarbeiter haben nur solche Monooxalate beschrieben, die außer dem Oxalato-est noch stickstoffhaltige Reste (Ammoniak, Aethylendiamin) im Komplex enthielten. Oxalatotetraquochromsalze sind im Schrifttum nicht zu finden. Ihre Existenz im kristallisierten Zustand erscheint — nach den vergeblichen Versuchen der Darstellung — zweifelhaft. In Lösung lassen sich die Monooxalate aber erhalten und nachweisen. Die Darstellung kann auf verschiedene Weise erfolgen:

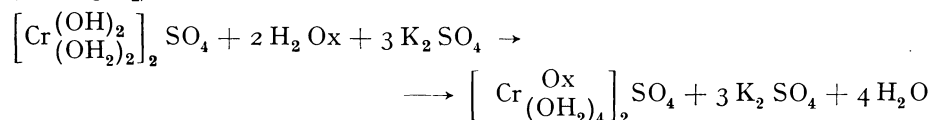
1. Aus Dihydroxotetraquochromsulfat und Oxalsäure (Lösung a):



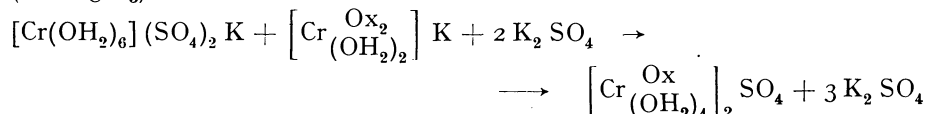
2. Aus Chromalaun und Kaliumoxalat (Lösung b<sub>1</sub>):



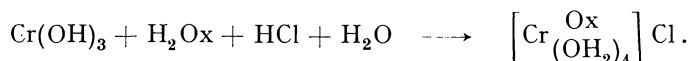
3. Aus Dihydroxotetraquochromsulfat mit Oxalsäure und Kaliumsulfat (Lösung b<sub>2</sub>).



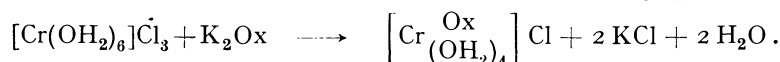
4. Aus Chromalaun, Dioxalatodiaquokaliumchromiat und Kaliumsulfat (Lösung b<sub>3</sub>):



5. Aus frisch gefälltem Chromhydroxyd, Oxalsäure und Salzsäure (Lösung c):



6. Aus Hexaquochromchlorid und Kaliumoxalat (Lösung d):



Die Identität der Lösungen b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> und b<sub>3</sub> ergibt sich aus der Übereinstimmung der p<sub>H</sub>-Werte, der Ausflockungszahlen, der Wanderungsrichtung im elektrischen

<sup>1)</sup> Über die hauptsächlich von A. Werner, Rosenheim u. Lapraik stammenden rein chemischen Arbeiten über Oxalatochromverbindungen siehe Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 5. Aufl., (Braunschweig 1923), S. 122, 150, 300, 327; Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen S. 92, 128; Rosenheim und Kohn, Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 339, 1901; Rosenheim, Zeitschr. f. anorg. Chem., **11**, 209, (1906) und W. Lapraik, Journ. f. prakt. Chem. (II), **47**, 305 (1893). Die folgenden Darlegungen sind größtenteils der Dissertation von M. Abendstern, Darmstadt 1927, entnommen.

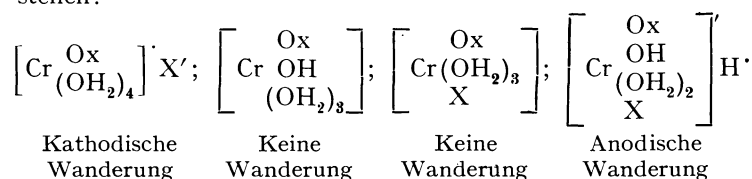
Feld und der vernachlässigbar geringen EMK bei gegeneinandergeschalteten Konzentrationsketten. Die nach einem der drei angegebenen Verfahren hergestellten Lösungen werden im folgenden mit b bezeichnet. Sie unterscheiden sich von der Lösung a durch einen Gehalt an Kaliumsulfat. Lösung d unterscheidet sich von Lösung c durch einen Gehalt an Kaliumchlorid.

Die Monooxalatlösungen, welche sämtlich heiß bereitete wurden, sind stark sauer, ihr  $p_H$ -Wert steigt beim Altern. Sie geben mit Natronlauge bestimmte (nicht unendliche) Ausflockungszahlen und wandern anfangs anodisch und kathodisch, nach vierwöchigem Altern fast ausschließlich kathodisch (s. Tabelle 102).

Tabelle 102.  
Verhalten der Lösung a (Oxalatotetraquochromisulfat).

	sofort nach Herstellung	nach 4 Wochen
Farbe des anodisch wandernden Anteils	stark grünrot	schwachrot
Farbe des kathodisch wandernden Anteils	stark rot	stark rot
$p_H$	1,72	2,30

Das Verhalten im elektrischen Feld erklärt sich aus der beträchtlichen Hydrolyse der Monooxalate (Bildung von Hydroxooxalatosalzen) und aus dem Gleichgewicht, das zwischen dem Säurerest ( $SO_4$ , bzw. Cl) in und außer dem Komplex besteht, und das sich beim Altern ändert. Frisch vorbereitetes Oxalatosulfat muß demnach durch teilweise Hydrolyse und teilweisen Eintritt von  $SO_4$ -Resten in den Komplex zu folgenden Verbindungen führen, die miteinander im Gleichgewicht stehen:



Beim Altern treten die Säurereste ( $SO_4$  bzw. Cl), die bei der Herstellung (Erhitzen) des Oxalatosalzes zum Teil in den Komplex gewandert sind, allmählich wieder aus dem Komplex, wodurch das Gleichgewicht zugunsten des kathodisch wandernden Anteils verschoben wird. In Übereinstimmung mit der obigen Formulierung erwies sich der kathodisch wandernde Anteil als frei von  $SO_4$ .

In den kaliumsulfathaltigen Lösungen b liegen die Verhältnisse anders. Durch die  $SO_4$ -Ionen des anwesenden Kaliumsulfats wird der Sulfatorest in den

Komplex gedrängt. Dadurch wird der Komplex  $\left[ Cr \begin{array}{c} Ox \\ (OH_2)_3 \\ X \end{array} \right]$  und der daraus

durch Hydrolyse entstehende anodisch wandernde Komplex  $\left[ Cr \begin{array}{c} Ox \\ OH \\ (OH_2)_2 \\ X \end{array} \right]'$  be-

günstigt. Andererseits wird der kathodisch wandernde Komplex  $\left[ Cr \begin{array}{c} Ox \\ (OH_2)_4 \end{array} \right]'$

zurückgedrängt. In Übereinstimmung hiermit zeigt die frisch bereitete Lösung keine kathodisch wandernden, aber deutlich anodisch wandernde Anteile (s. Tabelle 103). Beim Altern treten dann  $\text{SO}_4$ -Reste allmählich aus dem Komplex, wodurch die Verhältnisse sich den der kaliumsulfatfreien Lösung nähern; dies äußert sich in dem Auftreten kathodisch wandernder und in der Abnahme anodisch wandernder Komplexe. Die im Vergleich zur Lösung a höheren  $\text{pH}$ -Werte dürften in erster Linie auf Neutralsalzwirkung des in Lösung b vorhandenen Kaliumsulfats zurückgeführt werden.

Tabelle 103.

Verhalten der Lösung b (Oxalatotetraquochromisulfat +  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

	sofort	nach 4 Wochen
Farbe des anodisch wandernden Anteils	mäßig stark grünrot	schwach grünrot
Farbe des kathodisch wandernden Anteils	—	sehr schwach rot
$\text{pH}$	1,85	2,45

Bei den Oxalatochromchloriden liegen die Verhältnisse etwas anders. Im Gegensatz zu  $\text{SO}_4$  tritt Cl überhaupt nicht in einen Oxalatochromkomplex ein. Das Gleichgewicht ist also vollkommen zugunsten der chlorfreien Komplexe verschoben. Dies zeigt sich in dem Ausbleiben anodischer Wanderung. Es fehlt ein chlorhaltiger, anodisch wandernder Komplex; es fehlt demnach auch das zu diesem Komplex gehörige Wasserstoffion. Die Azidität der Oxalatochromchloridlösungen ist deshalb geringer als die der Oxalatochromsulfatlösungen. Sie ist lediglich durch Hydrolyse des kathodischen Oxalatotetraquochromchlorids verursacht, wobei sich Salzsäure (neben Oxalatohydroxotriaquochrom) bildet. Tabelle 104 zeigt die mit diesen Ausführungen übereinstimmenden Beobachtungen.

Tabelle 104.

Verhalten der Lösung c (Oxalatotetraquochromchlorid).

	sofort nach Herstellung	nach 4 Wochen
Farbe des anodisch wandernden Anteils	—	—
Farbe des kathodisch wandernden Anteils	stark rot	stark rot
$\text{pH}$	2,22	2,61

Daß die KCl-haltige Lösung d saurer ist als die KCl-freie Lösung c (s. Tabelle 105) erklärt sich aus der bekannten Neutralsalzwirkung des KCl auf HCl-haltige Lösungen. Im übrigen gilt für die Lösung d das gleiche wie für die Lösung c.

Tabelle 105.

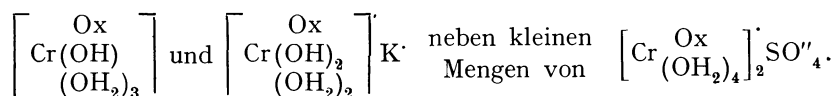
	$\text{pH}$ sofort nach Herstellung	$\text{pH}$ nach 4 Wochen
Lösung c (Oxalatotetraquochromchlorid)	2,22	2,61
Lösung d (Oxalatotetraquochromchlorid + KCl)	1,80	2,19

## Einwirkung von Alkali auf Monooxalatochromsalze.

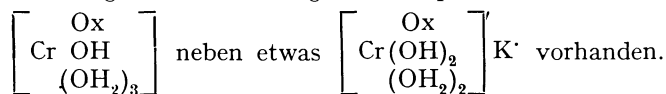
Tetraquooxalatochromisulfat (Lösung a) gibt bei KOH-Zusatz schon bei etwa 20% Basizität Ausflockung. Beim Erwärmen löst sich die Trübung zwar wieder, sie tritt aber beim Stehenlassen und bei langsamer Zugabe von KOH bei 33,3% Basizität wieder auf und läßt sich dann durch Erwärmen nicht mehr entfernen. Die beim raschen Basischmachen (50% basisch) entstehende Fällung erwies sich als nahezu sulfatfrei und enthielt 1 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf 1 Cr. Beim Basischmachen wird also der Sulfatrest aus dem Komplex herausgeholt, während der Oxalato- rest im Komplex bleibt.

Die K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltige Tetraquooxalatochromisulfatlösung (Lösung b) läßt sich 33,3% basisch machen und bleibt auch beim Stehenlassen klar. Es läßt sich auch eine Basizität von 45% ohne Trübung erzielen.

In den basisch gemachten Lösungen a und b hat man es demnach mit einem im Gleichgewicht stehenden Gemisch folgender Verbindungen zu tun:



In der basisch gemachten Lösung c ist hauptsächlich



In sämtlichen Fällen überwiegt der ungeladene Komplex. Ferner findet beim Altern der basisch gemachten Lösungen Verolung statt.

Läßt man nämlich auf die gealterten basisch gemachten Monooxalatochromsalzlösungen Salzsäure einwirken, so beobachtet man allmählichen Säureverbrauch. Dies deutet auf allmähliche Entolung, der beim Stehen verolten Hydroxooxalatochrome. Wären in der gealterten basisch gemachten Monooxalatochromsalzlösung nur unverolte Hydroxogruppen vorhanden, so würde die zugesetzte Salzsäure mit diesen sofort reagieren.

Aus dem allmählichen Säureverbrauch (p<sub>H</sub>-Erhöhung) läßt sich auch der Grad der Entolung erkennen, indem man die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration (h) pro 100 Mole Cr angibt, wie dies in Tabelle 106 geschehen ist; es bedeuten h<sub>a</sub> die sofort nach Salzsäurezusatz gemessene Wasserstoffionenkonzentration, h<sub>n</sub> die nach der Einwirkungszeit gemessene Wasserstoffionenkonzentration.  $\frac{(h_a - h_n) \cdot 100}{\text{Molarität an Cr}}$  gibt dann die Entolung an.

Tabelle 106.

50 ccm einer 2 Monate alten, 33,3% basischen, an Cr 0,1 molaren Lösung b wurden mit 50 ccm n/10 HCl versetzt und dadurch entolt.

Zeit	p <sub>H</sub>	h	h <sub>a</sub> - h <sub>n</sub>	Entolung
Sofort	1,67	0,0215	—	—
1 Stunde	1,74	0,0183	0,0032	6,4
2 Tage	2,08	0,0083	0,0132	26
10 Tage	2,38	0,0042	0,0173	35



Die leichte Entolbarkeit steht im Einklang mit der Regel, daß die Festigkeit der Olbrücken von der Art der im Chromkomplex befindlichen Säurereste abhängt. Je stärker diese im Komplex haften, desto geringer ist der Valenzbetrag, der für die Nebenvalenzbindung der Olbrücken zur Verfügung steht und desto leichter werden die Olbrücken aufgespalten (vgl. S. 351).

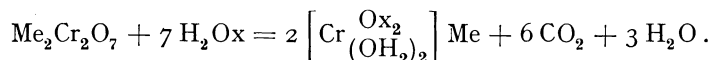
#### Einwirkung von Soda auf Monooxalatochromsalze.

Während die untersuchten Monooxalatochromsalze durch KOH ausflockbar sind, wirkt Soda nicht ausflockend. Die Ausflockungszahl (A. Z.) gegenüber Soda ist unendlich. Der Unterschied zwischen der Einwirkung von Lauge und Soda ist also bei den Oxalatochromsalzen viel größer als bei den Chromchloriden und Chromsulfaten. Verursacht wird dieser Unterschied durch den Eintritt von Karbonatresten in den Chromkomplex; dadurch werden negativ geladene Komplexe gebildet, bzw. die schon vorhandene negative Ladung erhöht und die Ausflockbarkeit aufgehoben. Hiermit in Einklang steht die durch Kataphoreseversuche nachgewiesene rein anodische Wanderung der mit Soda basisch gemachten Lösung, zum Unterschied von der mit KOH basisch gemachten Lösung, die sowohl anodische wie kathodische Wanderung aufweist. Daß Karbonatreste tatsächlich im Chromkomplex vorhanden sind, zeigt sich, wenn man zuerst das vorhandene freie CO<sub>2</sub> durch einen Luftstrom verdrängt, und dann mit Schwefelsäure erhitzt; dabei wird unter Zerstörung des Chromkomplexes CO<sub>2</sub> frei, das in Barytwasser nachweisbar ist.

#### B. Dioxalatochromsalze.

Durch die Arbeiten von A. Werner kennen wir zahlreiche Dioxalatodiaquochromiate der Formel  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Ox}_2 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array} \right]' \text{Me}'$  (Me' = Metallion), und wir wissen, daß diese Salze in zwei stereoisomeren Formen, der Cisform und der Transformform vorkommen.

Die Darstellung der Dioxalatodiaquochromsalze erfolgt durch Reduktion von Bichromat mit Oxalsäure (Methode von H. Croft<sup>1</sup>):



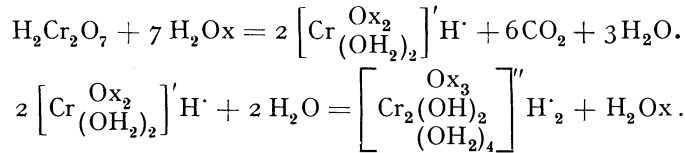
Bei dieser Reaktion, die heftig unter Entwicklung von CO<sub>2</sub> verläuft, entstehen die beiden stereoisomeren Formen, nämlich die graubraune Transverbindung und die grüne Cisverbindung<sup>2</sup>). Verdünnung begünstigt die Bildung der Transformform. Diese scheidet sich wegen ihrer geringen Löslichkeit zuerst aus; sie wird dann, da das Gleichgewicht zwischen Cis- und Transverbindung gestört wurde, nachgebildet und wieder ausgeschieden, so daß größere Mengen der Transverbindung zur Abscheidung gelangen, als ursprünglich gebildet waren. Arbeitet man in sehr konzentrierten Lösungen (Anfeuchten der in fester Form zusammengeriebenen Ausgangsstoffe mit wenig Wasser, bei der Reaktion tritt

<sup>1</sup>) Phil. Mag. **21**, 197, 1842; vgl. auch A. Werner, Ann. **406**, 261, 1914.

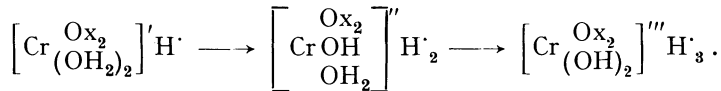
<sup>2</sup>) Der Werner'sche Konstitutionsbeweis für die Cis- bzw. Transformform beruht auf den bei Zusatz von 1 Mol. KOH entstehenden Hydroxoquo-Verbindungen, von denen nur die Cisform beim Erhitzen verolt.

Verflüssigung ein), so entsteht ein rotvioletter Syrup, der in kurzer Zeit erstarrt und das Cissalz liefert <sup>1)</sup>.

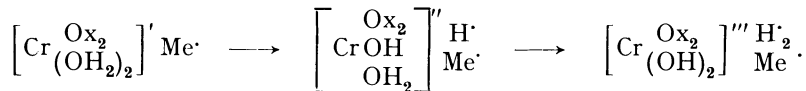
Die Dioxalatodiaquochromiate lassen sich von der Dioxalatodiaquochromisäure ableiten. Diese kann aus Chromsäure durch Reduktion mit Oxalsäure, aber nur in Lösung, erhalten werden; bei Versuchen der Isolierung findet stets eine Zerlegung in Oxalsäure und Chromoxalsäure statt:



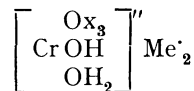
Die Dioxalatodiaquochromisäure verhält sich wie eine dreibasische Säure, deren erste Dissoziationskonstante groß, deren zweite und dritte Dissoziationskonstanten aber klein sind. Das Verhalten der Säure und ihrer Salze ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:



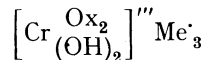
Diaquodioxalatochromisäure. Die erste Dissoziationskonstante entspricht der einer starken Säure. Der  $p_{\text{H}}$ -Wert der 0,05 molaren Lösung ist 1,3. Die zweite und dritte Dissoziationskonstante entspricht sehr schwachen Säuren.



Diaquodioxalatochromiat. Die mäßig saure Reaktion ist durch Abdissoziieren von Wasserstoffionen aus Aquogruppen verursacht.  $p_{\text{H}}$  der 0,05 molaren Lösung = 3–4.



Hydroxo-aquodioxalatochromiat. Die Lösung ist ziemlich neutral.  $p_{\text{H}}$  der 0,05 molaren Lösung = ca. 7.



Dihydroxodioxalatochromiat. Die Lösung ist schwach alkalisch.  $p_{\text{H}}$  der 0,05 molaren Lösung = 8–9.

#### Einwirkung von Alkali auf Dioxalatochromiate.

Die Ausflockungszahl der Dioxalatodiaquosalze ist  $\infty$ , d. h. es tritt keine Ausflockung ein; der Dioxalatokomplex ist bereits negativ geladen und erfährt durch Einführung von OH-Gruppen eine weitere Zunahme dieser Ladung; er entfernt sich also vom Zustande des ungeladenen Hydroxyds.

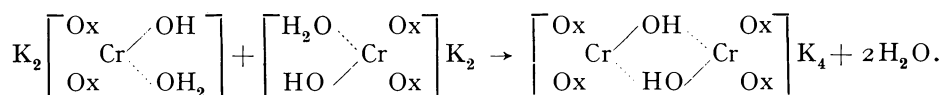
Bei der Einwirkung von 1 Mol KOH auf 1 Mol Diaquosalz bildet sich die Hydroxo-aquoverbindung und bei Einwirkung von 2 Mol KOH die Dihydroxo-

<sup>1)</sup> A. Werner l. c.

verbindung. Während bei der Monooxalatoreihe durch Einführung von OH-Gruppen die Gerbwirkung wesentlich erhöht wird, ist dies bei der Dioxalatoreihe nicht der Fall.

#### Dioxalatohydroxoquochromiate.

Das Bestehen einer Trans- und einer Cisform und die stärkere Hydrolyse der letzteren (größere Azidität der Lösung des Cissalzes) wurden bereits erwähnt. Der wichtigste Unterschied zwischen der Cis- und Transform besteht aber darin, daß nur die erstere zur Verolung fähig ist. Die Verolung läßt sich durch folgende Formulierung veranschaulichen:



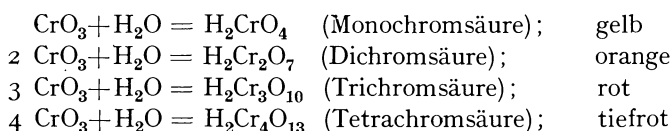
Die Transverbindung kann aus sterischen Gründen nicht verolen. Wenn trotzdem eine Lösung von Transsalz allmählich einen Farbenumschlag von braun in grün aufweist, so erklärt sich dies daraus, daß in der Lösung des Transsalzes langsam eine Umwandlung in die Cisform stattfindet (ähnlich wie dies bei den Chromiaten der Dioxalatoaquoreihe der Fall ist). Die gebildete Cisform verolt anfangs rasch, später langsamer und wird aus der Transform nachgebildet, so daß schließlich eine weitgehende Bildung der verolten Cisverbindung erfolgt. Zusatz von Salzsäure wirkt rasch entolend (nach 1 Stunde sind nur noch 40% verolt); diese im Vergleich zu den verolten Chromchloriden und Chromsulfaten geringe Beständigkeit der Ölbindungen beweist aufs neue die Regel, daß die Ölbrücken um so leichter aufspaltbar sind, je fester die vorhandenen Säurereste im Chromkomplex verankert sind. Trioxalatochromsalze sind gerberisch ohne Interesse.

### 19. Kapitel.

## Verbindungen des sechswertigen Chroms ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ).

Gerbereichemisch interessieren die folgenden Verbindungen: Chromtrioxyd,  $\text{CrO}_3$  und seine Hydrate (Chromsäuren); ferner die Alkalisalze der Chromsäuren, und zwar besonders die Bichromate; ferner das sogenannte Chromdioxyd.

Das Chromtrioxyd ( $\text{CrO}_3$ ) bildet tiefrote, glänzende Nadeln, die hygroskopisch und in Wasser außerordentlich leicht löslich sind. Chromtrioxyd entsteht aus konzentrierten Bichromatlösungen durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure. Das Chromtrioxyd kann als Anhydrid zahlreicher Chromsäuren angesehen werden, die sich vom Chromtrioxyd in folgender Weise ableiten:



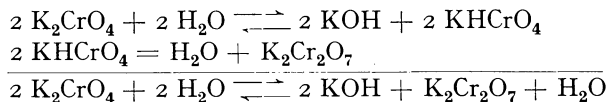
Die Farbe der Chromationen vertieft sich mit zunehmendem  $\text{CrO}_3$ -Gehalt.

In stark verdünnten Lösungen ist überwiegend  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , in mittleren Konzentrationen  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  und in hohen Konzentrationen  $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  vorhanden. Die Chromsäuren sind starke Säuren. Ähnlich wie bei der Schwefelsäure entspricht der eine Wasserstoff der zweibasischen Säuren einer starken, der andere Wasserstoff einer mittelstarken Säure. In mittleren Chromsäurekonzentrationen sind also hauptsächlich  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , und etwas  $\text{HCrO}_4^-$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$  vorhanden.

Chromsäurelösungen färben tierische Fasern (Haut, Wolle, Seide) gelb an. Eine gerbende Wirkung auf Haut findet nicht statt. Die Chromsäureaufnahme durch Haut ist vollständig reversibel (auswaschbar), sofern Belichtung ausgeschlossen wurde. Bei Belichtung findet Reduktion zu braunen, basischen Chromchromaten statt (siehe Chromdioxid S. 403). Eine mit Chromsäure behandelte Blöße gibt die Chromsäure durch mäßigen Druck (Ausstoßen der Blöße) nicht oder nur unbedeutend ab, so daß die für die Zweibadgerbung notwendigen Chrommengen in der Blöße verbleiben. Dadurch unterscheidet sich die Chromsäure von den Chromaten, die sich weitgehend auspressen lassen. Durch Diffusion in Wasser wird auch die Chromsäure abgegeben (Ausbluten der Blößen). Weder der Chromsäure noch den Chromaten kommt gerbende Wirkung zu.

### Alkalimonochromate.

Kaliumchromat,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , bildet zitronengelbe Kristalle, die mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  isomorph sind. Die Löslichkeitsverhältnisse sind aus Tabelle 107 zu ersehen. Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch (Phenolphthalein wird gerötet), was auf Hydrolyse zurückzuführen ist. Bei dieser Hydrolyse bilden sich neben Alkalihydroxyd saure Chromate, die unter Wasserabspaltung sofort in Bichromat übergehen:



Natriumchromat,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , bildet verschiedene Hydrate, die in verschiedenen Temperaturintervallen beständig sind.

In Lösungen über  $62,8^{\circ}\text{C}$  ist  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (ohne  $\text{H}_2\text{O}$ ) vorhanden.

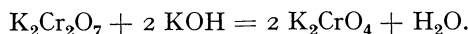
Zwischen  $25,9^{\circ}$  und  $62,8^{\circ}$  ist das Hydrat  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  vorhanden

Zwischen  $19,5^{\circ}$  „  $25,9^{\circ}$  „ „ „  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  „

Unter  $19,5^{\circ}$  „ „ „ „  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  „

Die Löslichkeitsverhältnisse sind aus Tabelle 107 zu ersehen.

Monochromate entstehen aus Bichromaten durch Zusatz von Alkali; darauf beruht eine maßanalytische Bestimmung von Bichromaten<sup>1)</sup>.



### Alkalibichromate.

Alkalibichromate bilden rotorange Lösungen, die bitter, kühlend und metallisch schmecken und unzersetzt durch Membranen diffundieren.

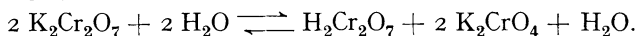
Kaliumbichromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , bildet rote Kristalle. Das technische Produkt ist von bemerkenswerter Reinheit (98—99%). Die Löslichkeitsverhältnisse sind

<sup>1)</sup> Siehe Gerbereichemisches Taschenbuch, 2. Aufl.

aus Tabelle 107 zu ersehen. Aus Vorratslösungen von Bichromat läßt sich der Chromgehalt durch Dichtebestimmungen ermitteln (s. Tabelle 108).

Die Darstellung erfolgt aus Chromeisenstein durch Aufschließen mit Kalk, Umwandlung des gebildeten  $\text{CaCrO}_4$  durch Schwefelsäure in  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$  und Umsetzung dieses Produktes mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Bichromatlösungen reagieren ganz schwach sauer; eine 0,1 molare (d. i. 2,94 %ige)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung ist zu 0,18 % hydrolytisch in Bichromsäure und Monochromat gespalten:



Dieser Vorgang macht es verständlich, warum eine Bichromatlösung durch Schütteln mit Hautpulver oder Blöße monochromathältig wird. Die Bichromsäure wird von der Haut aufgenommen, das Monochromat bleibt zurück.

Tabelle 107.

Löslichkeit von Alkalichromaten und Alkalibichromaten<sup>1)</sup>.In 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  lösen sich:

	0°	30°	60°	105,8°
g $\text{K}_2\text{CrO}_4$	57,1	65,1	74,6	88
g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4,6	18,1	46,1	109

	0°	19,5°	25,9°	52°	62,8°	80°	83°	98°	100°
g $\text{Na}_2\text{CrO}_4$	31,7 (+10 $\text{H}_2\text{O}$ )	79,2 (+6 $\text{H}_2\text{O}$ )	86,1 (+4 $\text{H}_2\text{O}$ )		123,3 (+0 $\text{H}_2\text{O}$ )	124,3 (+0 $\text{H}_2\text{O}$ )			126 (+0 $\text{H}_2\text{O}$ )
g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	163,0 (+2 $\text{H}_2\text{O}$ )			253,2 (+2 $\text{H}_2\text{O}$ )			417 (+0 $\text{H}_2\text{O}$ )	433 (+0 $\text{H}_2\text{O}$ )	

Tabelle 108.

Spez. Gewicht von Bichromatlösungen<sup>1)</sup>.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
Spez. Gew.	% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spez. Gew.	% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
1,0069	1	1,0095	1,32
1,0137	2	1,0150	2,64
1,0172	2,44	1,0377	5,29
1,0231	3,23	1,0568	7,93
1,0274	3,85	1,0756	10,57
1,0345	4,76	1,1122	15,86
1,0452	6,25	1,1491	21,14
1,0561	7,69	1,1849	26,43
		1,2285	33,04

Natriumbichromat,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , kommt in gelbroten Kristallen oder in Ziegelform in den Handel und unterscheidet sich vom Kaliumsalz durch geringe Hygroskopizität und durch billigeren Preis. Das Molekulargewicht (298) ist nahezu gleich dem des wasserfreien Kaliumsalzes (294), so daß man für technische Zwecke mit gleichen Mengen der beiden Salze rechnen kann. Aus der Löslich-

<sup>1)</sup> Fr. Ephraim, Anorganische Chemie, (Dresden 1922), S. 365.

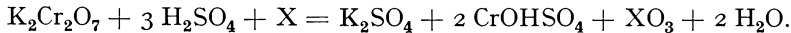
keitstabelle (s. Tabelle 105) ist ersichtlich, daß das Natriumbichromat bei Zimmertemperatur wesentlich löslicher ist als das Kaliumbichromat. Tabelle 106 zeigt die Beziehungen zwischen Dichte und Bichromatgehalt. Wegen der Hygroskopizität des Natriumbichromats ist es zweckmäßig, Stammlösungen von bekanntem und rasch kontrollierbarem Gehalt zu verwenden, anstatt vom festen Produkt auszugehen, dessen Wassergehalt beim Lagern stetig zunimmt.

Die Alkalibichromate werden in der Zweibadgerbung sowie zur Herstellung von Einbadchrombrühen verwendet. In beiden Fällen findet Reduktion des sechswertigen Chroms zu dreiwertigem Chrom statt. Diese gerbereitechnisch wichtigste Reaktion der Bichromate verdient eingehende Besprechung.

In Gegenwart von Säure verläuft die Reduktion von Bichromat nach der folgenden allgemeinen Gleichung, in welcher X ein Reduktionsmittel darstellt, und Ac einen Säurerest bedeutet:



Wählt man als Säure Schwefelsäure, wie dies bei der Herstellung von Einbadbrühen meistens der Fall ist, und regelt man den Säurezusatz so, daß ein Chromsalz von der B. Z. 33,3% entsteht, so gelangt man zu folgender Gleichung:



Diese für viele Zwecke passende Grundgleichung verlangt für 294 Teile Bichromat  $3 \cdot 98 = 294$  Teile Schwefelsäure, d. h. gleiche Teile Bichromat und konz. Schwefelsäure.

Wählt man Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure, so berechnet sich auf je 100 kg Bichromat 250 kg Salzsäure von 30% HCl.

Strebt man eine andere B. Z. als die von 33,3% an, so muß man entsprechend mehr oder weniger Säure verwenden. Sei a% die gewünschte B. Z., so ist  $133,3 - a$  die für je 100 kg Bichromat erforderliche Menge Schwefelsäure (in kg).

Erklärung: Wenn a die B. Z. des gewünschten Chromsalzes ist, also an OH geb. Cr

$a = \frac{\text{Gesamt-Cr}}{\text{Gesamt-Cr}} \cdot 100$ , so ist die Aziditätszahl des Chromsalzes, d. h. an  $\text{SO}_4$  geb. Cr

$\frac{\text{Gesamt-Cr}}{\text{Gesamt-Cr}} \cdot 100$  gleich  $100 - a$ . Es ist also der Cr-Gehalt von  $100 - a$  kg Bichromat an  $\text{SO}_4$  zu binden und dies erfordert, da 1 Mol Bichromat 3 Molen Schwefelsäure entspricht,  $(100 - a) \cdot \frac{3 \cdot 98}{294} = (100 - a) \text{ kg H}_2\text{SO}_4$ . Hierzu kommt die zur Alkalisulfatbildung nötige Schwefelsäure, d. i. für 100 kg Bichromat  $100 \cdot \frac{98}{294} = 33,3 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$ . Die Gesamtschwefelsäuremenge beträgt also für je 100 kg Bichromat:  $100 - a + 33,3 = (133,3 - a) \text{ kg H}_2\text{SO}_4$ .

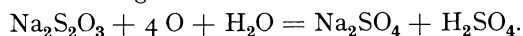
Die Gültigkeit dieser praktisch wichtigen Formel:  $n = 133,3 - a$  ( $n = \text{kg H}_2\text{SO}_4$  für je 100 kg Bichromat, und  $a = \text{B. Z. des gewünschten Chromsalzes}$ ) unterliegt einigen Einschränkungen:

1. Mit abnehmendem Säurezusatz vermindert sich die Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges. Zur Erreichung vollständiger Reduktion ist ein Mindestmaß von Säure nötig, das bei verschiedenen Reduktionsmitteln verschieden ist.

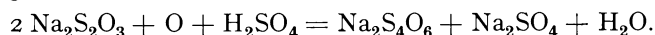
Man kann also nicht Brühen beliebiger B. Z. erhalten, sondern wird eine bestimmte B. Z.-Grenze nicht überschreiten können. Aber selbst dann, wenn die Reduktion mit geringen Säuremengen zu Ende geführt werden kann, ist die Überschreitung einer bestimmten Basizitätsgrenze unmöglich, da sich bei weiterer Beschränkung des Säurezusatzes unlösliche basische Chromsalze bilden würden.

2. Es wird vorausgesetzt, daß bei der Oxydation des Reduktionsmittels X weder Säure gebildet noch Säure verbraucht wird. Nur unter dieser Bedingung gilt die Formel  $n = 133,3 - a$ .

Als Beispiel für Säurebildung sei die Oxydation von Thiosulfat zu Natriumsulfat und Schwefelsäure angeführt:



Als Beispiel für Säureverbrauch sei die Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat angeführt:

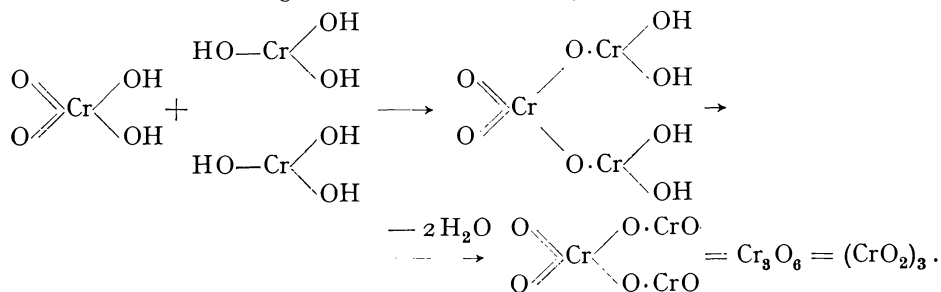


Wie später (s. S. 436) gezeigt wird, läßt sich aus der Übereinstimmung der gefundenen B. Z. mit der nach der Formel  $a = 133,3 - n$  berechneten B. Z. erkennen, ob die Bedingung 2 erfüllt ist. Nichtübereinstimmung weist darauf hin, daß bei der Reduktion Säure gebildet bzw. verbraucht wurde. Wenn bei der Oxydation des Reduktionsmittels Säure gebildet wird, so ist die gefundene B. Z. niedriger als nach obiger Formel zu erwarten ist; wenn bei der Oxydation des Reduktionsmittels Säure verbraucht wird, so ist die gefundene B. Z. höher als nach der obigen Formel zu erwarten ist. Diese Überlegungen sind von praktischer Bedeutung bei der Beurteilung technischer Brühen aus Bichromat und organischen Reduktionsmitteln (z. B. Glukose). —

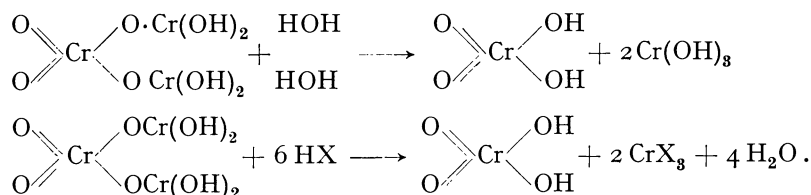
Zu den gerberisch interessanten Verbindungen des sechswertigen Chroms gehört noch das sogenannte Chromdioxyd.

Unter Chromdioxyd werden die amorphen, kolloide Lösungen bildenden braunen Produkte unvollständiger Reduktion bezeichnet, die sich bei Säuremangel im zweiten Bade der Zweibadgerbung und bei der Herstellung von Einbadbrühen, sowie auch bei Belichtung der aus dem Chromierbade kommenden Zweibadblößen bilden. Es handelt sich hierbei um basische Chromichromate oder um basische Chromsalze von Chromsäure und einer anderen Säure (z. B. Schwefelsäure).

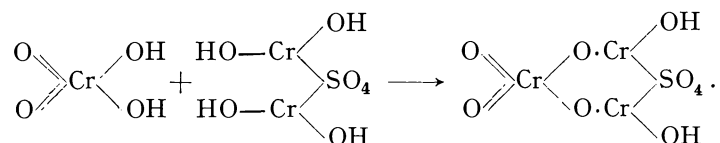
Die Bildung von basischem Chromichromat läßt sich aus der Einwirkung von teilweise reduzierter Chromsäure (Chromhydroxyd oder basisches Chromsalz) auf unreduzierte Chromsäure ableiten. Die folgende Gleichung zeigt außerdem die durch Wasserabspaltung (beim Trocknen) entstehende Verbindung  $\text{Cr}_3\text{O}_6 = (\text{CrO}_2)_3$ , deren Zusammensetzung den Namen Chromdioxyd erklärlich macht:



Die Konstitution als basisches Chromichromat wird durch das Verhalten gegen kochendes Wasser und gegen Säuren bewiesen. Mit kochendem Wasser findet Hydrolyse in die Komponenten statt; Säuren lösen unter Bildung von Chromsäure und Chromisalz:



Die bei Säuremangel auftretenden braunen Färbungen in Chrombrühen oder auf Hautblößen stammen in der Regel nicht von „Chromdioxid“, sondern von gemischten basischen Chromichromatsulfaten, deren Bildung durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Verbindungen ähnlicher Art bilden sich stets während der ersten Stadien der Zweibadgerbung (im Reduktionsbad). Sie gehen aber bei weiterem Säurezusatz wieder in Lösung und werden bei Gegenwart von Thiosulfat zu basischen Chromisalzen reduziert. Läßt man aber die braunen Zwischenprodukte — bei Säuremangel — an der Faser in größeren Mengen sich abscheiden, so gehen sie bei späterem Säurezusatz nicht mehr in Lösung und verursachen einen unverbesserlichen gerberischen Mißerfolg. Wahrscheinlich beruht diese Umwandlung in säurebeständige Formen auf Verolung der primär gebildeten Hydroxokomplexe. Bei der Herstellung von Einbadchrombrühen ist die Bildung brauner Zwischenprodukte als unbedenkliche normale Zwischenstufe der Reduktion anzusehen; unter den Arbeitsbedingungen der Brühenbereitung (Säurekonzentration, hohe Temperatur, Anwesenheit von Reduktionsmitteln) gehen diese braunen Zwischenprodukte ohne weiteres in Chromisalze über.

Im Reagenzglas lassen sich die braunen Verbindungen der genannten Art leicht herstellen, indem man Lösungen von Bichromat und Thiosulfat (ohne Säurezusatz) erhitzt.

## 20. Kapitel.

### Analytische Untersuchung der Chrombrühen.

#### i. Untersuchung der Einbadchrombrühen.

Es handelt sich um die Ermittlung des Chromgehaltes, der Basizitätszahl der Brühe, der Basizitätszahl der Chromsalze, der Ausflockungszahl und des Aziditätsgrades ( $p_{\text{H}}$ -Wertes).



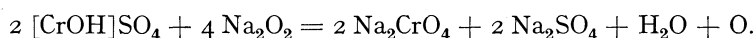
### A. Bestimmung des Chromgehaltes.

Die gewichtsanalytische Chrombestimmung (durch Fällern mit Ammoniak) ist nicht zu empfehlen, weil sie langwierig ist, zu hohe Werte liefert und bei Gegenwart von Aluminium- und Eisensalzen weitere Trennungsvorgänge verlangt.

Die allgemein übliche Methode beruht auf der Oxydation des dreiwertigen Chroms zu sechswertigem Chrom und auf der maßanalytischen Bestimmung des letzteren. Die Oxydation wird zumeist mit Natriumsuperoxyd oder mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen. Für gebrauchte Chrombrühen und bei Gegenwart solcher organischer Stoffe, die auf Wasserstoffsuperoxyd stabilisierend wirken und beim nachträglichen Ansäuern der Lösung eine Reduktion des gebildeten Chromats verursachen würden, empfiehlt sich die Oxydation mit alkalischer Bromlauge oder mit Kaliumpermanganat. Auch die kolorimetrische Chrombestimmung in alkalischen Chromatlösungen ist für rasche und billige Betriebskontrolle empfohlen worden.

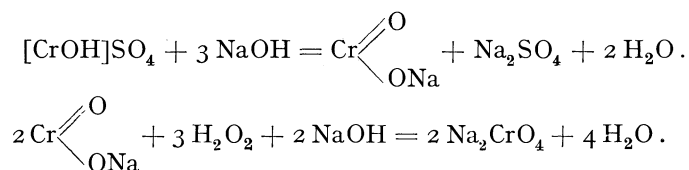
#### a) Oxydation mit Natriumsuperoxyd.

Von der filtrierten und auf ca. 1% Cr verdünnten Chrombrühe werden 25 ccm in einem Erlenmeyer mit Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt und unter Umschwenken mit festem Natriumsuperoxyd versetzt, bis die Farbe der Lösung rein gelb geworden ist. Nach dem Abspülen der inneren Wandung des Kolbens wird ein kleiner Trichter aufgesetzt, dessen Rohrende etwas umgebogen ist, und über kleiner Flamme so lange erhitzt, bis alles Superoxyd zersetzt ist, d. h. bis die Gasentwicklung aufhört und die Lösung leicht zu wallen anfängt. Man kühlt dann ab, spült in einen 250 ccm Meßkolben und füllt zur Marke auf.



#### b) Oxydation mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd (nach Schorlemmer<sup>1)</sup>).

25 ccm der filtrierten und auf ca. 1% Cr verdünnten Chrombrühe werden mit ca. n/1 NaOH bis zur Lösung des anfänglich gebildeten Niederschlages versetzt; diese Natriumchromitlösung wird mit 10—20 ccm Wasserstoffsuperoxyd (ca. 3%ig) versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds wird dann über freier Flamme erhitzt, bis die Sauerstoffentwicklung aufhört, große Dampfblasen aufsteigen und die Lösung rein gelb erscheint. Nach dem Abkühlen säuert man mit Schwefelsäure (ca. 50%ig) an, spült in einen 250 ccm Meßkolben und füllt zur Marke auf.

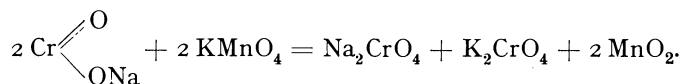


#### c) Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Man macht 25 ccm der Chrombrühe, wie oben angegeben, alkalisch und versetzt in der Siedehitze mit ca. n/1 KMnO<sub>4</sub>, bis nach kurzem Kochen die rote

<sup>1)</sup> Coll. 1917, 346.

Farbe des Permanganats bestehen bleibt. Durch tropfenweisen Zusatz von stark verdünntem Alkohol entfernt man das überschüssige Permanganat, kühlt ab, füllt auf 250 ccm auf und filtriert vom abgeschiedenen Braunstein.



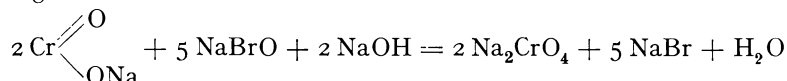
Diese Filtration, sowie die Schwierigkeiten, die sich beim Auftreten kolloider Braunsteinzerteilungen ergeben, machen diese Methode weniger empfehlenswert. Andererseits hat die Methode den Vorteil, daß sie durch Gegenwart gelöster Hautsubstanz (in gebrauchten Chrombrühen) nicht behindert wird, weil durch alkalische Oxydation mit Permanganat die organische Substanz zerstört wird.

Die maßanalytische Bestimmung des sechswertigen Chroms in den nach a, b oder c bereiteten Lösungen kann mit Jod oder mit Kaliumpermanganat vorgenommen werden. Für die Betriebskontrolle ist die kolometrische Bestimmung wegen ihrer Raschheit und Billigkeit zu empfehlen.

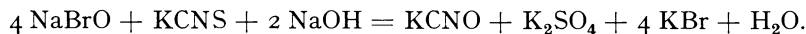
Die Bestimmung erfolgt in einem aliquoten Teil der oxydierten Lösung.

d) Oxydation mit alkalischer Bromlauge (Natriumhypobromit)<sup>1)</sup> vgl. S. 409.

25 ccm der filtrierten und auf ca. 0,1% Cr verdünnten Chrombrühe werden mit Natronlauge im Überschuß (ca. 10 ccm 20%ige NaOH) und 25—30 ccm gesättigtem Bromwasser versetzt und 5 Minuten bis zum vollständigen Gelbwerden gekocht.



Das überschüssige Hypobromit wird durch Kaliumrhodanat zerstört.



Die Cr-Bestimmung erfolgt dann jodometrisch.

a) Jodometrische Chrombestimmung.

Erforderliche Lösungen: 1. n/10 Thiosulfat, das nach der unten beschriebenen Arbeitsweise gegen Kaliumbichromat eingestellt ist.

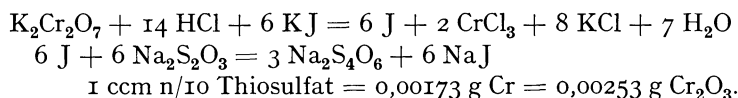
2. Jodkalium: 150 g reinstes KJ auf 1 l Wasser (braune Flasche).

3. Salzsäure (spez. Gew. 1,2).

4. Stärkelösung: 0,5 g „lösliche Stärke“ werden in 25 ccm kochendem Wasser gelöst und die Lösung abkühlen gelassen.

Ausführung: Man pipettiert 25 oder 50 ccm der Chromatlösung (bei der Einstellung der Thiosulfatlösung gegen Bichromat werden 5 g Kaliumbichromat in 1 l Wasser gelöst und 25 ccm dieser Lösung verwandt) in eine Stöpselflasche und gibt dazu 20 ccm KJ-Lösung und 5 ccm Salzsäure. Nun läßt man die verstopferte Flasche unter öfterem Schütteln 5 Minuten im Dunkeln stehen und titriert mit Thiosulfat bis zur schwach weingelben Färbung, fügt Stärkelösung hinzu und titriert unter jeweiligem Schütteln, bis die blaue Farbe der Jodstärke in die grünliche Farbe des Chromchlorids umschlägt.

<sup>1)</sup> F. Feigl, K. Klanfer und L. Weidenfeld, Coll 1929, 589.



Anmerkungen: 1. Die Thiosulfatlösung ist nicht beständig und muß öfters gegen reines, umkristallisiertes und durch Erhitzen auf 130° wasserfrei gemachtes Kaliumbichromat eingestellt werden. Sie muß vor Licht und Hitze geschützt aufbewahrt werden.

2. Die KJ-Lösung muß frei von KJO<sub>3</sub> sein, was man beim Ansäuern (mit Schwefelsäure) durch Stärkezusatz feststellt. Bei Anwesenheit von Jodat tritt Blaufärbung ein.

3. Die Salzsäure muß frei von Chlor sein, was man durch einen blinden Versuch feststellt.

4. Die Stärkelösung muß frei von Stärkestückchen sein. Die Stärkestückchen würden sich so intensiv blau färben, daß sie selbst durch einen Überschuß von Thiosulfat nur schwer entfärbt würden. Die Genauigkeit der Methode würde darunter erheblich leiden.

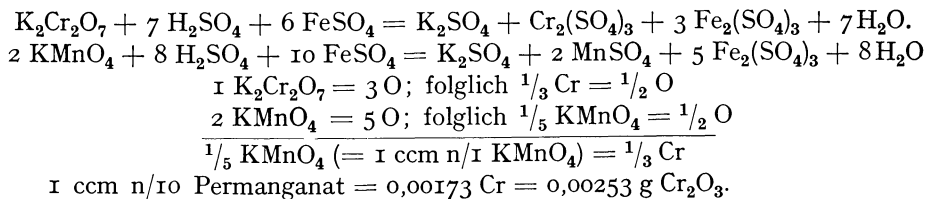
5. Zur Vermeidung von Jodverlusten müssen die Stöpselflaschen bis zur Titration geschlossen bleiben.

#### b) Chrombestimmung mit Kaliumpermanganat.

Erforderliche Lösungen. 1. Ca. 40 g Ferroammonsulfat, Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, in 1 l destilliertem Wasser, welches 15 g konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält.

2. n/10 Kaliumpermanganatlösung.

Ausführung: 25 ccm der Ferroammonsulfatlösung werden stark mit Schwefelsäure angesäuert und kalt mit der n/10 Permanganatlösung auf deutlich rosa titriert. Zu weiteren 25 ccm der Ferroammonsulfatlösung fügt man, je nach dem Chromgehalt, 25 oder 50 ccm der Chromatlösung und säuert stark mit Schwefelsäure an. Nach dem Umschütteln titriert man mit n/10 Permanganatlösung, bis sich der rein grüne Ton der Lösung nach Grau verändert. Die Differenz der beiden Titrationen gibt die dem Chromat entsprechende Menge Kubikzentimeter n/10 Permanganat an.



Bei der Permanganatmethode ist folgendes zu beachten:

1. Vor jeder Bestimmung oder Bestimmungsreihe ist der Titer der Ferroammonsulfatlösung neu zu bestimmen, da sich die Lösung nicht lange unverändert hält.

2. Bei der Blindtitration ist das Volumen durch destilliertes Wasser auf die Flüssigkeitsmenge bei der Haupttitration zu ergänzen.

3. Die Titration muß immer in stark schwefelsaurer Lösung ausgeführt werden.

4. Die Titration ist möglichst schnell auszuführen, da sich die Ferroammoniumsulfatlösung an der Luft oxydiert.

5. Bei der Leertitration ist auf deutlich Rosa zu titrieren, während bei der Haupttitration auf Grau titriert wird, da die ersten Anteile des Permanganatüberschusses durch die grüne Farbe des Chromisulfats kompensiert werden<sup>1)</sup>.

Schwierigkeiten bei Chrombestimmungen in Chrombrühen ergeben sich durch Gegenwart von Eisen und — in gebrauchten Gerbbrühen — durch Kalksalze (Bildung von ziemlich hitzebeständigem Calciumperoxyd) und durch gelöste Hautproteine.

Ferrisalze machen Jod aus Jodkalium frei und verursachen fehlerhafte (zu hohe) Chrombefunde. Entfernt man das Eisen durch Fällern mit Alkali, so erhält man zu niedrige Titrationsergebnisse, da der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag beträchtliche Chromatmengen festhält. Richtige Chromwerte werden gefunden, wenn man das Eisen in eine gelöst bleibende, aber nicht ionisierte, daher auf Jodkalium nicht wirkende Form umwandelt. Dies gelingt durch Überführung in kolloides Ferriphosphat oder in Ferrifluorid.

1. Chrombestimmung bei Gegenwart von Eisen.

a) Methode von Barnebey<sup>2)</sup>.

Man säuert die durch Oxydation (mit Peroxyd oder Hypobromit) erhaltene Chromatlösung mit Phosphorsäure an, indem man solange 3 n-Phosphorsäure zusetzt, bis eine vorübergehende Fällung vollständig in Lösung gegangen ist. Dann setzt man für je 100 ccm Lösung 10 ccm NaJ-Lösung (ca. 15 %ig) zu und titriert das freigewordene Jod, wie oben angegeben, mit Thiosulfat.

b) Methode von E. Little und J. Costa<sup>3)</sup>.

Man oxydiert mit Superoxyd, säuert mit Salzsäure an und setzt solange Ammoniumfluorid zu, bis die Eisenreaktion mit Ferrozyankali nicht mehr auftritt; dann setzt man noch 1 g Ammoniumfluorid zu und bestimmt das Chrom, wie oben angegeben, jodometrisch.

2. Chrombestimmung bei Gegenwart von Kalksalzen und von gelösten Hautproteinen.

Bei Gegenwart von Kalksalzen oder von gelösten Hautproteinen können dadurch Fehler entstehen, daß die Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds durch Bildung von Calciumsuperoxyd oder durch gelöste, hochkolloide Stoffe gehemmt bzw. verzögert wird. Für diesen Fall ist die Arbeitsweise von V. Kubelka und Wagner oder die von F. Feigl, K. Klanfer und L. Weidenfeld zu empfehlen.

a) Methode von Kubelka und Wagner<sup>4)</sup>.

50 ccm der filtrierten und auf ca. 1 % Cr verdünnten Chrombrühe werden im 500 ccm-Meßkolben mit Kalilauge versetzt, bis die Chromhydroxydfällung wieder in Lösung gegangen ist; dann wird noch 1 ccm 25 %ige KOH zugesetzt. Die klare Chromitlösung wird mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd (3 %ig) am Wasserbad erwärmt, dann 10 Minuten über freier Flamme erhitzt. Die rein gelbe

<sup>1)</sup> Gerbereichemisches Taschenbuch, 2. Aufl. S. 113.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 604, 192; Coll. 1925, 288.

<sup>3)</sup> Ind. Eng. Chem. **13**, 228 (1921); Coll. 1925, 288.

<sup>4)</sup> Coll. 1926, 265.

Lösung wird nun mit  $n/1$   $\text{KMnO}_4$  tropfenweise versetzt, solange Braunsteinfällung entsteht. Der unvermeidliche Überschuß von  $\text{KMnO}_4$  soll möglichst klein sein; geringe Rotfärbung (von überschüssigem  $\text{KMnO}_4$ ) wird durch tropfenweisen Zusatz von stark verdünntem Alkohol eben beseitigt. Auch die durch Manganat verursachte Grünfärbung soll verschwinden. Dann wird durchgeschüttelt, bis jede Gasentwicklung aufgehört hat, nach 5 Minuten zur Marke aufgefüllt und in 100 ccm das Chrom jodometrisch bestimmt.

b) Methode von F. Feigl, K. Klanfer und L. Weidenfeld<sup>1)</sup>.

25 ccm der filtrierten und auf ca. 0,1% Cr verdünnten Chrombrühe werden mit Natronlauge im Überschuß (ca. 10 ccm 20%ige NaOH) und 25—30 ccm gesättigtem Bromwasser versetzt und 5 Minuten bis zum vollständigen Gelbwerden gekocht. Dann wird — zur Zerstörung des gebildeten Hypobromits — 10 ccm einer ca. 2%igen KCNS-Lösung zugefügt und noch etwa  $1/2$ —1 Minute weitergekocht<sup>2)</sup>. Zur erkalteten Lösung wird erst Jodkalium und dann Schwefelsäure (überschüssig) zugesetzt und das freigemachte Jod mit  $n/10$  Thiosulfat titriert. (Würde man zuerst Schwefelsäure zusetzen, so würde durch das im Überschuß vorhandene KCNS eine Reduktion von  $\text{CrO}_4^{2-}$  zu  $\text{Cr}^{3+}$  erfolgen).

Bei Gegenwart von Eisen säuert man nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Phosphorsäure (Überschuß) an. Bei starkem Proteingehalt scheidet sich bei der Oxydation ein weißer Niederschlag ab, der aber die jodometrische Titration nicht stört.

c) Sollte es Ausnahmefälle geben, bei denen auch die Methoden a und b nicht zum Ziele führen, so dampft man die zu analysierende Brühe im Platinfäß zur Trockene ein, zerstört durch Glühen die organischen Verunreinigungen, schließt den Glührückstand mit der drei- bis vierfachen Menge eines Gemisches von 2 Teilen  $\text{MgO}$ , 1 Teil  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 1 Teil  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (wasserfrei) auf und bestimmt in der mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gelösten Schmelze das Chrom wie oben angegeben.

c) Kolorimetrische Chrombestimmung.

Chromgerbbrühen (d. h. Chromisalzlösungen) eignen sich zur kolorimetrischen Chrombestimmung im allgemeinen nicht, da die Farbe der Lösung von der Zusammensetzung des Komplexes abhängt und dieser sich in unkontrollierbarer Umwandlung befindet; kolorimetrisch vergleichen lassen sich aber nur Lösungen gleichen Farbtons.

Für alkalische Chromatlösungen, die z. B. bei der Oxydation von Chromgerbbrühen mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali entstehen, ist ein kolorimetrischer Vergleich mit einer Natriumchromatlösung bekannten Chromgehaltes möglich. Solche Bestimmungen werden z. B. für solche gebrauchte Chrombrühen in Betracht kommen, die sich nicht ohne weiteres nach den üblichen Methoden analysieren lassen. J. T. Wood hat zuerst eine solche Methode vorgeschlagen; F. Hahn<sup>3)</sup> hat ein verbessertes Verfahren angegeben.

<sup>1)</sup> Coll. 1929, 589.

<sup>2)</sup> Die angegebene Kochdauer und KCNS-Menge soll nicht stark überschritten werden.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. **43**, 993 (1930).

### B. Bestimmung der Basizitätszahl der Brühe (B. Z.).

Die B. Z. der Brühe gibt Aufschluß über die freie und die an Chrom gebundene Säure. Sie ergibt sich z. B. aus den Ergebnissen der Titration der heißen, stark verdünnten Brühe mit Natronlauge gegen Phenolphthalein. Es handelt sich also eigentlich um eine Aziditätsbestimmung; der Name Basizitätszahl hat sich aber seit vielen Jahren so eingebürgert und die bei üblichen Brühen erhaltenen Zahlenwerte haben sich so zu Typen entwickelt, daß es unzweckmäßig wäre, den Namen Aziditätszahl neu einzuführen.

Um zur B. Z. zu gelangen, muß man das prozentuale Verhältnis von freier und an Chrom geb. Säure  

$$\frac{\text{Chromgehalt}}{\text{Chromgehalt}} \cdot 100$$
 (dies würde einer Aziditätszahl in Prozenten entsprechen) von 100 abziehen.

Zähler und Nenner dieses Bruches sind in OH-Äquivalenten auszudrücken. Beim Zähler (an H und Cr geb. Säure) ist diese Äquivalenz durch die Titration gegeben; beim Nenner (Chromgehalt) ist davon auszugehen, daß 1 Cr imstande ist, 3 OH zu binden. Die B. Z. ergibt sich demnach aus der folgenden Formel:

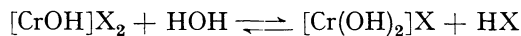
$$\text{B. Z.} = 100 - \frac{\text{OH-Äquivalente der freien und der an Cr geb. Säure}}{\text{OH-Äquivalente des Cr}} \cdot 100.$$

Die derzeit allgemein übliche Definition der B. Z. ( $\text{B. Z.} = \frac{\text{an OH geb. Cr}}{\text{Gesamt-Cr}} \cdot 100^1$ ) entspricht nicht den durch die Analyse erhaltenen Zahlen. Dies wäre nur dann der Fall, wenn keine freie Säure in der Chrombrühe vorhanden wäre, d. h. wenn keine Hydrolyse stattgefunden hätte.

Beispiel: Ein basisches Chromsalz der Formel  $[\text{CrOH}]X_2$  würde, sofern es in Lösung keine Hydrolyse erfahren hätte, nach der üblichen Definition folgende Basizitätszahl besitzen:

$$\text{B. Z.} = \frac{\text{an OH geb. Cr}}{\text{Gesamt Cr}} \cdot 100 = \frac{1/3}{3/3} \cdot 100 = 33,3 \%$$

Wenn dieses basische Chromsalz nach der Gleichung



hydrolysiert ist, so wird sich die B. Z. definitionsgemäß um so mehr dem Werte

$$\text{B. Z.} = \frac{2/3}{3/3} \cdot 100 = 66,6 \%$$
 nähern, je weitergehend die Hydrolyse verlaufen ist.

Man könnte die Definition:  $\text{B. Z.} = \frac{\text{an OH geb. Cr}}{\text{Gesamt Cr}} \cdot 100$  noch gelten lassen,

wenn man damit die Forderung verbände, sich die Hydrolyse des vorhandenen Chromsalzes völlig zurückgedrängt zu denken; dies läßt sich aber nur für unverholte Chromsalze rechtfertigen, denn bei verholten Salzen — und solche sind stets vorhanden — besteht kein hydrolytisches Gleichgewicht zwischen freier Säure und basischem Chromsalz, da die verholten Komplexe mit Säure nicht bzw. nur sehr langsam reagieren. Es kann also neben verholten Chromkomplexen viel mehr freie Säure vorhanden sein als neben unverholten Chromkomplexen gleichen Basizitätsgrades.

<sup>1)</sup> Coll. 1920, 536.

Durch diese theoretischen Betrachtungen wird aber die praktische Bestimmung der B. Z. nicht berührt. Diese erfolgt nach einer der folgenden Methoden:

a) Titration der verdünnten, heißen Lösung mit Alkali gegen Phenolphthalein<sup>1)</sup>.

In einer weißen Porzellanschale werden 400 ccm destilliertes Wasser mit 3—4 ccm einer 1%igen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit NaOH in der Siedehitze auf schwach rot eingestellt. Hierauf gibt man 25 ccm der Chrombrühe zu, die im Liter ca. 1 gr Cr enthalten soll und die vorher durch abgemessene Mengen n/10 NaOH gegen Phenolphthalein schwach rosa gefärbt wurde und titriert dann langsam unter beständigem Umrühren bei Siedehitze mit n/10 NaOH auf Rosa zu Ende. Den Endpunkt erkennt man daran, daß sich die gut umgerührte Flüssigkeit grauviolett färbt oder daß die beim Absitzen überstehende Flüssigkeit schwach rot gefärbt ist. Es ist notwendig, die Lösung während des Titrierens im Kochen zu erhalten. Ein Zusatz von 50 g NaCl, der den Zweck haben soll, die Ausflockung basischer Chromsulfate (an Stelle von Chromhydroxyd) zu verhindern, ist nicht unbedingt notwendig und darf nur mit absolut reinem Kochsalz erfolgen, da sonst Titrationsfehler (bei Verunreinigung des Kochsalzes mit Soda) eintreten können.

Die Berechnung der B. Z. erfolgt nach folgender Formel, in der a = ccm n/10 Thiosulfat (zur Chrombestimmung) und b = ccm n/10 NaOH zur Titration der gleichen Menge derselben Chrombrühe bedeuten.

$$\text{B. Z.} = \frac{(a-b)}{a} \cdot 100 \text{ oder } \text{B. Z.} = 100 - \frac{b}{a} \cdot 100.$$

Erklärung: Nach obiger Definition ist die

$$\text{B. Z.} = 100 - \frac{\text{OH-Äquivalente der freien u. der an Cr geb. Säure}}{\text{OH-Äquivalente des Cr}} \cdot 100.$$

b ccm n/10 NaOH ergeben die OH-Äquivalente der freien und der an Cr gebundenen Säure.

a ccm n/10 Thiosulfat ergeben die Thiosulfatäquivalente des Cr. Diese sind gleich den OH-Äquivalenten des Cr, denn 1 Cr bindet 3 OH und beansprucht jodometrisch 3 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Es ist also b = OH-Äquivalente der freien und der an Cr geb. Säurereste  
a = OH-Äquivalente des Cr

$$\text{und demnach B.Z.} = 100 - \frac{b}{a} \cdot 100 = \frac{a-b}{a} \cdot 100.$$

Neben dieser einfachen, aber nicht für alle technischen Chrombrühen (s. u.) geeigneten Bestimmungsmethode wurde noch eine Reihe anderer Methoden vorgeschlagen, von denen die Mehrzahl umständlicher oder weniger zuverlässig ist.

<sup>1)</sup> E. Stiasny, Der Gerber, 1903, 33; die gleiche Methode wurde später von H. R. Procter und D. Mc Candlish, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 15. 5. 1907. Coll. 1907, 247 nochmals vorgeschlagen (siehe Fußnote daselbst).

Siehe ferner: C. Smith und F. Enna, Coll. 1919, 83. B. Dhavale und S. R. Das S.I.S.L.T.C. 1920, 225, siehe auch Coll. 1920, 481 u. 1921, 159; A. W. Thomas und S. B. Foster, J.A.L.C.A. 1921, 61, siehe auch Coll. 1921, 416; D. Burton und A. M. Hey, J.I.S.L.T.C. 1920, S. 272, siehe auch Coll. 1921, 407; D. Woodroffe, J.I.S.L.T.C. **9**, 480 (1925), siehe auch Coll. 1926, 239.

Es sind dies die Methoden von

- Körner<sup>1)</sup>: Fällung mit NaOH und Rücktitration des überschüssigen NaOH im Filtrate.  
 F. W. Alden<sup>2)</sup>: Die Chromlösung wird in überschüssige kochende Sodalösung gegossen und in einem aliquoten Teile der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit die überschüssige Soda zurücktitriert.  
 E. Stiasny<sup>3)</sup>: Einwirkung eines Jodid-Jodat-Gemisches und Bestimmung des freigemachten Jods.  
 W. Appellius und R. Schall<sup>4)</sup>: Das beim Erhitzen mit Calciumcarbonat freiwerdende Kohlendioxyd wird in Natronkalkröhren aufgefangen und gewogen.  
 F. Kopecky<sup>5)</sup>: Die beim Kochen mit Magnesiumcarbonat in Lösung gehenden Magnesiummengen werden bestimmt.  
 M. Bateson<sup>6)</sup>: Die beim Fällen mit Ammoniak gebildeten Ammonsalze werden formoltitriert.  
 I. R. Blockey<sup>7)</sup>: Aus vorbestimmten Kurven, welche in aufgekochten und dann abgekühlten Chrombrühen die Beziehung zwischen Basizität und  $p_H$ -Wert zum Ausdruck bringen, wird auf Grund einer  $p_H$ -Bestimmung die Basizität abgelesen.  
 A. W. Thomas und S. B. Foster<sup>8)</sup>: Es wird mit Bariumhydroxyd kalt titriert und das Leitfähigkeitsminimum (Neutralitätspunkt) ermittelt.  
 D. Burton<sup>9)</sup>: s. u.  
 C. Rieß<sup>10)</sup>: Füllen mit Ammoniak, Kochen des ammonsalzhaltigen Filtrats mit einer bekannten Menge  $n/2$  NaOH (bis zur Vertreibung des  $NH_3$ ) und Rücktitration des NaOH-Überschusses.

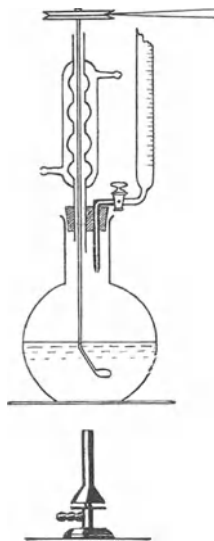


Abb. 87.

Die Methode der Titration der heißen, verdünnten Chrombrühe ist nicht in allen Fällen anwendbar. Sie versagt bei allen, mit verdünnter NaOH nicht fällbaren, d. h. maskierten Chrombrühen, und sie führt zu unrichtigen Ergebnissen bei Gegenwart flüchtiger Säuren (z. B. Ameisensäure, Essigsäure), sowie bei Karbonatchrombrühen (mit Soda basisch gemachten Brühen). Flüchtige organische Säuren lassen sich mitbestimmen, wenn man die Titration in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben ausführt (s. Abb. 87). Diese Methode ist zu empfehlen<sup>11)</sup>.

Für anionische oder gegen Alkali maskierte Chrombrühen ist die Oxydationsmethode von D. Burton, Glover und Wood<sup>12)</sup> in den meisten Fällen geeignet.

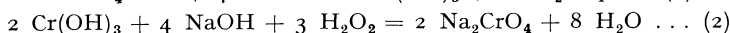
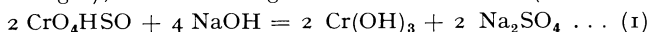
Zu 50 ccm der Chromlösung (0,5 % Chrom enthaltend) werden nacheinander 25 ccm 20 % iges Wasserstoffsuperoxyd (Volumprozent) und 30 ccm  $n/1$  Natronlauge zugesetzt. Man verdünnt mit 50 ccm Wasser, setzt einen kleinen Trichter auf den Erlenmeyer, um das Herausspritzen zu verhindern und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde. Nach dem Abkühlen wird der Trichter in den Kolben abgespült und die Lösung mit 25 ccm  $n/1$  Schwefelsäure angesäuert. Dann wird kurz aufgekocht und nach dem Verdünnen mit Wasser die überschüssige Schwefelsäure mit Natronlauge gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

<sup>1)</sup> Coll. 1906, 32.      <sup>2)</sup> J.A.L.C.A. 1906, 174.      <sup>3)</sup> Der Gerber, 1907, 91.  
<sup>4)</sup> Coll. 1907, 106, 266.      <sup>5)</sup> Coll. 1907, 78.      <sup>6)</sup> Coll. 1911, 23.  
<sup>7)</sup> J.S.L.T.C. 1918, 205; s. a. Coll. 1919, 199.  
<sup>8)</sup> Hide and Leather 1920, 97; s. a. Coll. 1921, 211; s. hierzu die kritischen Bemerkungen von W. R. Atkin und D. Burton, J.I.S.L.T.C. 1922, 14; Coll. 1923, 105.  
<sup>9)</sup> J.I.S.L.T.C. 1922, 92; Coll. 1923, 105.  
<sup>10)</sup> Jahresbericht der V.A.G.D.A. 1930, 35.  
<sup>11)</sup> E. Stiasny, Coll. 1931.      <sup>12)</sup> J.S.L.T.C. 6, 92 (1922); Coll. 1923, 105,



Zur Chrombestimmung wird diese Lösung mit 10 ccm konz. Salzsäure angesäuert, auf 500 ccm aufgefüllt und in 50 ccm das Chrom in der üblichen Weise jodometrisch mit  $n/10$  Thiosulfatlösung bestimmt.

Die Natronlauge wird verbraucht: 1. zur Neutralisation der an Chrom gebundenen Säure (s. Gleichung 1); 2. zur Bildung von Natriumchromat (s. Gleichung 2).



Zieht man die zur Chromatbildung nötige Natronlauge (2 Cr  $\rightarrow$  4 NaOH) von dem Gesamtalkaliverbrauch ab, so erhält man die für die Säurebindung erforderliche Menge Natronlauge, woraus man die Basizität errechnen kann. Ist der Verbrauch an  $n/10$  Thiosulfat für die zehnfach verdünnte Chromlösung = a, so sind  $\frac{2}{3}a$  ccm  $n/1$  NaOH für Chromatbildung in Abzug zu bringen; denn 2 Cr entsprechen  $\frac{2}{3}a$  ccm  $n/1$  NaOH für Chromatbildung in Abzug zu bringen; denn 2 Cr entsprechen 6  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (jodometrisch) und 4 NaOH (nach obiger Gleichung). Ist der Verbrauch an  $n/1$  NaOH =  $b + 5$  (30 ccm  $n/1$  NaOH  $-$  25 ccm  $n/1$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $b$  ccm  $n/1$  NaOH als Titrationsverbrauch), so bleiben  $b + 5 - \frac{2}{3}a$  ccm  $n/1$  NaOH für die Basizitätsberechnung übrig. Die Basizitätszahl beträgt demnach (s. die Formel S. 411):

$$\frac{a - (b + 5 - \frac{2}{3}a)}{a} \cdot 100 = \frac{\frac{5}{3}a - b - 5}{a} \cdot 100.$$

Diese Methode versagt, wenn organische Stoffe in der Brühe enthalten sind, die beim Kochen mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd alkali-bindend wirken, wie dies z. B. bei dextrinhaltigen Glukosechrombrühen der Fall ist.

In Chrombrühen mit Karbonatkomplexen liefern die bisher besprochenen Methoden der B. Z.-Bestimmung unrichtige Zahlen, da sie die durch die Karbonatreste verursachte Basizitätsverminderung unberücksichtigt lassen. Man erhält bei der Titration mit Natronlauge sowie bei der Burton'schen Oxydationsmethode jene B. Z., die zu erwarten wäre, wenn statt der Karbonatgruppen Hydroxogruppen im Chromkomplex enthalten wären<sup>1)</sup>.

Richtige Zahlen erhält man, wenn man die komplex gebundenen Karbonatgruppen bestimmt und die äquivalente NaOH-Menge von dem Titrationsverbrauch bei einer der obigen Methoden in Abzug bringt.

Man zerstört in einer Fresenius'schen Apparatur den Chromkomplex durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und leitet die frei gemachte Kohlensäure mittels  $\text{CO}_2$ -freien Luftstroms in Natronkalkröhren, die gewogen werden. Die ermittelte  $\text{CO}_2$ -Menge wird auf NaOH umgerechnet und zu derjenigen NaOH-Menge zugezählt, die bei der üblichen Basizitätsbestimmung durch Titration der stark verdünnten einige Minuten gekochten Lösung mit  $n/5$  NaOH gegen Phenolphthalein gefunden wurde.

Berechnungsbeispiel:

50 ccm der auf 1 % Cr verdünnten Chrombrühe ergaben: 0,0886 g  $\text{CO}_2$  (komplex gebunden; im Natronkalkrohr gewogen).

<sup>1)</sup> Näheres siehe E. Stiasny, Coll 1928, 565 und E. Stiasny, E. Olschansky und St. Weidmann, Coll. 1929, 565.

50 ccm der zehnfach verdünnten Chrombrühe (0,1% Cr) verbrauchten bei der direkten Basizitätsbestimmung: 14,45 ccm n/10 NaOH

0,0886 g CO<sub>2</sub> entsprechen  $0,0886 \frac{80}{44} = 0,1611$  g NaOH

oder  $\frac{0,1611}{0,004} = 40,3$  ccm n/10 NaOH.

In 50 ccm der zehnfach verdünnten Chrombrühe entsprechen die Karbonatkomplexe:

$$\frac{4,03 \text{ ccm n/10 NaOH}}{18,48 \text{ ccm n/10 NaOH}}$$

Da bei der Cr-Bestimmung in 50 ccm dieser Brühe 28,9 ccm n/10 Thiosulfat verbraucht wurden, so berechnet sich die Basizität der Brühe mit

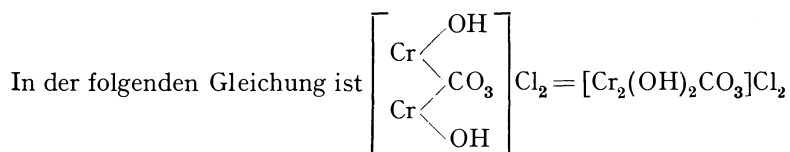
$$\frac{(28,9 - 18,48)}{28,9} \cdot 100 = 36,0 \%$$

Ohne Berücksichtigung der Karbonatkomplexe würde man finden:

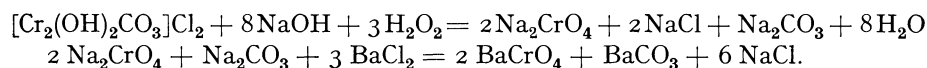
$$\frac{(28,9 - 14,45)}{28,9} \cdot 100 = 50 \%$$
 Basizität.

Es läßt sich die B. Z. von Karbonatochromchloridlösungen auch direkt nach folgender Methode bestimmen:

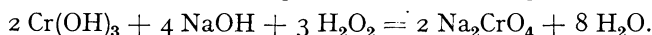
Man oxydiert wie bei der Oxydationsmethode von Burton, Glover und Wood, fällt dann das Chromat und das aus dem Karbonatkomplex gebildete Natriumkarbonat mit Bariumchlorid und titriert im Filtrate dieser Fällung die überschüssig zugesetzte Natronlauge zurück.



als einfaches Beispiel eines Hydroxokarbonatochromchlorids gewählt.



Von den in der ersten Gleichung verbrauchten 8 NaOH entfallen 4 NaOH auf die Oxydation des dreiwertigen Cr zu sechswertigem Cr.

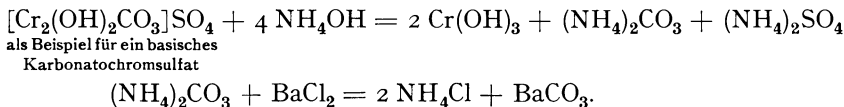


Die restlichen 4 NaOH entsprechen den an Cr gebundenen Säureresten (Cl und CO<sub>3</sub>). Wie man sieht, wird die an Cr komplex gebundene Karbonatgruppe bei dieser Arbeitsweise mitbestimmt, was nicht der Fall wäre, wenn man die Chlorbariumfällung wegließe und das überschüssige Alkali durch Kochen mit Schwefelsäure entfernen würde.

Für Karbonatochromsulfatbrühen ist diese Methode nicht verwendbar, da das mit Chlorbarium — neben BaCrO<sub>4</sub> und BaCO<sub>3</sub> — gebildete BaSO<sub>4</sub> beträchtliche Mengen von Alkali festhält. Hingegen hat sich folgende Methode als geeignet erwiesen, bei der — so wie bei der Methode von M. Bateson<sup>1)</sup> — die bei der Ammoniakfällung gebildeten Ammonsalze formoltitriert werden.

<sup>1)</sup> Coll. 1911, 23.

Da aber bei der mit Ammoniak bewirkten Fällung von Karbonatochromkomplexen Ammonkarbonat gebildet wird, das sich nicht formoltitrieren läßt, so muß eine Umwandlung des Ammonkarbonats in ein formoltitierbares Ammonsalz erfolgen. Dies geschieht durch Fällung mit Bariumchlorid.



Folgende Arbeitsweise hat sich für die Formol-Bariumchloridmethode bewährt<sup>1)</sup>:

Man versetzt die Karbonatochromsulfatbrühe mit einer bekannten Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (ca.  $n/1$ ) und mit der zur Fällung mit Chromhydroxyd nötigen Menge ca.  $n/1$   $\text{NH}_4\text{OH}$ , setzt noch einen kleinen Überschuß von  $\text{NH}_4\text{OH}$  sowie eine Lösung von Chlorbarium (deutlicher Überschuß) zu und kocht am Rückflußkühler auf<sup>2)</sup>. Nach dem Absetzen filtriert man rasch, indem man den aufgerührten Niederschlag auf ein in einem Büchner-Trichter (mit langem Saugrohr) befindliches weiches Papierfilter bringt. Die ersten, etwa trüb durchlaufenden Anteile werden auf das Filter zurückgebracht und dann das Saugrohr in einen mit einer gemessenen Menge  $n/5$   $\text{HCl}$  beschickten Literkolben eingetaucht. Nach beendeter Filtration wäscht man nach, füllt zur Marke auf und verwendet einen aliquoten Teil zur Formoltitration<sup>3)</sup>. Der Verbrauch an  $n/5$   $\text{NaOH}$  wird, nach Abzug der zugesetzten äquivalenten Mengen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{HCl}$ , auf die bei der Chromhydroxydfällung gebildeten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Mengen umgerechnet und daraus die Basizitätszahl ermittelt.

Berechnungsbeispiel:

Zu 50 ccm einer basischen Chromsulfatlösung (1% Cr) werden 25 ccm  $n/1$  Ammoniak, 12,0 ccm  $n/1$  Ammonchlorid und ca. 6,8 g Bariumchlorid, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt und aufgeköcht. Der Literkolben, der das Filtrat aufzunehmen hatte, enthielt 30 ccm  $n/5$  Salzsäure.

100 ccm des Filtrates verbrauchten bei der Formoltitration 18,23 ccm  $n/5$   $\text{NaOH}$ , wobei die beschriebene Hin- und Hertitration schon berücksichtigt ist.

Es gelangen von diesen	18,23 ccm $n/5$ $\text{NaOH}$
in Abzug: der zugesetzten $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Menge entsprechend	6,0 ccm $n/5$ $\text{NaOH}$
der zugesetzten $\text{HCl}$ -Menge entsprechend	3,0 ccm $n/5$ $\text{NaOH}$

Folglich verbleibt für das beim Ammoniakzusatz gebildete Ammonsalz

	9,23 ccm $n/5$ $\text{NaOH}$
--	------------------------------

Für die Gesamtmenge (1000 ccm) ergibt dies 92,3 ccm  $n/5$   $\text{NaOH}$  (für 0,5 g Cr); folglich für 52 g Cr (= 1 g Mol):  $92,3 \cdot \frac{52}{0,5} = 92,3 \cdot 104$  ccm  $n/5$   $\text{NaOH}$ .

<sup>1)</sup> Näheres zur Begründung dieser Arbeitsweise siehe Coll. 1929, 567.

<sup>2)</sup> Es empfiehlt sich, das Rückflußkühlrohr mit einem Natronkalkrohr zu versehen, um das Eindringen von Kohlendioxyd zu verhindern.

<sup>3)</sup> Die Formoltitration wird nach Sörensen durchgeführt, indem man sich eine Vergleichsfarbe (Formaldehydlösung + Wasser + Phenolphthalein +  $n/5$   $\text{NaOH}$  bis stark rot, dann +  $n/5$   $\text{HCl}$  bis blaßrot, dann + 2–3 Tropfen  $n/5$   $\text{NaOH}$  bis deutlich rot) herstellt und bei der Titration erst mit  $n/5$   $\text{NaOH}$  über diesen Ton hinaus titriert (um die Formoltitration zu Ende zu führen), dann mit  $n/5$   $\text{HCl}$  auf blaßrosa zurücktitriert, dann durch tropfenweisen Zusatz von  $n/5$   $\text{NaOH}$  auf die Vergleichsfarbe titriert. Flüssigkeitsvolumen, Formaldehyd- und Indikatormenge sollen bei der Vergleichslösung und der Analysenprobe übereinstimmen.

Diese NaOH-Menge entspricht einer Azidität X im Verhältnis von 15000 ccm n/5 NaOH zu 100% Azidität; denn 1 g Mol Cr würde in 0% basischem Cr-Salz (Azidität 100%) 3 g Mol NaOH, d. i. 15000 ccm n/5 NaOH verbrauchen. Es ist also  $X = \frac{92,3 \cdot 104 \cdot 100}{15000} = 92,3 \cdot 0,693 = 64,0\%$  Azidität, entsprechend  $100 - 64,0 = 36,0\%$  Basizität.

Diese Methode ist nur für Chrombrühen brauchbar, die frei sind von Ammonsalzen und Hautabbauprodukten und die beim Kochen mit dem angegebenen  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$ -Puffer eine vollständige Chromhydroxydfällung geben (was z. B. bei Dioxalato-Karbonato-Chromkomplexen nicht der Fall ist).

Bei der Basizitätsbestimmung von Chrombrühen, die durch Reduktion von Bichromat mit organischen Stoffen (Glukose, Zellstoffablaugung u. dgl.) hergestellt wurden und Produkte der unvollständigen Oxydation dieser organischen Stoffe enthalten, hat sich diese Methode besser bewährt als die anderen, oben beschriebenen Methoden.

Außer den hier ausführlicher behandelten Basizitätsbestimmungsmethoden verdient noch die von C. Rieß vorgeschlagene Methode (s. S. 412) genannt zu werden; sie hat sich in allen bisher geprüften Fällen gut bewährt, wo nicht ein Alkaliverbrauch durch Einwirkung nicht chromhaltiger Begleitstoffe (z. B. Glukose) erfolgte.

Bei Chrombrühen, die neben basischen Chromsulfaten auch flüchtige und nichtflüchtige, zum Teil an Chromkomplex gebundene organische Säuren enthalten, wie dies z. B. bei vielen technischen Glukosechrombrühen der Fall ist, kann man aus den Ergebnissen verschiedener Basizitätsbestimmungen wertvolle Schlüsse auf die Zusammensetzung der Brühe ziehen. Näheres hierüber ist im Abschnitt über Glukosebrühen (s. S. 433) mitgeteilt.

Im Anschluß an die für Chrombrühen vorgeschlagenen Basizitätsbestimmungen sei noch eine, von F. Feigl und G. Kraus<sup>1)</sup> veröffentlichte Methode angeführt, die bei basischen Aluminiumsalzlösungen, aber leider nicht bei basischen Chrombrühen, zum Ziel führt. Man läßt auf das basische Aluminiumsalz Kaliumoxalat einwirken und titriert die frei werdende Lauge<sup>2)</sup>.



### C. Der Basizitätsgrad der gelösten Chromsalze.

Der mittlere B. G. der Chromsalze gibt das Verhältnis von an OH gebundenem Cr zum Gesamtchrom in % des letzteren an. Dies entspricht der Schorlemmer'schen Definition der Basizitätszahl einer Brühe (vgl. S. 410):

$$\text{B. G.} = \frac{\text{an OH geb. Cr}}{\text{Gesamt Cr}} \cdot 100.$$

Von der B. Z. der Chrombrühe unterscheidet sich der B. G. der Chromsalze dadurch, daß bei letzterem die in der Brühe vorhandene freie Säure nicht mit-

<sup>1)</sup> Ber. 58, 398 (1925); Coll. 1925, 287.

<sup>2)</sup> Das Versagen der Methode bei basischen Chromsalzen beruht wahrscheinlich darauf, daß verolte Hydroxylgruppen durch Oxalat nicht aus dem Komplex verdrängt werden.

berücksichtigt ist. Wie bereits erwähnt, ist der Basizitätsgrad eines Chromsalzes von der Menge der vorhandenen freien Säure um so unabhängiger, je stärker verolt die Hydroxogruppen sind.

Zur Bestimmung des B. G. der gelösten Chromsalze ist es notwendig, die freie Säure zu titrieren und diesen NaOH-Verbrauch von dem bei der Basizitätsbestimmung der Brühe (s. S. 411) ermittelten NaOH-Verbrauch abzuziehen. Die Titration der freien Säure macht die Wahl eines Indikators erforderlich, der seinen Farbumschlag im stark sauren Gebiete erfährt, so daß man zwischen der ursprünglichen Azidität und der nach Entfernen der freien Schwefelsäure durch Nachhydrolysieren des basischen Chromsalzes neu entstehenden Azidität unterscheiden kann. Letztere schwankt bei basischen Chromsalzlösungen von 1 g Cr/l zwischen  $p_H = 3$  und  $p_H = 4$ .

In je saurerem Gebiete der Umschlagspunkt des Indikators liegt, um so geringer ist der Fehler, den man durch Mittitration des Chromsalzes macht. Demgegenüber ist der Fehler nur gering, den man durch unvollkommene Titration der freien Säure machen kann. (0,2 ccm n/10 NaOH erhöhen in 25 ccm einer n/1000  $H_2SO_4$  den  $p_H$ -Wert von 3 auf 3,7).

Wählt man also einen Indikator mit deutlichem Farbumschlag bei  $p_H = 3$ , so kann man mit genügender Genauigkeit die freie Säure bestimmen, ohne die an Cr gebundene Säure mitzutitrieren. Als ein geeigneter Indikator (Umschlagsbereich  $p_H$ -1,9—3,3) hat sich das Kaliumsalz des p-Benzolsulfosäure-Azobenzylanilins<sup>1)</sup> erwiesen. Als Vergleichsflüssigkeit dient n/20 Essigsäure ( $p_H = 3,0$ ).

Zur genauen Erkennung des Endpunktes empfiehlt sich die Verwendung des Walpole'schen Komparators (s. Anhang S. 554). 25 ccm der auf 1 g Cr/l verdünnten Chrombrühe werden mit Indikator versetzt und so lange mit n/10 NaOH titriert, bis die im Komparator beobachtete Färbung mit jener Färbung übereinstimmt, die man bei Zusatz der gleichen Indikatormenge zu 25 ccm n/20 Essigsäure unter Vorschaltung der auf 1 g Cr/l verdünnten Chrombrühe erhält.

Sei a = ccm n/10 Thiosulfat zur jodometrischen Cr-Bestimmung }  
 „ b = ccm n/10 NaOH zur Basizitätsbestimmung der Brühe } in je 25 ccm  
 „ c = ccm n/10 NaOH zur kalten Titration auf  $p_H = 3,0$  } Brühe,

so ist die Basizitätszahl der Chrombrühe =  $\frac{a-b}{a} \cdot 100$  und der mittlere Basi-

zitätsgrad der Chromsalze =  $\frac{a-b+c}{a} \cdot 100$ .

Tabelle 109.

B. Z. der Brühe	B. G. der Chromsalze
0	22
16	24
28,2	31,4
37,9	40,1

<sup>1)</sup> In der Indikatorensammlung der Fa. E. Merck enthalten.

Tabelle 109 zeigt die Unterschiede zwischen der B. Z. der Brühen und dem mittleren B. G. der Chromsalze bei mehreren, mit Soda basisch gemachten und dann gekochten Chromalaunbrühen.

Man sieht, daß mit zunehmendem Sodazusatz, also mit zunehmender B. Z. der Brühe, auch die Unterschiede zwischen der B. Z. der Brühe und dem mittleren B. G. der Chromsalze abnehmen.

Es ist deshalb verständlich, daß zahlreiche technische Chrombrühen keine Unterschiede zwischen diesen beiden Basizitäts-Werten aufweisen. Dies gilt

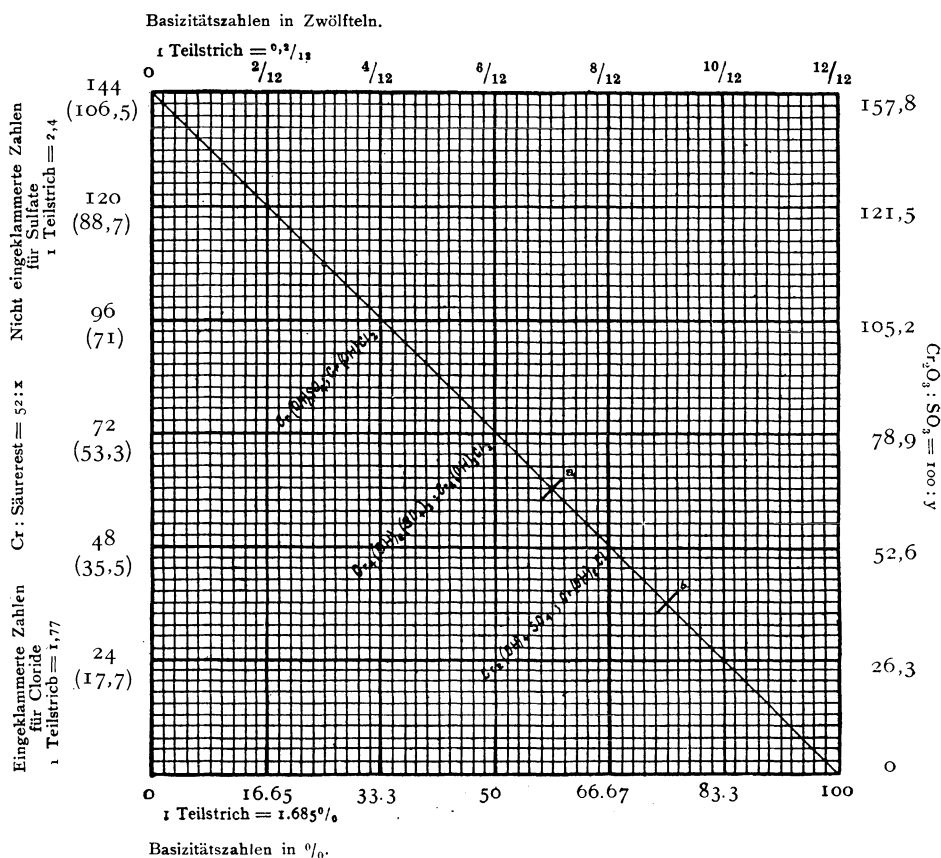


Abb. 88.

Umrechnungstafel für Basizitätszahlen.

natürlich für alle Brühen, deren  $p_H$ -Wert über 3 liegt. Kalt bereitete Chromalaunbrühen enthalten demnach keine, auf obige Weise bestimmbare Mengen freier Schwefelsäure, da ihr  $p_H$ -Wert über 3 liegt. Jene technischen Brühen, die zwar nennenswerte Mengen freier Säure enthalten, aber infolge eines Gehaltes an puffernden Stoffen (z. B. Abbauprodukten der Haut) einen  $p_H$ -Wert von über 3 aufweisen, lassen sich nach dieser Methode natürlich auch nicht auf den Basizitätsgrad der gelösten Chromsalze prüfen.

## Ausdrucksweisen für die Basizität einer Chrombrühe.

Man ist heute allgemein stillschweigend übereingekommen, die Basizität einer Chrombrühe — nach dem Vorschlage von K. Schorlemmer — in Prozenten auszudrücken, wie dies aus der üblichen Berechnungsweise aus den Analysenergebnissen hervorgeht (s. S. 411).

Es sind aber immer noch einige andere Ausdrucksweisen in Gebrauch und im Schrifttum zu finden, und hierüber, sowie über die Umrechnung der verschiedenartigen Basizitätszahlen in Prozenten sei hier kurz berichtet:

In deutschen Chromgerbereien wird die Basizität vielfach noch in Zwölfteln ausgedrückt; die Umrechnung ist leicht, da  $\frac{1}{12} = 8,33\%$ .

Eine andere Ausdrucksform gibt die auf 52 g Cr entfallende Säurerestmenge (an Cr und H gebunden) in g  $\text{SO}_4$  (= x) an, nach dem Verhältnis Cr :  $\text{SO}_4 = 52 : x$ . Die Umrechnung in Basizitätsprozente (B) erfolgt nach der Formel:

$$B = 100 \cdot \frac{144 - x}{144}$$

Eine noch ältere Ausdrucksweise wird durch das Verhältnis  $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 100 : y$  angegeben. Die Umrechnung in Basizitätsprozente (B) erfolgt nach der Formel:  $B = 100 - 0,63 \cdot y$ . Abb. 88 ermöglicht die Umrechnung auf graphischem Wege.

Die von W. Ackermann<sup>1)</sup> vorgeschlagene Umrechnungsweise gestattet auch die Ablesung jener Sodamengen, die zum Basischmachen erforderlich sind, wobei allerdings angenommen wird, daß die Soda wie Natronlauge wirkt, daß also keine Karbonatochromkomplexe entstehen. Abb. 89 enthält nur die auf Basizitätsprozente bezüglichen Zahlen.

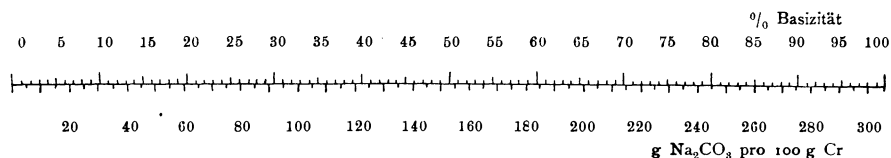


Abb. 89.

Die obere Zahlenreihe enthält die Basizitätszahlen (B. Z.).

Die untere Zahlenreihe enthält die Sodamengen, welche pro 100 g Cr einer Chrombrühe erforderlich sind, um die gewünschte Basizität zu erreichen. Hat man z. B. eine Brühe, deren B. Z. = 30 ist, auf die B. Z. = 50 zu bringen, so liest man die den B. Z. 30 und 50 entsprechenden Sodamengen (92 und 153) auf dem Maßstabe ab. Man benötigt also  $153 - 92 = 61$  g Soda für je 100 g Cr der Chrombrühe. Enthält die Brühe a g Cr/l und ist die verfügbare Soda S%ig, so ist die Zahl 61 mit  $a \cdot \frac{100}{S}$  zu multiplizieren, um die pro Liter Chrombrühe erforderliche Menge Soda zu erhalten.

Es empfiehlt sich, für den Laboratoriumsgebrauch die Abb. 89 in stark vergrößerter Form anzufertigen.

<sup>1)</sup> Gerbereichemisches Taschenbuch, 2. Aufl., S. 119.

Die Berechnung der zum Basischmachen nötigen Sodamenge geschieht nach der Formel:  $g \text{ Soda/Ltr} = (b_1 - b_2) \cdot 3,06 \cdot \frac{g \text{ Cr/Ltr}}{100}$ , wobei  $b_1$  = die gewünschte B. Z.,  $b_2$  = die B. Z. der Ausgangsbrühe und  $g \text{ Cr/Ltr}$  = der Chromgehalt der Brühe pro Liter. Hierbei ist aber angenommen, daß die Soda ebenso wirkt wie eine äquivalente NaOH-Menge. (Über die Bildung von Karbonatochromkomplexen siehe S. 377 u. 425.)

Über die Bestimmung der Ausflockungszahl und des  $p_H$ -Wertes der Chrombrühen sei auf das Gerbereichemische Taschenbuch (2. Aufl.) verwiesen.

## 21. Kapitel.

### Herstellung von technischen Chrombrühen.

Als Ausgangsstoff für die Herstellung von technischen Chrombrühen kommen Chromalaun, Bichromat oder technische Abfallprodukte von Oxydationen mit Chromsäure in Betracht.

Die Herstellung aus Chromalaun beruht auf Zusätzen eines basisch machenden Mittels (zumeist Soda) und gewöhnlich auch auf Zusätzen von Neutralsalzen (hauptsächlich Kochsalz). Aber auch andere Zusätze, welche die Angerbung verlangsamten sollen (maskierende Zusätze) oder die eine kombinierte Gerbwirkung anstreben (z. B. Aluminiumsalze, Formaldehyd, künstliche Gerbstoffe) oder die sonstigen Einfluß auf die Eigenschaften des Leders ausüben sollen, werden zuweilen gegeben.

Die Herstellung aus Bichromat erfordert die Verwendung von Reduktionsmitteln, die das sechswertige Chrom des Bichromats in dreiwertiges Chrom der gerbenden basischen Chromsalze verwandeln. Die Mannigfaltigkeit der zu Reduktionszwecken geeigneten Stoffe bringt auch eine Mannigfaltigkeit der Chrombrühen mit sich, die sich in den Eigenschaften des damit gegerbten Leders äußert. Bezüglich sonstiger Zusätze gilt das gleiche, was für die Brühen aus Chromalaun ausgeführt wurde.

Die aus technischen Abfallprodukten von Chromsäureoxydationen hergestellten und zumeist betriebsfertig in den Handel gebrachten Chrombrühen finden in zahlreichen Betrieben Verwendung. Sie ersparen die Mühe der Selbsterstellung der Chrombrühen, und es kann für ihre Verwendung der volkswirtschaftliche Vorteil angeführt werden, daß die Oxydationsenergie des sechswertigen Chroms bei der Herstellung technischer Produkte der chemischen Industrie ausgenutzt wurde, während dies bei den im Gerbereibetrieb hergestellten Chrombrühen aus Bichromat nicht der Fall ist. Da unsere technischen Chromerze aus dem Auslande stammen (die wichtigsten Fundstätten liegen in Nordamerika, Kleinasien, im Ural und im Kaukasus), so ist eine wirtschaftliche Ausnutzung des aus dem Chromeisenstein primär hergestellten Bichromates eine berechtigte Forderung. Demgegenüber darf aber auch der gerberische Standpunkt Beachtung finden, wonach bei Selbsterstellung der Chrombrühen ein klarerer Einblick in die Zusammensetzung und Wirkungsweise der Gerbbrühe gegeben ist und Änderungen in der Zusammensetzung der Brühen leichter durchführbar sind als bei Verwendung eines Handelsproduktes.



Die Frage, ob sich der Gerber seine Chrombrühen aus Chromalaun oder aus Bichromat herstellt, wird durch die jeweiligen Preise der genannten Stoffe mitbestimmt.

### 1. Einbadbrühen aus Chromalaun.

Chromalaun kristallisiert in dunkelvioletten Oktaedern, die in kaltem Wasser nur begrenzt löslich sind; eine bei 20° C gesättigte Lösung von Kaliumchromalaun enthält ca. 18,3% Chromalaun d. i. ca. 1,9% Cr.

Dem Chromalaun kommt nach Werner die Formel  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{SO}_4)_2\text{K}$  zu; die ältere, und heute noch vorzugsweise übliche Schreibart lautet:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ . Wichtig ist, daß in der kalt bereiteten Lösung Hexaquo-chromionen, Kaliumionen und Sulfationen vorhanden sind. Die Auffassung des Chromalauns als Kaliumsalz einer Chromschwefelsäure  $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]\text{K} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  ist falsch. Das Molekulargewicht ist nach der Formel  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  gleich 998. Für praktische Zwecke ist es bequem, mit 1000 zu rechnen. Der Cr-Gehalt im Chromalaun ist 10,4%, der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt ist 15,2%. Für die seltener verwendeten Natrium- und Ammonium-Chromalaune betragen die Molekulargewichte 982 bzw. 977, die Cr-Gehalte 10,6%, die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalte 15,5%.

Aus dem spezifischen Gewicht der Lösung läßt sich der Chromgehalt nach Tabelle 110 bestimmen.

Tabelle 110.  
Chromalaun-Lösungen

Spez. Gewicht/15° C	Bé/15° C	% Chromalaun (100 ccm enthalten g Chromalaun)
1,0055	0,8	1
1,0110	1,6	2
1,0165	2,4	3
1,0215	3,15	4
1,0265	3,8	5
1,0320	4,55	6
1,0370	5,25	7
1,0420	5,9	8
1,0470	6,6	9
1,0520	7,25	10
1,0570	7,9	11
1,0610	8,45	12
1,0640	8,8	13
1,0680	9,35	14
1,0730	10,0	15
1,0775	10,6	16
1,0820	11,15	17
1,0870	11,7	18
1,0885	11,9	18,3 (gesättigte Lösung)

Die Herstellung kalt gesättigter Chromalaunlösung erfolgt am raschesten im rotierenden Faß. Man kann auch dadurch, daß man mit Chromalaun beschickte Körbe in Wasser einhängt, konzentrierte Chromalaunlösungen herstellen. Unzweckmäßig wäre es, die Chromalaunkristalle auf den Boden des Gefäßes zu bringen und mit Wasser überschichtet stehen zu lassen. Denn die in der Umgebung

der Kristalle gebildete gesättigte Lösung diffundiert nur langsam nach außen und verzögert das Fortschreiten des Lösungsvorganges. Kalt gesättigte Chromalaunlösungen besitzen im frisch bereiteten Zustande einen  $p_H$ -Wert von 2,8. Beim Altern wird die violette Lösung allmählich grüner; aus den Hexaquochromkomplexen bilden sich Sulfatochromkomplexe und gleichzeitig tritt langsame Verolung der primär durch Hydrolyse gebildeten Hydroxochromkomplexe ein, wodurch das Hydrolysegleichgewicht gestört, neue Säure gebildet und folglich die Azidität der Lösung erhöht wird. Parallel damit nimmt das Kristallisationsvermögen des gelösten Salzes ab (vgl. das Verhalten von Hexaquochromsulfatlösungen beim Altern S. 370).

Der Chromgehalt gesättigter Chromalaunlösungen wird in verschiedenen Büchern verschieden angegeben. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß beim Schütteln von Chromalaunpulver mit Wasser Lösungen entstehen, die sich allmählich verändern, dadurch in bezug auf Chromalaun wieder ungesättigt werden und neue Chromalaunmengen aufnehmen. Wie Tabelle III zeigt, nimmt der Chromgehalt einer gesättigten Chromalaunlösung bei fortgesetztem Schütteln mit festem Chromalaun tagelang zu, bis er einen Grenzwert erreicht. Die Zunahme wird durch Hydrolyse des Chromsulfats und Verolung des dabei gebildeten basischen Chromsulfats verursacht, wodurch wieder die Hydrolyse begünstigt wird ( $p_H$ -Erniedrigung) und weitere Anteile von gelöstem Chromalaun aus dem Lösungsgleichgewicht ausgeschieden werden. Der Grenzwert wird dadurch erreicht, daß die allmählich gebildete Säure weitere Hydrolyse hemmt und dadurch auch das Inlöslichwerden neuer Chromalaunmengen verhindert.

Tabelle III.

60 g fein gepulverter Chromalaun wurden mit 200 ccm Wasser bei 18° C geschüttelt und nach verschiedenen Zeiten der Chromgehalt der Lösung bestimmt<sup>1)</sup>.

Dauer des Schüttelns	% Cr-Alaun
2 Stunden	18,30
5 „	18,94
9 „	20,48
36 „	22,04
4 Tage	22,50
9 „	22,50

Heiß bereitete Chromalaunlösungen sind rein grün, enthalten stärker verolte Chromkomplexe neben reichlicherer Menge freier Schwefelsäure<sup>2)</sup>. Durch Erhitzen lassen sich wesentlich größere Chrommengen in Lösung bringen. Eine bestimmte Löslichkeitsgrenze läßt sich bei erhitzten Lösungen nicht geben, da mit zunehmender Kochdauer die Umwandlung in nicht kristallisierende, verolte basische Komplexe zunimmt und man schließlich zu kolloiden Stoffen von unbegrenzter Löslichkeit (allmählicher Übergang in teigige Massen) gelangt. Die Möglichkeit, durch Erhitzen Chromalaunlösungen von wesentlich höherem

<sup>1)</sup> Unveröffentlichte Versuche von W. Frankfurter (Darmstadt 1929).

<sup>2)</sup> Richards und Bonnett, Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 29 (1904); J. R. Blockey, J.S.L.T.C. 1908, 205; vgl. auch die Tabelle bezüglich Chromsulfats S. 371.



der basischen Chromkomplexe für die Beurteilung der Chrombrühen wichtig; denn von ihnen hängt in hohem Maße die Gerbwirkung ab.

Es läßt sich nun leicht berechnen, wieviel Ätznatron man zu einer Chrombrühe zusetzen muß, um eine gewünschte Basizitätszahl zu erhalten; es läßt sich aber nicht vorausberechnen, welchen Basizitätsgrad und welchen Verolungsgrad die Chromkomplexe in dieser Brühe haben werden. Denn diese beiden Faktoren hängen von den jeweiligen Arbeitsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Alter der Brühe usw.) ab.

Die Berechnung der zur Erzielung einer bestimmten Basizitätszahl (der Brühe) erforderlichen NaOH-Menge ergibt sich nach folgender Formel, in der  $a$  die vorhandene Basizitätszahl (bei Chromalaun ist  $a = 0$ ) und  $x$  die gewünschte Basizitätszahl bedeuten:  $(x - a) \cdot 2,31 \cdot \frac{\text{g Cr/l}}{100} = \text{g NaOH} =$  die pro Liter Chrombrühe erforderliche Menge NaOH.

Erklärung: Um 1 Cr (52 g) an OH zu binden, sind 3 NaOH (120 g) nötig. Um  $(x - a)$  g Cr an OH zu binden, sind  $(x - a) \cdot \frac{120}{52} = (x - a) \cdot 2,31$  g NaOH nötig. Diese NaOH-Menge ist für je 100 g Cr erforderlich, denn  $x$  und  $a$  sind auf 100 g Cr bezogene Werte (Basizität in Prozent). Man muß also noch mit  $\frac{\text{g Cr/l}}{100}$  multiplizieren, um die pro Liter Brühe nötige NaOH-Menge zu erfahren.

Bei der Wahl der anzustrebenden Basizitätszahl wird man folgende Gesetzmäßigkeiten zu beachten haben:

#### Wachsender Alkalizusatz

- verringert die Azidität und das Quellungsvermögen der Brühe;
- erhöht die Basizitätszahl der Brühe und den Basizitätsgrad der Chromkomplexe;
- erhöht die Verolungsgeschwindigkeit und den erreichbaren Verolungsgrad, sowie die damit zusammenhängende Größe der Chromkomplexe;
- verstärkt den kolloiden (semikolloiden) Charakter der Brühe;
- vermindert die Ausflockungszahl;
- erhöht den Anteil komplex gebundener Sulfatoreste;
- erhöht die Adstringenz der Brühe;
- vermehrt die von der Blöße — unter sonst gleichen Bedingungen — aufgenommenen Chrommengen.

Man kann daraus den Schluß ziehen, daß man zur Bereitung von wenig adstringenten Angerbrühen weniger Alkali verwenden soll als zur Bereitung von Ausgerbbrühen höherer Adstringenz.

Dem Alkalizusatz ist durch die Ausflockungszahl eine Grenze gesetzt. Die Basizität, die man vor Eintritt einer bleibenden Trübung erreichen kann, schwankt bei Chromalaunlösungen zwischen 50% und 60%. Sie hängt von der Konzentration, der Temperatur, der Raschheit des Alkalizusatzes und der Anwesenheit von Neutralsalzen ab. Je konzentrierter die Brühe, je niedriger die Temperatur, je langsamer der Alkalizusatz, desto höher die erreichbare Basizitätsgrenze. Neutralsalze erhöhen ebenfalls die ohne dauernde Flockung tragbare Alkalimenge. Will man also möglichst hochbasische Chromalaunbrühen

herstellen, so empfiehlt es sich, den Chromalaun heiß zu lösen, dann erkalten zu lassen, die gewünschte Neutralsalzmenge zuzusetzen und dann erst bei möglichst niedriger Temperatur langsam die Alkalilösung zufließen zu lassen.

Die Unterschiede, die zwischen Chrombrühen bestehen, die aus kalt gelöstem oder aus heiß gelöstem Chromalaun bereitet sind, vermindern sich mit wachsendem Alkalizusatz. Denn diese Unterschiede bestanden — vor dem Alkalizusatz — in einer durch das Erhitzen verursachten Verstärkung der Hydrolyse, Verstärkung der Verolung und Vermehrung der komplex gebundenen Sulfatreste. Die gleichen Veränderungen werden aber durch Alkalizusatz bewirkt, so daß man annehmen darf, daß bei Erreichung der Ausflockungsgrenze die Unterschiede zwischen den beiden Brühen nahezu verschwunden sind. Bei mäßig basischen Brühen sind aber solche Unterschiede zweifellos vorhanden; sie werden durch Altern vermindert, durch Erhitzen (nach dem Basischmachen) aufgehoben.

Die Aussagen der Praktiker gehen bezüglich der gerberischen Wirksamkeit der aus kalt oder heiß gelöstem Chromalaun bereiteten Brühen stark auseinander. Manche ziehen die ersteren, manche die letzteren vor, und wieder andere finden keine Unterschiede. Nach den obigen Darlegungen erscheint es verständlich, daß der Praktiker zu verschiedenen Beobachtungen gelangen kann, je nachdem er mit frischen oder gealterten Brühen arbeitet, je nach der Basizität der Brühen und dem Zwecke, für den die Brühen verwendet werden. Es wird sich z. B. eine weniger verolte Brühe (aus kalt gelöstem Chromalaun) besonders für Angerbewecke eignen, während für satte Ausgerbung eine stärker verolte Brühe (aus heiß gelöstem Chromalaun) vorzuziehen sein wird.

Ein Erhitzen nach dem Basischmachen kommt bei Chromalaunbrühen in der Praxis wohl kaum in Betracht. Immerhin sei bemerkt, daß basische Chromsulfatbrühen gegen Erhitzen viel empfindlicher sind als basische Chromchloridbrühen. Letztere können noch bei hohen Basizitäten ( $> 60\%$ ) stundenlang am Rückflußkühler gekocht werden, während  $33\%$  basische Chromsulfatbrühen ( $10 \text{ g Cr/l}$ ) nicht viel mehr als dreistündiges Kochen vertragen, ohne auszuflocken,  $50\%$  basische Brühen dürfen überhaupt nicht aufgekocht werden.

In der Praxis verwendet man zum Basischmachen von Chrombrühen wohl niemals Natronlauge, sondern stets Soda. Das Basischmachen mit Soda unterscheidet sich von dem Basischmachen mit Natronlauge in mehrfacher Hinsicht.

1. Es entsteht beim Sodazusatz keine vorübergehende Fällung; das Basischmachen kann also ohne Unterbrechung bis zur Grenze der dauernden Trübung bzw. Ausflockung durchgeführt werden.

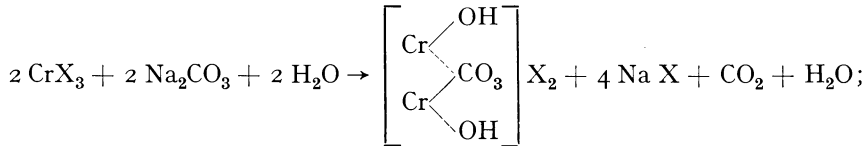
2. Sodazusatz zu einer kalten Chromsalzlösung verursacht die Bildung von Hydroxokarbonatkomplexen. Die Soda wird also nicht ausschließlich zum Basischmachen (Einführung von Hydroxogruppen), sondern zum Teil auch zur Einführung von Karbonatgruppen in den Chromkomplex verwendet. Sie wirkt also nicht wie eine äquivalente Menge von NaOH, sondern erzeugt Brühen von anderer Zusammensetzung und geringerem Basizitätsgrad.

Beispiel:



B. Z. = 66,6%.

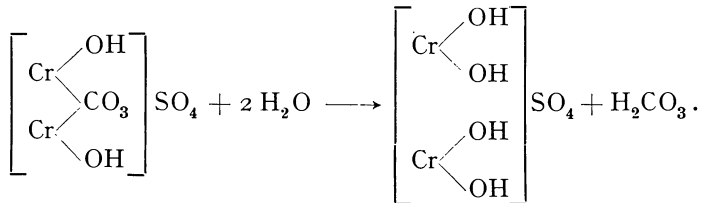
Basischmachen mit der äquivalenten Sodamenge:



B. Z. = 33,3%.

Die letztere Gleichung stellt nur einen extremen Fall von Karbonatkomplexbildung vor; je nach den Versuchsbedingungen wird die Soda mehr oder weniger karbonatkomplexbildend wirken. So z. B. erhält man eine Brühe von der B. Z. 36%, wenn man zu einer kalten Chromsulfatlösung  $1\frac{1}{2}$  Mol Soda für je 2 Cr zugibt. Dies würde bei Verwendung der äquivalenten NaOH-Menge einer B. Z. von 50% entsprechen.

Durch längeres Altern oder — rasch — durch Erhitzen werden die Karbonatkomplexe zerstört, und es entsteht dann jene Basizität, die man bei Zusatz der äquivalenten NaOH-Menge erhalten hätte. Die Zerstörung der Karbonatkomplexe beruht nämlich auf einem Ersatz der Karbonatgruppe durch Hydroxogruppen:



Die mit Soda basisch gemachten Chromalaunbrühen unterliegen also einer mehrfachen Änderung beim Altern.

1. Der Basizitätsgrad des Chromsalzes nimmt zu infolge Umwandlung der Karbonatochromkomplexe in Hydroxochromkomplexe; (siehe die letzte Gleichung).

2. In gleichem Maße nimmt die Basizitätszahl der Chrombrühe zu. Denn die aus den Karbonatkomplexen freiwerdende Kohlensäure entweicht, ohne die Azidität der Lösung zu beeinflussen.

3. Durch Verolung tritt aber allmählich — infolge Störung des Hydrolysegleichgewichtes — eine Aziditätserhöhung der Brühe ein.

Hier hat man also den interessanten Fall, daß durch Altern die Basizitätszahl der Brühe erhöht und der  $p_{\text{H}}$ -Wert erniedrigt wird.

Der Einfluß des Alterns und Erhitzens auf Karbonatochromsulfatlösungen geht aus den Zahlen der Tabelle 112 deutlich hervor.

Durch Vergleich derjenigen Basizitätszahl, die ohne Beachtung von Karbonatochromkomplexen (d. h. wenn die Soda wie eine äquivalente NaOH-Menge gewirkt hätte) zu erwarten wäre (zweite Vertikalreihe) mit der gefundenen Basizitätszahl erhält man ein Maß für die vorhandenen Karbonatgruppen; denn die Differenz dieser beiden Zahlen ist um so größer, je mehr Karbonatreste komplex an Chrom gebunden sind.

Tabelle 112.

Einfluß des Alterns und Erhitzens auf den Gehalt an Karbonatochromkomplexen.

Herstellung der Brühe aus	Ohne Beachtung der Karbonatochromkomplexe erwartete Basizitätszahl	Wirkliche Basizität nach				
		30 Min.	24 Std.	72 Std.	8 Tagen	1 Monat
Chromsulfat + Soda	50	35,9	39,0	—	46,9	49,2
„ „ „	50	36,5	40,2	41,8	47,0	—
Chromsulfat + Soda	33	25,0	25,4	—	30,1	32,6
„ „ „	33	23,7	—	28,3	31,7	—
„ „ „	33	24,3	25,6	—	29,8	—
Chromsulfat + Soda	16,6	14,4	—	—	15,1	16,5
Chromsulfat + Soda nach dem Basischmachen $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht	33,3	33,3				

Über die beim Altern auftretende Aziditätserhöhung der mit Soda basisch gemachten Chromsulfatlösungen gibt Tabelle 113 Aufschluß. Man sieht aus diesen Zahlen auch, daß der  $p_H$ -Unterschied gekochter und nicht gekochter Chromsulfatlösungen durch Sodazusatz weitgehend ausgeglichen wird. Der zweite Teil der Tabelle zeigt das Ansteigen der Basizitätszahlen (bei gleichzeitiger Aziditätserhöhung) und die Farbänderung während des Alterns.

Tabelle 113.

Einfluß des Alterns auf den  $p_H$ -Wert, die Farbe und den Gehalt an Karbonatochromkomplexen.

Herstellung der Brühe aus:	Ohne Beachtung der Karbonatochromkomplexe erwartete Basizitätszahl	Wirkliche Basizität und Farbe			
		$p_H$ nach 30 Min.	$p_H$ nach 24 Std.	$p_H$ nach 72 Std.	$p_H$ nach 8 Tagen
Chromsulfat, nicht gekocht, + Soda	50	3,89	3,45	3,41	3,37
Chromsulfat, gekocht, + Soda	50	3,81	3,42	3,37	3,30
		Wirkliche Basizität und Farbe			
		nach 30 Min.	nach 24 Std.	nach 72 Std.	nach 8 Tagen
Chromsulfat, nicht gekocht, + Soda	50	36,1 viol.	39,3 viol.	42,6 grünstichig	47,2 grün
Chromsulfat, gekocht, + Soda	50	39,33 „	40,7 „	42,8 „	46,8 „

Die violette Farbe zeigt die überwiegende Wirkung der Karbonatoreste, die grüne Farbe die überwiegende Wirkung der Hydroxoreste.

Daß Chromchloridlösungen bei Sodazusatz eine stärkere Karbonatkomplexbildung erfahren als Chromsulfatlösungen, geht aus den Zahlen der Tabelle 114

hervor. Die zweite Hälfte dieser Tabelle zeigt, daß Chromchloridlösungen durch Natriumsulfatzusatz ganz das Verhalten der Chromsulfatlösungen bezüglich Karbonatkomplexbildung annehmen (vgl. die 3. Zeile mit der 1. Zeile).

Tabelle 114.

Herstellung der Brühe aus	Ohne Beachtung der Karbonatkomplexe erwartete Basizitätszahl	Wirkliche Basizität nach				
		30 Min.	24 Std.	3 Tagen	8 Tagen	1 Monat
Hexaquochromsulfat + Soda	50	36,1	39,3	42,6	47,2	49,2
Hexaquochromchlorid + Soda	50	32,4	33,6	35,9	38,2	46,5
Hexaquochromchlorid + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Soda	50	35,3	38,4	42,5	45,6	48,3

Kochsalzzusätze zu Chromchlorid- oder Chromsulfatbrühen oder Natriumsulfatzusätze zu Chromsulfatbrühen haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Bildung von Karbonatochromkomplexen beim Sodazusatz.

Sodazusatz zu einer heißen Chromsalzlösung führt nicht zur Bildung von Karbonatochromkomplexen. Heiß basisch gemachte oder nach dem Basischmachen erhitze Brühen erleiden also beim Altern nicht die unter 1—4 angegebenen Veränderungen. Sie verhalten sich vielmehr wie Brühen, die mit Natronlauge basisch gemacht und dann erhitzt wurden. Die aus Bichromat mit organischen Reduktionsmitteln (Glukose, Zellstoffablauge u.dgl.) unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung hergestellten Brühen sind also frei von Karbonatochromkomplexen, sofern die Reduktion in der Hitze erfolgt ist.

Die beim Basischmachen mit Soda (in der Kälte) gebildeten Karbonatochromkomplexe werden während des Gerbvorganges bzw. durch die Einwirkung der Haut nicht oder nicht nennenswert zerstört, so daß man einen Unterschied in der Gerbwirkung von Brühen annehmen darf, je nachdem, ob diese mit Natronlauge oder mit Soda basisch gemacht wurden. Tabelle 115 zeigt als Versuchsergebnis den

Tabelle 115.

Eine kalt bereitete Chromsulfatlösung wurde mit n/1 Sodalösung basisch gemacht und vier Tage altern gelassen. Der Basizitätsgrad betrug — ohne Berücksichtigung der Karbonatochromkomplexe — 50 %.

	Wahre Basizität	Basizität auf Grund der heißen Titration mit n/10 NaOH	% Cr
Ursprüngliche Lösung; ohne Haut	38,9	50,0	
„ „ „ „ nach 6 Stunden	39,0	50,0	
Nach 1stündigem Schütteln mit ungepickelter Blöße	40,8	46,8	1,08
„ 6 „ „ „ „ „	36,8	43,8	0,63



Gehalt einer Brühe an Karbonatochromkomplexen; dieser ergibt sich aus der Differenz zwischen der wahren Basizität und jener Basizität, die bei Nichtberücksichtigung der Karbonatkomplexbildung zu erwarten wäre. Man sieht, daß die Brühe während der Gerbung keine Verminderung der Karbonatochromkomplexe aufweist; denn nach einstündiger Gerbung beträgt die genannte Differenz  $46,8 - 40,8 = 6,0$ , während sie nach sechsstündiger Gerbung  $43,8 - 36,8 = 7,0$  beträgt. Der Chromgehalt der Brühe ist gleichzeitig von  $1,08\%$  Cr auf  $0,63\%$  Cr gesunken.

Zur Herstellung von Einbadchrombrühen aus Chromalaun verwendet man nicht nur basischmachende Zusätze (Soda), sondern auch Neutralsalze (meist Kochsalz). Dieser Salzzusatz hat den Zweck, unerwünschte Säurequellung (besonders des Narbens) zu vermeiden, eine leichte Pickelwirkung hervorzurufen und die Adstringenz der Chrombrühe zu verringern. Man kann dies auch so ausdrücken, daß man sagt, Kochsalzzusatz lasse Chrombrühen in ihrer Wirkung weniger basisch erscheinen<sup>1)</sup>; er verlangsamt, wie Burton<sup>2)</sup> gezeigt hat, die Gerbung, so daß die Kochbeständigkeit erst nach längerer Gerbdauer erreicht wird und er verringert die von der Haut aufgenommenen Chrommengen. Eine Erhöhung der A. Z. durch Salzzusätze haben Wilson und Kern<sup>3)</sup> gefunden. Diese Erhöhung war bei Sulfatzusatz größer als bei Chloridzusatz und wirkte sich um so stärker aus, je basischer die Chrombrühen waren. Dem Praktiker bekannt ist ferner die durch Salzzusatz verursachte Bildung eines glatten, zarten Narbens und die durch übermäßigen Salzzusatz bewirkte Bildung von leerem, flachem Leder.

Bemerkenswert ist noch, daß Zusatz von Kochsalz (oder von anderen Metallchloriden) die  $[H^+]$  der Chrombrühe erhöht, während Zusatz von Natriumsulfat (oder anderen Sulfaten) die  $[H^+]$  erniedrigt. Dies zeigt sich deutlich bei folgendem einfachen Versuch, zu welchem Lösungen von Chromalaun ( $5\%$ ig), Kochsalz ( $2\text{ n}$ ) und Natriumsulfat ( $2\text{ n}$ ) nebst Methylviolettlösung ( $0,1\%$ ig) als Indikator verwendet wurden. (Der Farbumschlag von Methylviolett liegt im  $p_H$ -Gebiete  $3,5 - 0,1$  und führt von Rotviolett über Violett, Blauviolett, Blau, Grünblau, Grün nach Gelb.)

3 ccm Chromalaunlösung + 10 ccm Wasser					
(kalt bereitet)			+ 1 Tropfen Methylviolett:	violett	
3 „ „ „	+ 10 ccm NaCl-Lsg.	+ 1 „ „			: blauviolett
3 „ „ „	+ 10 ccm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lsg.	+ 1 „ „			: rotviolett
3 „ Chromalaunlösung + 10 ccm Wasser					
(aufgekocht und abgekühlt)		+ 1 „ „			: blauviolett
3 „ „ „	+ 10 ccm NaCl-Lsg.	+ 1 „ „			: grünblau
3 „ „ „	+ 10 ccm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lsg.	+ 1 „ „			: violett.

Die  $[H^+]$ -erhöhende Wirkung der Alkalichloride wird von Wilson und Kern auf Wasserentziehung infolge Hydratisierung der Salzionen zurückgeführt. Durch die Wasserentziehung erscheinen die anderen in Lösung befindlichen Stoffe, z. B. die Wasserstoffionen, in höherer Konzentration als sie vor

<sup>1)</sup> Klaber, J.A.L.C.A. 1917, 458; Coll. 1918, 154.

<sup>2)</sup> Burton und Glover, J.S.L.T.C. 1922, 6; Coll. 1923, 105.

<sup>3)</sup> J.A.L.C.A. 1917, 445; Coll. 1918, 154.

dem Salzzusatz waren. Ob dies die einzige Wirkungsweise des Salzzusatzes ist, muß noch dahingestellt bleiben<sup>1)</sup>.

Was die Wirkung von Sulfatzusätzen betrifft, so handelt es sich in erster Linie um eine Pufferung; denn die in Chromalaunlösungen vorhandene Schwefelsäure ist derart ionisiert, daß ein H-Atom sich wie das einer starken Säure, das andere wie das einer mittelstarken Säure verhält. Man kann demnach das Natriumsulfat als Natriumsalz der mittelstarken Säure  $\text{NaHSO}_4$  ansehen. Wird nun  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{NaHSO}_4$  zugesetzt, so wird die Ionisation der mittelstarken Säure  $\text{NaHSO}_4$  zurückgedrängt, d. h. es wird die  $[\text{H}^+]$  verringert. Wenn man  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusetzt, so entsteht — bei Verwendung äquivalenter Mengen —  $\text{NaHSO}_4$ ; ein weiterer Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wirkt dann puffernd auf das gebildete  $\text{NaHSO}_4$ . Ein Wasser entziehender Einfluß des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusatzes sollte  $[\text{H}^+]$ -erhöhend wirken. Ein solcher Einfluß findet entweder nicht statt, oder er wird stark übertönt durch den soeben geschilderten puffernden Einfluß.

Von viel stärkerer und andersartiger Wirkung ist der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusatz zu basischen Chromchloridbrühen; denn diese, die sich von den Chromsulfatbrühen gleichen Chromgehalts und gleicher B. Z. durch etwas höhere  $[\text{H}^+]$  und wesentlich höhere A. Z., sowie durch höheren Dispersitätsgrad (geringere Molekülgröße) unterscheiden, erhalten durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusatz die Eigenschaften der Chromsulfatbrühen. Die A. Z. nimmt dabei stark ab, und es kommt — bei genügend hoher B. Z. der Chromchloridbrühe — zu starken Fällungen. Es ist deshalb Vorsicht geboten, wenn man zu basischen Chromchloridbrühen Natriumsulfat oder Chromalaun oder basische Chromsulfatbrühen zusetzen will. Hier handelt es sich um die geringere Löslichkeit stark basischer Chromsulfate im Vergleich zu den Chromchloriden gleichen Basizitätsgrades.



Hier ist auch eine Änderung der Zusammensetzung des Chromkomplexes anzunehmen, da der anfangs ionogen gebundene Sulfatoest rasch in den Chromkomplex wandert.

Der Einfluß von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusätzen zu Chromchloridlösungen äußert sich in Erzielung eines volleren Leders.

Außer Chloriden und Sulfaten der Alkalimetalle werden auch Aluminiumsalze und maskierend wirkende Salze den Chrombrühen zugesetzt.

## 2. Einbadbrühen aus Bichromat.

Die Herstellung von Einbadchrombrühen aus Bichromat beruht auf der Reduktion des sechswertigen Chroms der Chromate in das dreiwertige Chrom der gerbenden Chromsalze.

Diese Reduktion erfolgt in den meisten gerbtechnisch verwerteten Fällen bei Gegenwart von Mineralsäure (meist Schwefelsäure; auch Salzsäure) durch ein geeignetes Reduktionsmittel. Während für die Zweibadgerbung nur solche Reduktionsmittel in Betracht kommen, die in verdünnter Lösung und bei Zimmertemperatur rasch wirken (für die Zweibadgerbung wird fast nur Thio-sulfat verwendet), ist die Auswahl der Reduktionsmittel für die Herstellung

<sup>1)</sup> Vgl. die Arbeiten von H. Meerwein, Ann. **455**, 227 (1927).

von Einbadchrombrühen viel größer. Grundsätzlich lassen sich alle Stoffe verwenden, die Chromsäure in heißen, ziemlich konzentrierten Lösungen reduzieren. Hierzu gehören zahlreiche anorganische Stoffe (z. B. Schwefeldioxyd, Sulfite, Bisulfite, Thiosulfate, Stanno- und Ferrosalze, Sulfide, Arsenite, Nitrite, Wasserstoffsperoxyd usw.) und eine sehr große Anzahl von organischen Stoffen, von denen nur einige technisch bisher verwendete oder vorgeschlagene genannt seien: Glukose, Rohrzucker, Melasse, Glyzerin, Zellstoffablauge, Falzspäne, ausgelaugte pflanzliche Gerbmittel, Sägespäne, Oxalsäure.

Außer der Wahl des Reduktionsmittels ist noch die Art und Menge der verwendeten Säure für die besonderen gerbenden Eigenschaften der hergestellten Einbadchrombrühe maßgebend. Von Säuren werden ausschließlich Schwefelsäure oder (seltener) Salzsäure verwendet; organische Säuren sind weniger geeignet und jedenfalls noch nicht für technische Zwecke zur Anwendung gelangt. Auch Gemische von Säuren (z. B. Schwefelsäure und eine organische Säure) ließen sich für diesen Zweck denken; doch sind hierüber Erfahrungen nicht bekannt geworden.

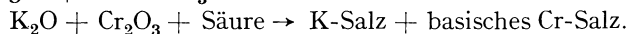
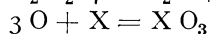
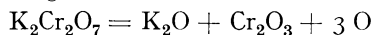
Es gibt auch Fälle, wo das Reduktionsmittel gleichzeitig die Säurefunktion ausübt, so daß ein Zusatz einer anderen Säure nicht notwendig ist; dies gilt z. B. für die Reduktion mit schwefliger Säure, Natriumbisulfit, Oxalsäure und wird bei Besprechung der einzelnen Brühenarten ausführlicher behandelt werden.

Was die Menge der zu verwendenden Säure bei jenen Chrombrühen betrifft, zu deren Gewinnung außer dem Reduktionsmittel auch besonderer Säurezusatz notwendig ist, so richtet sich diese Säuremenge nach der angestrebten Basizitätszahl der Brühe. Diese B. Z. kann eine bestimmte, von der Art des Reduktionsmittels abhängende Grenze nicht übersteigen, da zum vollständigen Verlauf des Reduktionsvorganges eine gewisse Säuremenge nötig ist. Auch ist zu bedenken, daß mit abnehmendem Säurezusatz die Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges sich vermindert, und daß man in manchen Fällen, in denen auch bei geringem Säurezusatz die Reaktion zu Ende geht (Natriumsulfit oder Thiosulfat als Reduktionsmittel), unlösliche, weil allzu basische Chromsalze (Chromsulfate) erhalten kann.

Eine Berechnung der anzuwendenden Säuremenge (Schwefelsäure oder Salzsäure) ist nur in jenen Fällen möglich, in denen das Reduktionsmittel bei seiner Oxydation weder Säure verbraucht noch Säure bildet, oder wo der Chemismus dieses Säureverbrauchs (bzw. dieser Säurebildung) stöchiometrisch klar erkannt ist.

Der erstere Fall (kein Verbrauch und keine Bildung von Säure durch das Reduktionsmittel) ist gegeben bei Verwendung von Wasserstoffsperoxyd, Natriumsulfit (bei Vermeidung eines Überschusses des Reduktionsmittels), Glukose (bei Einhaltung solcher Bedingungen bzw. Konzentration und Temperatur, daß Oxydation zu Kohlendioxyd und Wasser stattfindet), Alkohol (sofern die Oxydation nur bis zum Aldehyd geht).

In diesem Falle läßt sich der Reduktionsvorgang schematisch folgendermaßen zerlegen, wobei X das Reduktionsmittel darstellt:



Man kann, sofern diese Bedingungen erfüllt sind, die anzuwendende Säure nach der Formel:  $n = 133,3 - a$  berechnen, wobei  $n$  die für je 100 Teile Bichromat anzuwendende Menge konzentrierter Schwefelsäure und  $a$  die angestrebte Basizitätszahl der Brühe bedeuten<sup>1)</sup>. Wird statt Schwefelsäure Salzsäure (30%ig) verwendet, so ist  $m = 2,48 n = 2,48 (133,3 - a)$ ; hier bedeutet  $m$  die für je 100 Teile Bichromat anzuwendende Menge 30%iger Salzsäure.

Bei der Bereitung von Einbadbrühen aus Bichromat ist darauf zu sehen, daß die Reduktion eine vollständige ist. Man überzeugt sich hiervon, indem man gegen Ende des Reduktionsvorganges, wenn die Farbe der Chrombrühe schon deutlich grün (und nicht mehr gelbstichig oder olivegrün) geworden ist, folgende Probe ausführt:

Einige Tropfen der Brühe werden im Reagenzglas mit ca. 5 ccm Wasser verdünnt, mit Ammoniak gefällt und aufgeköcht; das Filtrat wird auf Färbung geprüft. Gelbe Farbe deutet auf unreduziertes Chromat. Da auch überschüssiges Reduktionsmittel (z. B. organische Abfallstoffe) Gelbfärbung verursachen können, so empfiehlt es sich, mit Salzsäure, Wasserstoffsperoxyd und Äther auf un-reduziertes Chromat zu prüfen (Bildung von blauer, ätherlöslicher Über-chromsäure). Diese Probe kann auch mit der Chrombrühe selbst vorgenommen werden. Um sich zu überzeugen, ob für die vollständige Reduktion weiteres Reduktionsmittel oder Säure oder beide zugesetzt werden müssen, nimmt man eine größere Probe (etwa 10 ccm) setzt etwas Reduktionsmittel zu und wiederholt die obige Reaktion. Das gleiche macht man mit einer zweiten Probe, zu der man Säure zusetzt und eventuell mit einer dritten Probe, zu der man Reduktionsmittel und Säure zusetzt. Man wird dann erkennen, welche Zusätze noch zu machen sind, um vollständige Reduktion zu erzielen.

Bei der Herstellung von Einbadchrombrühen aus Bichromat ist ferner sehr zu beachten, daß es nicht gleichgültig ist, ob man die gewünschte Basizitätszahl nach erfolgter Reduktion vorfindet oder ob man durch nachträgliche Zusätze von Soda oder Säure Korrekturen vornehmen muß. Eine Brühe, die nachträglich mit Soda versetzt wurde, wird beim Altern verolen, saurer werden und wachsende Ausflockungszahlen aufweisen. Eine Brühe, die nachträglich mit Säure (z. B. Schwefelsäure) versetzt wurde, wird beim Altern entolen, an Azidität abnehmen und auch eine Abnahme der Ausflockungszahlen aufweisen. Verhältnisse dieser Art bleiben zumeist unbeachtet und erklären manche Unstimmigkeiten im Gerbereibetrieb.

Als ein Beispiel hierfür seien einige Angaben aus einer Arbeit<sup>2)</sup> angeführt, worin die Eigenschaften verschiedener Einbadchrombrühen verglichen werden. Die Brühen wurden aus Bichromat, Schwefelsäure und einem Reduktionsmittel bereitet; als Reduktionsmittel wurde Glukose, schweflige Säure, Sägemehl, Kleie und ausgelaugte Lohe verwendet. Sämtliche Brühen wurden auf die Basizitätszahl 33,3% eingestellt; zu diesem Zwecke mußten einige Brühen einen nachträglichen Schwefelsäurezusatz erfahren. Gerade diese Brühen zeichneten sich — zum Unterschied von den anderen — dadurch aus, daß sie beim Altern eine Verringerung der Ausflockungszahlen aufweisen (siehe Tabelle 116). Dies ist aber nicht, wie vermutet wurde, eine durch das Reduktionsmittel verursachte charakteristische Eigenschaft der Brühe, sondern eine Folge des nachträglichen Säurezusatzes.

<sup>1)</sup> Eine Ableitung dieser Formel ist im 19. Kapitel S. 402 gegeben.

<sup>2)</sup> D. Burton, R. T. Wood und A. Glover, J.S.L.T.C. 1922, 281; Ref. Coll. 1923, 109.

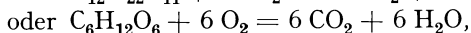
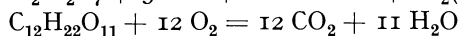
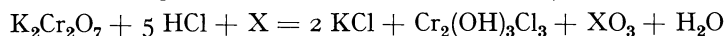
Tabelle 116.

Darstellung der Brühe aus	Basizitätszahl der Brühe %	Durch H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> korrigierte Basizitäts- zahl %	Ausflockungszahl	
			<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std. nach H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Zusatz	<sup>2</sup> / <sub>4</sub> Std. nach H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Zusatz
Bichromat, Schwefelsäure und Glukose	41	33,3	10,4	9,4
„ „ „ schweflige Säure	33,3	(33,3)	8,7	9,2
„ „ „ Sägemehl	49	33,3	11,0	7,8
„ „ „ Kleie	41	33,3	9,6	8,3
„ „ „ ausgelagte Lohe	39	33,3	8,8	7,8
Chromalaun und Natronlauge	28	(28)	4,5	6,4

## Glukosebrühen.

Im Jahre 1897 schlug H. R. Procter<sup>1)</sup> vor, Einbadchrombrühen aus Bichromat, Salzsäure und Zucker herzustellen. Er empfahl, auf 1 Mol K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 5 Mole HCl und so viel Wasser zu verwenden, daß eine Lösung von 10 g Cr/l entsteht. Hierzu sind 3 Gewichtsteile Bichromat, 6 Gewichtsteile konzentrierter Salzsäure und ein schließliches Auffüllen der mit Zucker reduzierten Brühe auf 100 Teile erforderlich. Die Reduktion wird durch Eintragen von Zucker in die heiße Bichromatsäurelösung eingeleitet und durch fortgesetztes Eintragen von Zucker in lebhaftem Kochen und Brodeln erhalten. Procter zieht Rohrzucker dem Traubenzucker vor, da er fand, daß letzterer häufig durch Stoffe verunreinigt ist, deren Oxydationsprodukte eine gerbhemmende Wirkung ausüben.

Wenn man annimmt, daß der Zucker vollständig zu CO<sub>2</sub> oxydiert wird, so ergibt sich die Bildung einer Brühe von der B. Z. = 50% aus den Gleichungen:



für X = Rohrzucker:



für X = Traubenzucker:



Mit den aus diesen Formeln sich ergebenden Zuckermengen, nämlich 14,5% Rohrzucker bzw. 15,3% Glukose (% vom Bichromatgewicht), kommt man bei kleinen Laboratoriumsversuchen tatsächlich nahezu aus. Im Gerbereibetrieb wird man zur Erreichung vollständiger Reduktion wohl größere Zuckermengen verwenden müssen, da die Reaktionsbedingungen (Temperatur und Konzentration der unverbrauchten Chromsäurelösung) allmählich für die Oxydation des Zuckers zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O immer ungünstiger werden. Die Bildung von Zwischenprodukten der Oxydation des Zuckers wird also zu berücksichtigen sein. Diese Zwischenprodukte werden sich je nach den Bedingungen der Einwirkung in verschiedenem Ausmaße bilden. Sie werden einerseits einen basizität-erniedrigenden

<sup>1)</sup> Leather Trades Review, 12. 1. 1897; siehe auch H. R. Procter, Principles, 2. Aufl., S. 265.

Einfluß ausüben (insofern es sich um organische Säuren handelt) und andererseits auch maskierend wirken, indem sie in den Chromkomplex eintreten und diesen mehr oder weniger gegen die fällende Wirkung von Alkalien schützen; hiermit ist aber auch eine adstringenzvermindernde Wirkung verbunden. Will man Maskierungen möglichst einschränken, so muß ein Überschuß von Zucker vermieden werden.

Was die Basizitätserniedrigung betrifft, so läßt sich diese leicht aus der Differenz der gefundenen B. Z. und der nach der Formel  $m = 2,48 (133,3 - a)$ <sup>1)</sup> berechneten B. Z. erkennen. Je vollständiger die Oxydation verlief, je weniger organische Säuren sich als Zwischenprodukte der Oxydation gebildet haben, desto besser wird der gefundene mit dem berechneten B. Z.-Werte übereinstimmen. Wenn die Reduktion nicht bei Kochhitze, sondern etwa bei 70° C vorgenommen wird, so erhält man starke Abweichungen der berechneten von der gefundenen B. Z. So z. B. gibt Lamb<sup>2)</sup> an, daß er bei Kochtemperatur die B. Z. 47,4 % und — unter sonst gleichen Bedingungen — bei 70° C die B. Z. 36,8 % erhalten hat. In einem anderen Falle<sup>3)</sup> wurde bei Kochhitze die B. Z. 47,6 %, bei 21° C die B. Z. 30 % gefunden.

Die Glukosebrühe, die heute von allen aus Bichromat selbstbereiteten Brühen die verbreitetste Verwendung findet, wird in verschiedenen Betrieben in recht verschiedener Weise bereitet und besitzt, je nach der gewählten Arbeitsweise, bestimmte gerbende Eigenschaften. Ganz abgesehen von der Wahl der Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) und der pro 100 kg Bichromat verwendeten Säuremenge, unterscheiden sich die verschiedenen Arbeitsweisen durch die Menge des zugesetzten Zuckers und durch die Reihenfolge des Zusatzes. Was die Zuckermenge betrifft, so kann man sorgfältig jeden Überschuß über die zur Reduktion nötige Menge vermeiden und man kann sogar die letzten Chromatreste mit einem anderen Reduktionsmittel (Bisulfit) reduzieren; andererseits kann man absichtlich bestimmte Zuckerüberschüsse zusetzen. Was die Reihenfolge des Zusatzes betrifft, so kann man zu dem heißen Bichromat-Säure-Gemisch unter stetem Umrühren die Zuckerlösung (bzw. den Syrup) langsam zufließen lassen; man kann auch zu einem heißen Bichromat-Zucker-Gemisch die Säure zufließen lassen und man kann schließlich auch zu einem Gemisch von Zucker und (mäßig konzentrierter) Säure die Bichromatlösung zufließen lassen.

Tabelle 117 enthält die Ergebnisse einer Untersuchung über den Einfluß der Arbeitsbedingungen auf Zusammensetzung und Eigenschaften der Glukosebrühe<sup>4)</sup>.

Die Brühen A, B und C wurden durch Zufließenlassen von Glukoselösung zu einem Bichromat-Schwefelsäuregemisch, die Brühen D, E, F und G durch Zufließenlassen von Schwefelsäure zu einem Bichromat-Glukosegemisch, die Brühe H durch Zufließenlassen kaltgesättigter Kaliumbichromatlösung zu einem Schwefelsäure-Glukosegemisch hergestellt. Das Verhältnis von Bichromat zu Säure ist in den meisten Fällen so gewählt (1 : 1), daß nach der Formel

<sup>1)</sup> Bei Verwendung von Schwefelsäure gilt die Formel:  $n = 133,3 - a$ ; vgl. S. 402

<sup>2)</sup> M. C. Lamb, Die Chromlederfabrikation, Deutsche Ausgabe von E. Mezey (Berlin 1925), S. 97.

<sup>3)</sup> Barker und Barber, J.I.S.L.T.C. 1917, 142.

<sup>4)</sup> E. Stiasny und M. Ziegler, Coll. 1931.

Tabelle 117.

	Basizitätszahlen			Gebildete Säure <sup>2)</sup>				A. Z.	Trübung durch n/2 NH <sub>3</sub> nach
	I Be-rechnet	II Heiß titriert <sup>1)</sup>	III Formol-Bariumchlorid Methode	I-III Gesamt-Säure	I-II Nicht-flüchtige Säure	Oxal-säure direkt bestimmt	Flüchtig-Säure <sup>3)</sup>		
A [Bichromat + Schwefelsäure] 100 : 100 + Glukose 22	33,3	33,4	27	6,3	0	0	6,3	2,6	0 Sek. (sofort)
B [Bichromat + Schwefelsäure] 100 : 100 + Glukose 24,2	33,3	33,1	25,1	8,2	0	0	8,2	2,9	0 „ „
C [Bichromat + Schwefelsäure] 100 : 90 + Glukose 24,2	43,3	43,4	33,0	10,3	0	0	10,3	1,9	0 „ „
D [Bichromat + Glukose] 100 + 23,32 + Schwefelsäure 100	33,3	30,7	18,6	14,6	2,6	2,7	11,9	3,2	90 Sek.
E [Bichromat + Glukose] 100 + 25,65 + Schwefelsäure 100	33,3	31,3	16,5	16,8	2,0	1,9	14,9	3,8	20 „
F [Bichromat + Glukose] 100 : 25,65 + Schwefelsäure 90	43,3	39,5	26,9	16,4	3,8	3,1	13,3	1,9	3 Min.
G [Bichromat + Dextrin-hältige] 100 Glukose 39,3 + Schwefelsäure 100	33,3	31,9	21,6	11,7	1,4	1,0	10,7	3,6	15 Sek.
H [Schwefelsäure + Glukose] 100 32,32 + Bichromat 100	33,3	31,3	23,0	10,3	2,0	1,4	8,9	3,1	20 „

a = 133,3 — n eine Basizitätszahl von 33,3% zu erwarten wäre, sofern die Glukose vollständig zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxydiert würde. Bei den Brühen C und F wurde 90% der so berechneten Schwefelsäuremenge verwendet, entsprechend einer zu erwartenden B. Z. von 43%. Die Glukosemenge wurde bei den meisten Brühen auf das Mindestmaß beschränkt. Bei den Brühen B und E wurde ein 10%iger Glukoseüberschuß verwendet. Brühe G wurde mit einem Gemisch von Glukose und Dextrin hergestellt. Die übrigen Lösungen wurden mit dextrin-freier Glukose bereitet. Der Chromgehalt sämtlicher Brühen wurde auf 80 g/l eingestellt. Die Reduktion wurde bei Kochhitze (über 100° C) ausgeführt und hatte in allen Fällen eine Dauer von 90 Min. Der p<sub>H</sub>-Wert der Brühen schwankte — je nach der verwendeten Schwefelsäuremenge — zwischen 2,85 und 3,4. Die Wanderungsrichtung der Chromkomplexe war in allen Brühen nach dreiwöchigem Altern rein kathodisch.

<sup>1)</sup> Nach Vertreiben der flüchtigen Säuren.

<sup>2)</sup> Die gebildete Säure wird durch die verursachte Erniedrigung der B. Z. ausgedrückt.

<sup>3)</sup> Gesamtsäure minus Oxalsäure.

Die wichtigsten Zahlen der Tabelle 117 betreffen die B. Z.-Werte I, II. u. III, aus denen die Bildung flüchtiger und nichtflüchtiger Säure zu erkennen ist. Folgende Überlegungen sind hierbei maßgebend:

Die Formel  $a = 133,3 - n$  ( $a = \text{B. Z.}$ ;  $n =$  die für je 100 g Bichromat verwendeten g Schwefelsäure) ergibt diejenige B. Z., die zu erwarten wäre, wenn bei der Oxydation der Glukose keine sauren Zwischenprodukte (flüchtige und nicht flüchtige organische Säuren) entstehen (I). Unter II sind diejenigen B. Z. angegeben, welche bei heißer Titration mit  $n/10$  NaOH erhalten werden, wenn vor Beginn der Titration die flüchtigen Säuren weggekocht wurden. Die Differenz (I—II) gibt ein Maß für die bei der Oxydation gebildeten, nicht flüchtigen Säuren, ausgedrückt in der durch diese Säuren verursachten B. Z.-Erniedrigung. Daß es sich bei diesen nichtflüchtigen Säuren nur um Oxalsäure handelt, wurde durch direkte Oxalsäurebestimmung erwiesen. Die Gesamtmenge der bei der Oxydation der Glukose gebildeten (flüchtigen + nicht flüchtigen) Säuren erhält man beim Vergleich der wirklichen B. Z. mit der berechneten B. Z. (I—III). Die wirkliche B. Z. ist nach der Formol-Bariumchlorid-Methode ermittelt; denn diese Methode ist frei von den Fehlerquellen, welche die übliche Titrationsmethode (kalt mit NaOH neutralisieren, dann in heißes Wasser gießen und heiß zu Ende titrieren)<sup>1)</sup> oder die Methode von Burton (oxydieren mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und einer bekannten Menge NaOH, aufkochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und zurücktitrieren des Säureüberschusses<sup>2)</sup>) aufweisen. Aus der Differenz der gebildeten Gesamtsäuren und der gebildeten Oxalsäure findet man die gebildeten flüchtigen Säuren. Parallel mit der Menge der gebildeten Oxalsäure geht die Maskierung der Brühe, wie aus der Verzögerung der Ammoniakfällung hervorgeht.

Tabelle 117 zeigt ferner, daß bei der Herstellung der Brühen A, B und C (Zusatz von Glukose zum Bichromat-Schwefelsäure-Gemisch) nur flüchtige Säuren (aber keine Oxalsäure) gebildet werden, daß bei Verwendung von Glukoseüberschuß oder bei vermindertem Schwefelsäureansatz die Mengen der gebildeten flüchtigen Säuren wachsen; ferner, daß die Brühen D bis F (Zusatz von Schwefelsäure zum Bichromat-Glukose-Gemisch) größere Mengen flüchtiger Säure enthalten als die Brühen A bis C. Oxalsäure ist nur in jenen Brühen vorhanden, die durch Zusatz von Schwefelsäure zu einem Bichromat-Glukose-Gemisch oder durch Zusatz von Bichromat zu einem Glukose-Schwefelsäure-Gemisch bereitet wurden. Bei dextrinhaltiger Glukose sind größere Mengen des Reduktionsmittels erforderlich, als bei dextrinfreier Glukose. Säurebildung und Maskierung wird durch einen Dextringehalt der Glukose nicht erhöht. Die Ausflockungszahlen (A. Z.) werden von der verwendeten Schwefelsäuremenge und vom Maskierungsgrad beeinflusst.

Aus den mitgeteilten Zahlen geht deutlich hervor, daß die Arbeitsbedingungen bei der Herstellung einer Glukosebrühe streng eingehalten werden müssen, wenn man Brühen von übereinstimmender Beschaffenheit erhalten will.

<sup>1)</sup> Flüchtige Säuren gehen bei der heißen Titration verloren.

<sup>2)</sup> Glukoseüberschuß bindet Lauge, wodurch die B. Z. zu niedrig ausfällt, andererseits werden beim Aufkochen mit Schwefelsäure flüchtige Säuren vertrieben, wodurch die B. Z. zu hoch ausfällt. Beide Fehler können sich aufheben, können aber auch zu falschen Endergebnissen führen.



Unter allen Umständen empfiehlt es sich, bei der Herstellung von Glukosebrühen in ausgebleiten<sup>1)</sup> Holzgeschirren mit Rührwerk zu arbeiten und für den Schutz des Arbeiters gegen zerstäubte Chromattröpfchen zu sorgen, denn diese greifen die Haut und besonders die Schleimhäute an (Atemschutz) und können zu bösen Chromvergiftungen führen.

Waschungen mit Thiosulfatlösungen sind zu empfehlen. Gegen Chromat empfindliche Arbeiter sollen weder zum Zerkleinern, Abwägen und Auflösen von Bichromat noch zur Herstellung von Reduktionsbrühen, noch zu den Arbeiten des Chromatbades der Zweibadgerbung verwendet werden<sup>2)</sup>.

### Schwefeldioxyd-Brühen.

Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Bichromatlösung entsteht eine Chromsulfatbrühe, die nach dem Kochen eine B. Z. von 33,3 % aufweist. Auf diese einfache und billige Weise erhält man ohne Zusatz von Säure eine Brühe, die sich durch geringen Alkalisalzgehalt und zuverlässigen Basizitätsgrad auszeichnet und die durch weiteren Zusatz von Alkali (Soda), Neutralsalzen oder maskierend wirkenden Stoffen in gewünschter Weise weiter verändert werden kann.

Die Herstellung dieser Art Chrombrühe wurde zuerst von W. Appelius und R. Schall<sup>3)</sup> beschrieben, dann unabhängig hiervon von L. Balderston und W. K. Alsop<sup>4)</sup> verwendet und später, wieder ohne Kenntnis vorhergegangener Veröffentlichungen, von H. R. Procter<sup>5)</sup> empfohlen.

Das Schwefeldioxyd wird aus Bomben oder aus einer besonderen Anlage geliefert, in der Schwefel verbrannt oder Kiese geröstet werden. Ein Überschuß von Schwefeldioxyd wird aus der fertig reduzierten Brühe durch Kochen entfernt.

Die Gleichung:  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3 \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CrOHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  zeigt, daß man als Endprodukt stets eine Brühe von der B. Z. 33,3 % erhält. Schwankungen im Basizitätsgrad, wie sie bei anderen Brühen durch Unregelmäßigkeiten im Verhältnis von Bichromat zu angewandter Säure zustande kommen und z. B. durch die Hygroskopizität des Natriumbichromats oder durch Abweichungen von der vermeintlichen Konzentration der verwendeten Säure verursacht werden können, fallen bei dieser Brühe weg.

Nach obiger Gleichung sind für 100 kg Bichromat 65,3 kg  $\text{SO}_2$ , d. h. 33 kg Schwefel erforderlich. Ein kleiner Überschuß wird schon wegen des unvermeidlichen  $\text{SO}_2$ -Verlustes angewendet werden müssen.

Die obige Gleichung gibt übrigens kein zutreffendes Bild des Reaktionsverlaufes. Dieser hängt von der Konzentration der angewandten Lösungen und von der Reduktionstemperatur ab.

Durch verdünnte Bichromatlösung wird schweflige Säure in der Kälte zu Dithionsäure oxydiert:  $2 \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ .

Durch konzentrierte Bichromatlösung erfolgt die Oxydation, besonders bei höherer Temperatur, zu Schwefelsäure:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die Bildung von Chromdithionat bei der Reduktion von Bichromat mit schwefliger Säure wurde schon von Berthier<sup>1)</sup> beobachtet und von Henry

<sup>1)</sup> Weiche Bleisorten sind zu empfehlen.

<sup>2)</sup> Näheres siehe bei J. Päßler, Die Chromverbindungen in gewerbehygienischer Beziehung. 31. Jahresbericht der Deutschen Gerberschule zu Freiberg/Sa. 1919/20.

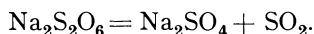
<sup>3)</sup> Coll. 1907, 272.

<sup>4)</sup> J.I.S.L.T.C. 1919, 37; Coll. 1920, 491.

<sup>5)</sup> H. R. Procter, Principles, 2. Aufl. S. 267.

Bassett jun.<sup>2)</sup> genauer untersucht. Daß verschiedene Bichromatkonzentrationen nicht nur auf die Dithionatbildung, sondern auch auf die sonstige Zusammensetzung und Beständigkeit der gebildeten Chromkomplexe von Einfluß sind, geht aus den folgenden Versuchsergebnissen hervor<sup>3)</sup>.

Eine Lösung von 12,5 g  $K_2Cr_2O_7$  pro l gibt bei kalter Reduktion mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure eine Chrombrühe, die rein kathodisch wandernde Chromkomplexe enthält und mit Bariumchlorid keine Fällung gibt. Das Anion des komplexen Chromsalzes ist also nicht  $SO_4$ , sondern  $S_2O_6^{4-}$ . Bei längerem Stehen oder beim Erhitzen tritt Fällung mit Bariumchlorid ein, was durch die Umwandlung von Dithionat in Sulfat und Schwefeldioxyd verursacht wird:



Wird die Lösung von 12,5 g  $K_2Cr_2O_7$  pro l durch Einleiten von gasförmigem Schwefeldioxyd unter Kühlung reduziert, so entstehen neben Chromdithionat auch anodisch wandernde Sulfatochromkomplexe, die mit Bariumchlorid sofort gefällt werden, aber mit Salzsäure und Bariumchlorid keine Fällung geben, also keine  $SO_4$ -Ionen enthalten. Die Fällung mit Bariumchlorid (ohne Salzsäure) deutet auf die Bildung unlöslicher Bariumsalze von Hydroxosulfatochromisäuren. Beim Altern oder Erhitzen treten  $SO_4$ -Reste aus dem Chromkomplex, wodurch Fällung mit  $HCl + BaCl_2$  verursacht wird.

Eine Lösung von 50 g  $K_2Cr_2O_7$  pro l gibt bei der Reduktion mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure bei Niedrighalten der Temperatur eine Chromisalz-lösung, die kationische und anionische Chromkomplexe enthält. Mit Bariumchlorid wird die Brühe sofort gefällt, mit Salzsäure und Bariumchlorid tritt aber erst nach einigem Stehen oder kurzem Erhitzen Fällung ein; eine frisch bereitete Lösung ist also frei von  $SO_4$ -Ionen. Diese werden erst durch  $SO_4$ -Austritt aus anionischen Chromkomplexen unter Bildung kationischer Chromkomplexe gebildet<sup>5)</sup>.

Eine gesättigte  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung (130 g pro l) gibt beim Einleiten von Schwefeldioxyd und Kühlung eine Chromisalzlösung, die gegen Salzsäure und Chlorbarium länger maskiert bleibt, als die oben genannten Lösungen, und die in stark überwiegendem Maße anionische Chromkomplexe enthält.

Geht man von einer gesättigten  $Na_2Cr_2O_7$ -Lösung aus, der noch fester Bodenkörper zugesetzt wurde, und reduziert man mit gasförmigem Schwefeldioxyd unter Kühlung, so erhält man eine Chromsalzlösung, die fast rein anodische Wanderung aufweist und noch nach sechsmonatigem Altern gegen  $HCl + BaCl_2$  maskiert bleibt.

Reduziert man eine  $Na_2Cr_2O_7$ -Lösung (400 g pro l) mit Schwefeldioxyd ohne Kühlung, so steigt die Temperatur auf ca.  $100^0 C$ , und es entsteht neben wenig Dithionat eine gegen  $HCl + BaCl_2$  sowie gegen  $NH_3$  stark maskierte Chrombrühe.

Aus diesen Versuchen erkennt man den Einfluß der Konzentration auf den Reaktionsverlauf.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. **7**, 77 (1843).

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **83**, 692 (1903); Ref. Coll. 1925, 220.

<sup>3)</sup> E. Stiasny und E. Gergely, Coll. 1931.

<sup>4)</sup> Siehe auch H. Bassett jun., loc. cit.

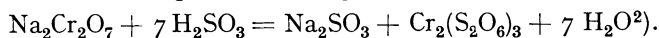
<sup>5)</sup> Siehe auch H. Bassett jun., loc. cit.

Die bei der Oxydation von Schwefeldioxyd gebildeten Dithionatmengen lassen sich aus den bei der Reduktion verbrauchten Sulfitmengen feststellen. Bei der Reduktion einer  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung (400 g pro l) mit Schwefeldioxyd wurden 3,30 Mole Sulfit pro 1 Mol Bichromat verbraucht. Für die Reaktion nach der S. 437 angegebenen Gleichung würden bei Ausschluß von Dithionatbildung 3,00 Mole Sulfit erforderlich sein. Die durch Dithionatbildung verursachte Differenz beträgt also 0,30 Mole Sulfit. Bassett jun. fand bei einer „mäßig konzentrierten“  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung eine Differenz von 0,25 Molen Sulfit. Er nimmt an, daß diese Differenz zum Teil auf Dithionatbildung, zum Teil auf Bildung von Sulfitochromkomplexen zurückzuführen ist. Letztere wird durch Schwefelsäurezusatz vor Beginn der Reduktion verhindert. Der dann noch bleibende Sulfitverbrauch betrug 3,18 Mole und diese Differenz von 0,18 Molen entspricht einer 6%igen Dithionatbildung. Sulfitochromkomplexe wurden nur in sehr geringen Mengen gebildet, wie aus dem Verbrauch von 0,25 — 0,18 = 0,07 Molen Sulfit pro 2 Cr (1 Mol Bichromat) hervorgeht. Man kann ihr Vorkommen in diesen Chrombrühen vernachlässigen<sup>1)</sup>.

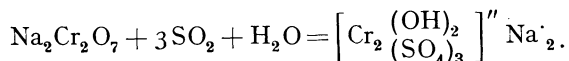
Je konzentrierter man arbeitet, desto mehr wird die Bildung anionischer Hydroxosulfatochromkomplexe begünstigt und die Bildung von Natriumsulfat vermieden. Dadurch erklärt sich, daß aus konzentriert bereiteten Lösungen beim Stehen kein Glaubersalz auskristallisiert. Engt man bis zur Syrupdicke ein, so entstehen ausschließlich solche anionische Komplexe, die gegen  $\text{HCl} + \text{BaCl}_2$ , sowie gegen  $n/2$  Alkalien vollständig maskiert sind. In diesen Brühen ist also alles  $\text{SO}_4$  komplex an Cr gebunden.

Die folgende Formulierung soll ein Bild über die besprochenen Vorgänge bei der Herstellung von Chrombrühen aus Bichromat und Schwefeldioxyd geben:

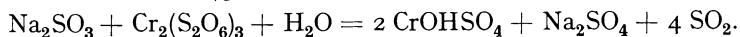
In verdünnten Lösungen bei niedriger Temperatur:



In konzentrierten Lösungen, besonders beim Einengen zu Syrupdicke:



Beim Aufkochen der verdünnten Brühe wird der  $\text{SO}_2$ -Überschuß entfernt und das Dithionat in  $1/3$  basisches Chromsulfat umgewandelt.



### Natriumbisulfitbrühen<sup>3)</sup>.

Man kann Bichromat mit und ohne Säurezusatz mittels Bisulfit reduzieren. Im extremen Fall (mit Säureüberschuß) wird das Bisulfit zu Bisulfat oxydiert:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{NaHSO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{NaHSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Im anderen extremen Fall (ohne Säurezusatz) findet ebenfalls vollständige Re-

1) Die von H. Bassett (loc. cit.) angegebene Formel  $\begin{matrix} \text{KSO}_3 \\ \text{KSO}_3 \end{matrix} \text{Cr}(\text{SO}_4)_2$  kann also bestenfalls nur für einen unbedeutenden Anteil der Brühe Geltung haben.

2) Diese Formulierung gab schon Berthier, loc. cit.

3) E. Stiasny und K. Buchheimer, V.A.G.D.A.-Bericht 1927/29, S. 22.

duktion statt; es zeigt sich dabei, daß zur vollständigen Reduktion auf 1 Mol Bichromat 4,86 Mole Natriumbisulfit nötig sind. Hiervon entfallen 3 Mole auf die Reduktion ( $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ ); der Rest wird zum Teil zur Bildung von Sulfitochromkomplexen verbraucht. Das Chrom wandert in diesen Brühen anodisch; man hat es also offenbar mit Sulfito-Sulfato-Natrium-Chromiaten zu tun. Außer  $\text{SO}_3$ - und  $\text{SO}_4$ -Resten sind noch OH- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen im Komplex anzunehmen. Die Brühen, deren Herstellung nur gelingt, wenn man das Bisulfit rasch und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung (Kühlung) zugibt, bleiben nur stunden- oder tagelang klar, trüben sich dann und bilden allmählich dicke Gallerten, die zumeist nach Monaten wieder in Lösungen übergehen. Die Gerbwirkung der Brühe ist vor der Gallertbildung stark, nach dem Wiederauflösen der Gallerte wesentlich geringer. Während des Alterns der Brühe treten zunehmende Sulfitmengen in den Komplex. Gleichzeitig wird ionogen gebundenes Sulfit zu Sulfat oxydiert.

Durch die Gelatinierung, welche die „Bisulfitbrühe“ beim Altern erleidet, wäre deren Verwendung für praktische Gerbzwecke unmöglich gemacht, wenn es nicht gelänge, diese Gelatinierung zu verhindern. Es gelingt, wenn man die „Bisulfitbrühe“ in einer anderen Chrombrühe (z. B. in einer basisch gemachten Chromalaunbrühe) bereitet. Man löst zu diesem Zwecke das Bichromat in der betreffenden Chrombrühe auf und reduziert kalt mit Natriumbisulfit. Man kann auf diese Weise kombinierte Chrombrühen mit wertvollen gerberischen Eigenschaften herstellen, die bis zu 70—80% des vorhandenen Chroms in Form von „Bisulfitbrühe“ enthalten können, ohne beim Stehen Gelatinierung oder Ausflockung zu erleiden. Gerbversuche zeigten, daß die Haut um so mehr Chrom aus diesen kombinierten Brühen aufnimmt, je größer deren Anteil an „Bisulfitbrühe“ ist. Auffallend ist auch der große Unterschied in der Chromaufnahme durch ungepickelte und gepickelte Blößen (siehe Tabelle 118).

Tabelle 118.

Gerbversuche mit Gemischen von Sulfitochrombrühe und 33% basischer Chromalaunbrühe (1% Cr).

Die kombinierten Brühen wurden durch Auflösen von Bichromat in der Chromalaunbrühe und Reduktion mit 5 Mol  $\text{NaHSO}_3$  für je 1 Mol  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  hergestellt. Für jeden Gerbversuch wurden 35 g Kalbsblöße verwendet.

Herstellung der Gerbbrühe aus	Versuche mit ungepickelter Blöße				Versuche mit gepickelter Blöße		
ccm Chromalaunbrühe	31,2	52,0	72,8	93,6	41,6	62,4	83,2
ccm Wasser	26,8	18,0	9,2	0,4	22,4	13,6	4,8
ccm m/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	7	5	3	1	6	4	2
ccm m/l $\text{NaHSO}_3$	35	25	15	5	30	20	10
ccm Gesamtvolumen	100	100	100	100	100	100	100
Gesamtchromgehalt der Gerbbrühe	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
Chromgehalt im Leder	6,8% 6,1%		5,8% 5,2%		4,8% 4,4% 4,1%		

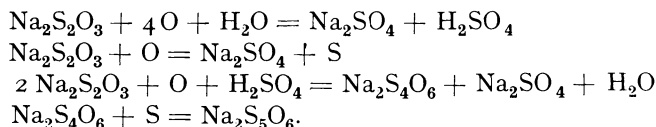
#### Thiosulfatbrühen.

Es gelingt, Bichromat bei Gegenwart von Mineralsäure so mit Thiosulfat zu reduzieren, daß klare Brühen (ohne Schwefelabscheidung) entstehen. In

diesen Brühen, deren B. Z. durch Bemessung des Säurezusatzes nach Wunsch einstellbar ist, ist Schwefel in kolloider Lösung vorhanden. Dieser Schwefel scheidet sich beim Altern der Brühe, und — wahrscheinlich rascher — während des Gerbvorganges im Leder ab und verursacht dadurch eine füllende Wirkung.

Es empfiehlt sich, möglichst konzentriert und heiß zu arbeiten, die konzentrierte Thiosulfatlösung langsam und unter starkem Rühren zulaufen zu lassen und einen Thiosulfatüberschuß durchaus zu vermeiden. Wenn die Brühe olivgrün geworden ist und eine Probe im Filtrat der Ammoniakfällung nur noch schwache Gelbfärbung erkennen läßt, hört man mit dem Thiosulfatzusatz auf, läßt über Nacht stehen, wiederholt die Prüfung auf vollständige Reduktion und setzt, wenn nötig, Bisulfit zu, bis eine Probe im Filtrat der Ammoniakfällung keine Gelbfärbung mehr aufweist.

Bei gleichbleibender Arbeitsweise wird man mit gleichen Thiosulfatmengen auskommen; diese Mengen hängen sehr von den Arbeitsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Raschheit des Thiosulfatzusatzes) ab und lassen sich stöchiometrisch nicht vorausbestimmen, da gleichzeitig mehrere Vorgänge verlaufen, bei denen das Thiosulfat teils zu Sulfat und Schwefelsäure, teils zu Sulfat und Schwefel, und teils zu Tetrathionat oxydiert wird; letzteres verbindet sich mit einem Teil des kolloidal abgeschiedenen Schwefels zu Pentathionat:



Das gebildete Pentathionat läßt sich in der fertigen Brühe durch Erhitzen einer Probe mit überschüssiger starker Natronlauge in Form von Schwefelabscheidung nachweisen.

Der kolloid gelöste Schwefel läßt sich durch Schwefelkohlenstoff ausschütteln und im Abdampfrückstand der Schwefelkohlenstofflösung nachweisen. Etwa vorhandene Mengen von Tetrathionat erkennt man, wenn man mit Ammoniak kocht, das gefällte Chromhydroxyd abfiltriert und das Filtrat ansäuert. Eine allmählich auftretende Schwefelabscheidung deutet auf Thiosulfat, das sich beim Kochen mit Ammoniak aus dem Tetrathionat gebildet hat. Daß Thiosulfat nicht ursprünglich vorhanden war, ergibt sich aus dem Ausbleiben einer Schwefelabscheidung, wenn man eine Probe der Brühe direkt mit Salzsäure erhitzt.

Von den vielen zum Ziele führenden Mengenverhältnissen seien die folgenden erwähnt: 100 kg Natriumbichromat werden in 100 l Wasser heiß gelöst und die etwa 50° C warme Lösung durch rasches Zufließenlassen von 90 kg konzentrierter Schwefelsäure (unter Umrühren) zum Sieden gebracht; dann wird in dünnem Strahl unter kräftigem Rühren eine Lösung von ca. 120 kg Thiosulfat in 120 l Wasser bei Aufrechterhalten der lebhaften Reaktion zufließen gelassen, bis die Reduktion nahezu beendet ist; dann wird, wie oben angegeben, vorgegangen.

Mit organischen Abfallstoffen hergestellte Reduktionsbrühen.

Zur Reduktion von Chromsäure (Bichromat-Mineralsäuregemisch) können zahlreiche organische Stoffe verwendet werden. Praktisch in Betracht kommen Zellstoffablauge, ausgelaugte Lohe, Holzspäne oder Sägemehl, Falzspäne und

Kleie. Infolge ihres höheren Preises weniger empfehlenswert sind die ebenfalls verwendeten Stoffe Glycerin und Mehl.

Zellstoffablauge bildet das Reduktionsmittel zu dem von W. Eitner<sup>1)</sup> 1901 vorgeschlagenen Chromgerbeextrakt Cromul; die Darstellung erfolgt durch Zusatz von eingedickter Zellstoffablauge zu einer heißen Bichromat-Säurelösung bis zur beendeten Reduktion. Eine aus 100 Teilen Bichromat, 45,7 Teilen Zellstoffablauge (33% org. Trockenrückstand) und 91,2 Teilen Schwefelsäure bei Kochhitze hergestellte Brühe ergab eine B. Z. von 30,7%; die nach der Formel  $a = 133,3 - n$  berechnete B. Z. von 42,1% stimmt hiermit nicht überein. Die Verhältnisse liegen also analog wie bei der Glukosebrühe.

Ausgelaugte Lohe wurde vom Verf. seit 1902 wiederholt in der Praxis vorgeschlagen und in seinen Vorlesungen empfohlen; J. R. Blockey gelangte — unabhängig hiervon — zum gleichen Vorschlage<sup>2)</sup>. Man trägt lufttrockene, ausgelaugte Lohe so lange in eine heiße Mischung von Bichromat und Mineralsäure ein, bis die Reduktion vollendet ist. Nach dem Absitzen wird die Brühe abgehebert und wenn nötig durch ein Filter von gebrauchten Lohrückständen filtriert. Die Hauptmenge der unzerstört verbliebenen Lohrückstände wird für die nächste Operation im gleichen — ausgebleiten — Geschirr verwendet. Die Reduktion geht nur langsam zu Ende. Es empfiehlt sich, durch Einleiten von Dampf die Temperatur zum Schlusse hoch zu halten und den Säurezusatz nicht zu knapp zu bemessen. Man wird rascher zum Ziele gelangen, wenn man wenigstens 100 kg Schwefelsäure für je 100 kg Bichromat ansetzt und die erhaltene Brühe gegebenenfalls durch Sodazusatz stärker basisch macht. In den letzten Stadien der Reduktion gehen auch geringe Mengen unoxydierten Gerbstoffs aus der Lohe in die Brühe über, wodurch eine gelbstichige Anfärbung des Narbens verursacht wird. Dies kann für das nachträgliche Färben des Leders — besonders für dunkle Farben — günstig sein. Man kann die Reduktion auch durch Zusatz anderer Stoffe (Natriumbisulfit) zu Ende führen.

Statt ausgelaugter Lohe können auch Holzspäne oder Sägespäne verwendet werden. Letztere sind weniger geeignet, da sie starkes Schäumen verursachen<sup>3)</sup>. Nach einem Patent von C. Blanc<sup>4)</sup> (1908) soll man 100 kg Natriumbichromat in 500 l Wasser lösen, mit 120 kg Schwefelsäure versetzen und mit 150 kg Sägemehl reduzieren. Wenn bei der Oxydation der Sägespäne keine sauren Zwischenprodukte entstehen, so ist dabei eine B. Z. von  $133,3 - 120 = 13,3\%$  zu erwarten.

Die Verwendung von Chromfalzspänen (Patent P. Kauschke<sup>5)</sup>) hat den Vorteil, daß das in den Falzspänen enthaltene Chrom mitverwertet wird. Kauschke empfiehlt, die Reduktion des Bichromat-Säuregemisches mit Kartoffelstärke einzuleiten. Nach seiner Arbeitsvorschrift werden 400 kg frische Falzspäne mit 660 kg Salzsäure ( $s = 1,17$ ) durchgemischt; darin werden 300 kg Natriumbichromat gelöst und die Reduktion mit 2—3 kg Kartoffelstärke (in 3—5 l Wasser angerührt) eingeleitet. Lamb<sup>3)</sup> empfiehlt folgende Arbeitsweise: 50 kg Chrom-

<sup>1)</sup> Der Gerber 1901, 58.

<sup>2)</sup> Engl. Pat. 131772; Coll. 1920, 437; H. R. Procter, Principles, 2. Aufl. S. 268.

<sup>3)</sup> M. C. Lamb, Chromlederfabrikation. Deutsche Bearbeitung von E. Mezey, (Berlin 1925), S. 99.

<sup>4)</sup> M. C. Lamb, loc. cit. S. 98.

<sup>5)</sup> D.R.P. 295518; Coll. 1917, 88.

falzspäne werden in einem ausgebleiten Geschirr mit Wasser bedeckt; dazu werden 120 kg Schwefelsäure (90 %ig) gegeben, gut durchgerührt und 2—3 Stunden stehengelassen. Dann läßt man eine Lösung von 100 kg Bichromat in 250 l Wasser aus einem erhöht aufgestellten Gefäß durch ein mit Hahn verschließbares Rohr langsam zufließen. Nach beendeter Reduktion, die unter gutem Rühren vor sich gehen soll, wird filtriert.

Glycerin als Reduktionsmittel wurde von der Firma Eberle<sup>1)</sup> bei der Herstellung des Chromgerbeextraktes Chromalin verwendet.

Bei allen durch Reduktion von Chromsäure mit organischen Stoffen erzielten Brühen ist damit zu rechnen, daß je nach Wahl und Einhaltung der Versuchsbedingungen eine größere oder geringere Menge von Oxydationszwischenprodukten entsteht, die durch maskierende Einflüsse oder durch Verringerung des Basizitätsgrades die gerberischen Eigenschaften der Brühen beeinflussen. Auch in solchen Fällen, wo man eine derartige Wirkung unvollständiger Oxydationsprodukte, zu denen Ameisensäure, Oxalsäure und andere organische Säuren gehören, willkommen heißt, wird man den unkontrollierbaren Einfluß, den Änderungen der Versuchsbedingungen auf Art und Menge dieser Stoffe ausüben, nicht als wünschenswert ansehen können. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, sind Chrombrühen, die frei sind von schwankenden Beimengungen maskierender Stoffe, und denen man durch dosierte Zusätze sorgfältig ausgewählter Stoffe die gewünschten Eigenschaften verleihen kann, vorzuziehen.

Noch eine andere, in der Praxis vielfach übliche Art der Adstringenzverminderung von Reduktionsbrühen ist zu erwähnen, nämlich die absichtlich unvollständige Reduktion der Chromsäure. Die zur Gerbung verwendeten Brühen enthalten in solchen Fällen nicht unbeträchtliche Mengen von sechswertigem Chrom, und man kann zuweilen noch aus dem fertigen Leder deutliche Chromatmengen auslaugen. Es ist unökonomisch und wegen der Ungleichheit des Cr<sup>VI</sup>-Gehaltes verschiedener Herstellungsproben unzweckmäßig, mit unvollständig reduzierten Brühen zu arbeiten. Hierzu kommt, daß nicht nur der Cr<sup>III</sup>-Gehalt, sondern auch die Basizität des basischen Chromsalzes durch die schwankenden Cr<sup>VI</sup>-Mengen beeinflußt werden, und daß man unrichtige Vorstellungen von der Basizität der vorliegenden Brühe gewinnt, wenn man sich auf die üblichen Bestimmungsmethoden (für Cr und B. Z.) beschränkt und die unreduzierte Chrommenge nicht besonders in Rechnung setzt. Vor solchen, in Betriebsrezepten chemisch ungeschulter Chromgerber zu findenden Arbeitsweisen sei gewarnt.

Über die durch Eindampfen von Chromgerbbrühen verursachte Maskierung der in festen und dickflüssigen Chromextrakten enthaltenen Chromsalze siehe S. 474.

#### Kalkulation von Einbadchrombrühen.

Um die Kosten verschiedener Chrombrühen miteinander vergleichen zu können, muß man sie auf gleichen Chromgehalt beziehen. Man berechnet sich — nach den folgenden Beispielen — den Preis von 1 kg Cr in Form verschiedener Brühen.

<sup>1)</sup> D.R.P. 119042 (1892) und 130678 (1899); siehe auch Der Gerber 1901, 57.

## 1. Chromalaun-Soda-Kochsalzbrühe.

100 kg Chromalaun	→	a RM.
12 kg Soda (wasserfrei)	→	b „
15 kg Kochsalz	→	c „

Diese Brühe enthält  $\frac{104}{1000} \cdot 100 = 10,4$  kg Cr und kostet an Chemikalien  
 → a + b + c RM.

1 kg Cr kostet demnach  $\frac{a + b + c}{10,4}$  RM.

## 2. Bichromat-Schwefelsäure-Glukosebrühe.

100 kg Bichromat	→	a RM.
90 kg Schwefelsäure	→	b „
26 kg Glukose	→	c „

Diese Brühe enthält  $\frac{104}{294} \cdot 100 = 35,4$  kg Cr und kostet an Chemikalien  
 → a + b + c RM.

1 kg Cr kostet demnach:  $\frac{a + b + c}{35,4}$  RM.

Für die Beurteilung einer Brühe muß natürlich nicht ausschließlich die Kostenfrage, sondern — in viel höherem Maße — die Art ihrer Gerbwirkung maßgebend sein. Denn auf 1 qdm Lederfläche gerechnet, erscheinen mäßige Unterschiede in den Gestehungskosten einer Gerbbrühe unwesentlich.



#### IV. Abschnitt.

## Die Chromgerbung.

### 22. Kapitel.

## Die Einbadchromgerbung.

### Einleitung.

Das Verdienst, die Einbadchromgerbung aufgefunden und bis zur technischen Verwertbarkeit ausgearbeitet zu haben, gebührt Friedrich Knapp. Schon in seiner 1858 erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> „Natur und Wesen der Gerberei und des Leders“ sagt Knapp: „Die saure Reaktion der Eisensalze und Chromsalze bewirkt selbst bei dünnen Häuten ein allzusteifes, besonders dem Narbenbruch unterworfenes Leder. Versetzt man dagegen die salzsaure Lösung des Oxyds vor dem Gerben allmählich mit soviel Soda oder Ätznatron, als sie verträgt, ohne einen bleibenden Niederschlag zu bilden, so hat man den doppelten Vorteil, daß die Verbindung des Oxyds auf diese Art leichter und reichlicher auf die Faser niedergeschlagen . . . und daß endlich eine dem Zusatz der Soda entsprechende Menge Kochsalz gebildet wird . . . Aus dieser Lösung gerben sich nun die Häute ohne Vergleich viel leichter und mit voller Geschmeidigkeit.“

Hier ist also die Gerbung mit basischen Chromchloridbrühen und der Vorteil eines Kochsalzgehaltes der Brühen klar und deutlich empfohlen. Knapp hat seine Erfindung der Chromgerbung auch durch Patent<sup>2)</sup> geschützt. Daß diese Erfindung nicht zu einem technischen Erfolg geführt hat, wird durch verschiedene Umstände verständlich. Erstens hat Knapp bei seinen Versuchen, die Chromgerbung zu verbessern, die Anwendung von Chromseifen bevorzugt<sup>3)</sup>, was kein glücklicher Gedanke war; zweitens hat Knapp der Eisengerbung, der er größere wirtschaftliche Vorteile zusprach, mehr Aufmerksamkeit geschenkt als der Chromgerbung<sup>4)</sup>; und drittens waren zu Knapps Zeiten jene technischen Methoden des Färbens, Fettens und Zurichtens noch nicht bekannt, die für chromgegerbte Leder passen und ein wertvolles Handelsprodukt entstehen lassen.

Die zahlreichen Patente des Frankfurter Gerbereifachmanns Christian Heinzerling<sup>5)</sup> lassen erkennen, daß diesem tüchtigen Techniker der Unterschied in der Wirkung von Verbindungen des sechswertigen und des dreiwertigen

<sup>1)</sup> Im Verlag J. G. Cotta erschienen, vergriffen und im Coll. 1919, 133 abgedruckt.

<sup>2)</sup> Engl. Pat. 2716 (1861).

<sup>3)</sup> Auch das Knapp'sche Patent enthält die Verwendung von Metallseifen.

<sup>4)</sup> Knapps Abhandlung „Mineralgerbung mit Metallsalzen“ (Braunschweig 1892) handelt nur über Eisengerbung.

<sup>5)</sup> D.R.P. 5298 (1878), D.R.P. 10685 (1879), D.R.P. 14769 (1880), Am. Pat. 528162 (1894).

Chroms auf die Haut nicht klar war; hierdurch erklärt sich wohl das Ausbleiben eines praktischen Erfolges.

Etwa gleichzeitig mit den damals sehr beachteten Patenten Heinzerlings hat — wie M. C. Lamb<sup>1)</sup> berichtet — J. J. Hummel (damals Professor am Yorkshire College in Leeds) empfohlen, nach dem Muster der Chrombeizen auf Wolle und Baumwolle auch die Haut mit Chromsäure zu behandeln und diese dann auf der Faser mit Bisulfit oder Thiosulfat zu reduzieren. Nach diesem Verfahren wurden Leder im Versuchsmaßstabe hergestellt. Im großen wurde diese Methode aber erst später eingeführt, nachdem sie Augustus Schultz nochmals erfunden hatte. Auch Schultz war kein Angehöriger der Lederindustrie, sondern Reisender für eine Farbstofffabrik; als er um Rat gefragt wurde, wie man ein Leder herstellen könne, das zum Umkleiden von Korsettstahl geeignet wäre, ohne diesen zum Rosten zu bringen (was bei alaugarem Leder der Fall ist), machte er Versuche in der oben genannten Richtung und meldete das ausgearbeitete Verfahren zum Patent<sup>2)</sup> an. Das Schultz'sche Zweibadverfahren wird in manchen Betrieben heute noch in unveränderter Form angewendet; mit ihm beginnt der Triumphzug der Chromgerbung, dessen Ziel die fast vollständige Verdrängung der pflanzlichen Gerbung bei der Herstellung von Schuhoberleder darstellt<sup>3)</sup>. Die Erfolge der Zweibadgerbung wären nicht möglich gewesen ohne die unermüdlichen Anstrengungen einiger amerikanischer Firmen (von denen besonders die Fa. Robert Förderer in Philadelphia genannt sei), welche die Behandlung der Leder nach erfolgter Chromgerbung und zwar besonders das Fettlickern und Färben, ausarbeiteten, die nötigen Zurichtarbeiten sowie die hierzu erforderlichen Maschinen ausfindig machten und ein wertvolles Handelsprodukt auf den Markt brachten. Diese mit dem reinen Spürsinn chemisch ungeschulter Praktiker ausgeführte Leistung verdient bewundernde Anerkennung.

Erst nach Überwindung aller, die Nachbehandlung des Chromleders betreffenden Schwierigkeiten war die Zeit gekommen, den Knapp'schen Erfindungsgedanken der Einbadgerbung zu verwirklichen. Es war aber nicht Knapp, sondern der Amerikaner Martin Dennis<sup>4)</sup>, der die Früchte dieser Erfindertätigkeit erntete, nachdem das Patentamt seinen Angaben, daß nur das basische Chromchlorid, nicht aber das angeblich von Knapp verwendete basische Chromsulfat zum Gerben geeignet sei, erstaunlicherweise Glauben geschenkt hatte. In Wahrheit hatte schon Knapp die Verwendung von basischem Chromchlorid zum Gerben empfohlen (siehe S. 445), und überdies ist die Gerbwirkung basischer Chromsulfate stärker als die der basischen Chromchloride.

Die Knapp'sche Erfindung ist übrigens nicht nur von M. Dennis, sondern — schon einige Jahre vorher — von N. A. Alexanderson und L. Hvass<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> M. C. Lamb, Die Chromlederfabrikation, Deutsche Bearbeitung von E. Mezey, (Berlin 1925), S. 2.

<sup>2)</sup> Am. Pat. 291784 (1884).

<sup>3)</sup> Das erste Zweibadverfahren stammt wohl von dem schwedischen Apotheker Cavallin, der 1853 als Reduktionsmittel für die in der Blöße befindliche Chromsäure Eisenvitriol verwendete.

<sup>4)</sup> Am. Pat. 495028 (1893).

<sup>5)</sup> Engl. Pat. 5491 (1886). Eine ausführliche Zusammenstellung und Besprechung aller bis 1897 erteilten Patente über Chromgerbung findet sich in dem Büchlein von S. Hegel, Die Chromgerbung, (Berlin 1898).

verwertet worden, ohne daß diese Patentanmeldung zur allgemeinen Einführung der Einbadchromgerbung geführt hätte. Allmählich aber hat sich die Einbadgerbung immer stärker durchgesetzt und man findet heute, wenn man von der Ziegenfellgerbung absieht, die Zweibadgerbung fast vollständig durch die Einbadgerbung verdrängt. Pflanzlich gegerbte Schuhoberleder sind heute nur noch selten anzutreffen; das schönere Aussehen der chromgaren Leder hat über die Vorteile der pflanzlichen Gerbung (größere Luftdurchlässigkeit des Leders, also angenehmeres Tragen der Schuhe) gesiegt.

#### Die Vorgänge bei der Einbadchromgerbung.

Bei der Einbadchromgerbung wird die entsprechend vorbehandelte Blöße mit der Lösung eines gerbenden Chromsalzes behandelt; es kommt auf die Art der Blößenvorbehandlung und auf die Art des Chromsalzes an, welche Eigenschaften das erzielte Leder aufweisen wird. Als allgemeine Regel kann gelten, daß es zweckmäßig ist, mit wenig adstringenten Gerbbrühen zu beginnen und mit Brühen zunehmender Adstringenz die Gerbung fortzusetzen und zu beenden. Denn es handelt sich darum, eine allzu rasche Angerbung und allzu kräftige Gerbung der Narbenschichte zu vermeiden und der Retikularschicht eine genügende Menge gerbenden Chromsalzes einzuverleiben, um Kochbeständigkeit und Fülle zu erreichen. Diese letztere Aufgabe, die satte Gerbung der Retikularschicht, begegnet keinerlei Schwierigkeiten und erfordert keine besondere Sorgfalt und keine erheblichen praktischen Erfahrungen. Die Schwierigkeiten der Chromgerbung liegen ausschließlich in der Behandlung des Narbens, und alle Einzelvorgänge bei der Herstellung von Chromleder sind in erster Linie in Hinblick auf die Eigenschaften des Narbens des fertigen Leders zu bewerten. Der Narben kann anliegend oder lose, glatt oder rau, zart oder grob, glänzend oder matt sein, er kann verschiedene Festigkeit (Schlüsselprobe und Zerreißprobe) und verschiedene Gleichmäßigkeit an verschiedenen Stellen (Rücken, Hals, Flanken) aufweisen, und er wird in allen diesen und vielen anderen, das äußere Aussehen und die inneren Eigenschaften betreffenden Beziehungen für die Bewertung des Leders in erster Linie in Betracht gezogen werden. Daneben gibt es natürlich auch wichtige Eigenschaften des Leders, die nicht durch die Narbenschicht allein bedingt werden, wie z. B. Fülle, Griff, Zügigkeit, Elastizität, Flächenmaß usw. Es ist aber von besonderer Wichtigkeit, daß fast alle Fehler und Unregelmäßigkeiten im Betriebe sich am stärksten im Narben des fertigen Leders geltend machen, und daß Änderungen in der Vorbehandlung, der Gerbung und Zurichtung am deutlichsten im Narbenbilde in Erscheinung treten.

Diese allgemeine Betrachtung gilt nicht nur für die Chromgerbung, sondern auch für andere Gerbarten und besonders auch für die pflanzliche Gerbung. Für letztere wurde die sogenannte „goldene Regel“ aufgestellt, wonach man mit verdünnten Brühen beginnen und allmählich zu immer stärkeren Gerbbrühen ansteigen soll. Hier hat man es mit einem, nur für die pflanzliche, nicht aber für die Chromgerbung geltenden Sonderfall der allgemeineren Regel zu tun, daß man mit wenig adstringenten Brühen angerben und mit adstringenteren Brühen ausgerben soll. Bei den pflanzlichen Gerbbrühen wirkt Verdünnung teilchenverkleinernd und deshalb adstringenzvermindernd. Bei den Einbadchrombrühen wird die Adstringenz durch Verdünnung nicht verringert, denn die Verdünnung

begünstigt die Hydrolyse; diese verursacht die Bildung höher basischer Komplexe, die ihrerseits durch Verolung zu höhermolekularen Gebilden führen, denen höhere Adstringenz zukommt als den kleineren, unverolten Komplexen. Für die Chromgerbung wird man der „goldenen Regel“ besser die folgende Form geben: Kleinteilig angerben und mit Brühen wachsender Teilchengröße die Gerbung fortsetzen und beenden. Diese Formulierung veranschaulicht die Zweckmäßigkeit des Angerbens mit schwach basischen (kleinteiligen) und des Ausgerbens mit höher basischen (grobteiligen) Brühen; sie erklärt die Bedeutung des Pickelns für die nachfolgende Gerbung (Teilchenverkleinerung der eindringenden Angerbrühe durch den Pickel in der Blöße) und sie macht die Chromtrockengerbung und die Verwendung maskierter Chrombrühen zur Angerbung (siehe S. 471) verständlich.

Was die Vorgänge bei der Gerbung mit Chromsalzlösungen betrifft, so hat man aus der Analyse der Gerbbrühen vor und nach deren Gebrauch darauf geschlossen, welche Verbindungen von der Haut aufgenommen und gebunden werden. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen zeigten aber keine Übereinstimmung. So gelangten Philipp<sup>1)</sup>, Procter und Griffith<sup>2)</sup> und Berzelius<sup>3)</sup> (für Alaungerbung) zu der Ansicht, daß die von der Haut aufgenommene Chromverbindung basischer sei als die Chromverbindung in der ursprünglichen Gerbbrühe; W. Körner<sup>4)</sup>, W. Eitner<sup>5)</sup> (für Alaungerbung), Lumière und Seyewetz<sup>6)</sup> (für Gelatinechromgerbung) waren der Meinung, daß die aufgenommene Chromverbindung saurer sei als die Verbindung in der ursprünglichen Gerbbrühe; und Knapp<sup>7)</sup>, Krutwig und Dalimier<sup>8)</sup>, sowie J. Paeßler<sup>9)</sup> schlossen aus ihren Versuchen, daß die aufgenommene Chromverbindung die gleiche Basizität besitzt wie die Verbindung in der ursprünglichen Gerbbrühe.

Man kann tatsächlich zu irgendeinem dieser Befunde gelangen, je nach den Bedingungen des angestellten Versuches. Es hängt nämlich von der Basizität des angewandten Chromsalzes, von der Konzentration der Chromsalzlösung, von dem Zeitpunkt, zu welchem der Versuch abgebrochen wird und von der Vorbehandlung der verwendeten Blöße ab, ob dieses oder jenes Endergebnis erzielt wird. Dies wird aus folgender Überlegung klar:

Jede Chromsalzlösung enthält die Hydrolysenprodukte des betreffenden Chromsalzes. Bei einer Chromsulfatlösung wird man es also entsprechend der Gleichung:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Wasser} \rightleftharpoons \text{basisches Chromsulfat} + \text{H}_2\text{SO}_4$  mit einem Gemisch von freier Schwefelsäure, basischem (mehr oder weniger veroltem) Chromsulfat und nicht hydrolysiertem Anteil zu tun haben; die Blöße nimmt aus diesem Gemisch die einzelnen Komponenten entsprechend ihrer Affinität (ihrem selektiven Adsorptionsvermögen) auf. Eine neutrale (ungepickelte) Blöße wird aus einem solchen Gemisch anfangs vorzugsweise

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 680.

<sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 223 (1900).

<sup>3)</sup> Lehrbuch 1840, Bd. 9, 372.

<sup>4)</sup> Jahresbericht d. Deutschen Gerberschule Freiberg 1899/1900.

<sup>5)</sup> Der Gerber (1896), 14 und (1900), 71.

<sup>6)</sup> Coll. 1904, 152.

<sup>7)</sup> Natur und Wesen der Gerberei (München 1858).

<sup>8)</sup> Wissenschaftliche Beilage des Ledermarkt 1899, 33.

<sup>9)</sup> Coll. 1902, 161 und 1906, 133.

Schwefelsäure aufnehmen und dadurch eine Basizitätserhöhung der zurückbleibenden Gerbbrühe verursachen. Allmählich wird aber die langsamere, aber stetig fortschreitende Aufnahme des basischen Chromsalzes die Basizitätsverhältnisse der Gerbbrühe in entgegengesetztem Sinne beeinflussen, so daß nach entsprechender Gerbdauer eine Basizitätserniedrigung der zurückbleibenden Brühe nachweisbar sein wird. Durch die Aufnahme der Hydrolysenprodukte wird das Hydrolysegleichgewicht in der Lösung gestört, und es werden weitere Mengen Schwefelsäure und basisches Chromsalz nachgebildet<sup>1)</sup>. Unterbricht man die Gerbung zu einem geeigneten Zeitpunkte, so kann die gebrauchte Gerbbrühe gleiche Basizität aufweisen wie die ursprüngliche Brühe.

Auch von der Verdünnung der Gerbbrühe hängt die Basizität des aufgenommenen Chromsalzes ab; und zwar ist dieses um so basischer, je verdünnter die Gerbbrühe angestellt wurde. Dies ist zu erwarten, da ja mit zunehmender Verdünnung die Hydrolyse des Chromsalzes begünstigt und der Basizitätsgrad der entstehenden basischen Chromsalze erhöht wird. Das Gleiche gilt auch für die Gerbung mit Aluminiumsalzen und — wie Havrez (1872) und Georgievics<sup>2)</sup> gefunden hatten, auch für die Aufnahme basischer Aluminiumsalze durch Wolle bei Behandlung derselben mit Alaunlösungen verschiedener Konzentration.

Arbeitet man mit Chromsulfatlösungen, die mit Soda basisch gemacht wurden, so wird weniger freie Schwefelsäure aufgenommen werden und der Wendepunkt der Basizitätsänderung in der Gerbbrühe früher eintreten. Arbeitet man mit gepickelter Blöße, so wird die Säureaufnahme (bei schwachem Pickel) gehemmt bzw. verhindert, und es kann auch (bei starkem Pickel) statt einer Säureaufnahme eine Säureabgabe an die Außenflüssigkeit erfolgen.

Über die einfacheren Verhältnisse bei ungepickelter Blöße geben Versuche<sup>3)</sup> Aufschluß, deren Ergebnisse in Tabelle 119 zusammengefaßt sind und eine Bestätigung der obigen Darlegungen bilden.

Tabelle 119.

Gerbdauer	Basizitätszahlen der Chrombrühen			Basizitätszahlen der aufgenommenen Anteile		
	Chromsulfat	Chromsulfat + Soda	Chromsulfat + Soda + Kochsalz	Chromsulfat	Chromsulfat + Soda	Chromsulfat + Soda + Kochsalz
Nach 0 Minuten	0	26,7	29,7	—	—	—
„ 15 „	7,4	30,3	33,9	— 45 <sup>o</sup>	— 44	— 49
„ 1 Stunde	15,1	29,7	33,4	— 212	+ 35,8	+ 37,5
„ 4 „	18,0	—	—	— 178	—	—
„ 24 „	15,5	29,0	32,4	+ 35	+ 38	+ 42,7
„ 48 „	9,5	28,5	30,0	—	—	—

Das Überwiegen der Schwefelsäureaufnahme in den Anfangsstadien der Gerbung sieht man besonders deutlich an den negativen Basizitätszahlen der aufgenommenen Anteile (siehe die drei letzten Vertikalreihen).

<sup>1)</sup> E. Elöd und E. Silva (Z. f. physik. Ch. **137**, 142 [1928]) heben den Einfluß des Donnan'schen Membrangleichgewichts auf die Azidität der Gerbbrühe hervor.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 119. <sup>3)</sup> E. Stiasny, Coll. 1908, 337.

Versuche mit schwach gepickelten Blößen wurden von E. Griliches angestellt, der in der Hauptsache zu ähnlichen Endergebnissen gelangte, wie sie hier mitgeteilt wurden; bezüglich Einzelheiten dieser Untersuchung und deren Auswertung sei auf die ausführliche Veröffentlichung<sup>1)</sup> hingewiesen.

In der Praxis werden fast ausnahmslos gepickelte Blößen zur Einbadchromgerbung verwendet. Auf den Zweck des Pickelns wurde bereits (s. S. 315) hingewiesen, ebenso darauf, daß die Einbadgerbung sich selbstverständlich der Art der vorhergegangenen Pickelung anpassen muß.

#### Die Arbeitsweisen der Einbadchromgerbung.

Die Arbeitsweisen sind in verschiedenen Betrieben recht verschieden. Stets aber besteht das anzustrebende Ziel darin, den Narben langsam und zart anzugerben und ihn erst dann mit adstringenten (hochbasischen und salzarmen) Gerbrühen in Verbindung zu bringen, wenn er durch geeignete Angerbung gegen „Narbenziehen“ und gegen das Auftreten sonstiger Narbenfehler geschützt ist. Dieses Ziel kann auf verschiedene Weise erreicht werden.

Man kann z. B. die gepickelten und dann am Bock abgetropften Blößen in eine Salzlösung bringen, die aus 80—100% Wasser (Prozent vom Pickelblößengewicht, d. h. vom Gewicht der gepickelten und abgetropften Blößen) und 5—10% Kochsalz (vom Pickelblößengewicht) besteht. In dieser Salzlösung werden die Blößen einige Zeit im rotierenden Faß bewegt, worauf man die Chrombrühe, deren Basizitätsgrad und Salzgehalt sich nach der Zusammensetzung des Pickels richtet, allmählich und mit größeren Pausen durch die hohle Achse zulaufen läßt. Durch die anfängliche Salzbehandlung wird ein Teil der Pickelsäure aus der Blöße ausgewaschen, eine Schwellung der Blößen aber vermieden. Die zuerst durch die hohle Achse zulaufenden Chrombrühenanteile werden durch die Pickelsäure eine Basizitätsverminderung erfahren und ihre Ausflockungszahl wird außerdem noch durch den Kochsalzgehalt der Faßbrühe erhöht. Dies verursacht eine langsame und zarte Angerbung des Narbens, der nun gegen die Wirkung adstringenterer Chrombrühen etwas geschützt ist. Mit wachsenden Zugaben einer stark basischen, salzarmen Chrombrühe von niedriger Ausflockungszahl erhöht sich allmählich die Adstringenz der im Faß befindlichen Brühe; die Gerbung schreitet fort und führt schließlich zu kochbeständigem Leder.

Die Gesamtbrühenmenge beträgt bei der Faßgerbung etwa 100—150%, der Gesamtchromgehalt etwa 1,5—2,5% Cr (% vom Pickelblößengewicht). Wenn nach gewünschter Gerbdauer, die bei Kalbfellen etwa 6—8 Stunden, bei Schaf- und Ziegenfellen etwa 5—6 Stunden und bei Rindshäuten etwa 10—12 Stunden ausmacht, Kochfestigkeit noch nicht erreicht ist, so pflegt man vorsichtig verdünnte Sodalösung durch die hohle Achse zuzusetzen, bis eine Probe Kochbeständigkeit aufweist. Man muß hierbei einen Sodaüberschuß streng vermeiden, darf also die Ausflockungsgrenze nicht erreichen; durch Bestimmung der Ausflockungszahl der Brühe läßt sich bei Berücksichtigung der Brühenmenge die zulässige Sodamenge ermitteln. Die Soda muß langsam und in verdünnter Lösung zugegeben werden, weil auch lokale Überneutralisierungen vermieden werden

<sup>1)</sup> Coll. 1920, 416 und 471; siehe auch Coll. 1920, 479 und Coll. 1921, 127.

müssen. Diese führen nämlich zu Trübungen, die nur unvollständig wieder in Lösung gehen und durch Ablagerungen der ausgeflockten Anteile in den Unebenheiten des Narbens spätere Unregelmäßigkeiten beim Färben und Fettlickern verursachen können.

Eine andere Arbeitsweise der Einbadchromgerbung besteht darin, daß man die Blößen nach dem Pickeln im Faß beläßt, eventuell einen Teil (z. B. die Hälfte oder zwei Drittel) der Pickelflüssigkeit entfernt und nun eine geeignete Chrombrühe (von hoher Basizitätszahl und niedriger Ausflockungszahl) allmählich durch die hohle Achse in das rotierende Faß fließen läßt. In diesem Falle ist — besonders wenn ein säurereicher Pickel verwendet wurde — die für die Verlangsamung der Angerbung maßgebende Säuremenge größer als im vorigen Beispiele, und es kann eine kräftigere (adstringentere) Chromgerbbrühe zur Verwendung gelangen. Zur Erreichung der Kochbeständigkeit wird ein weiterer Sodazusatz (s. o.) sich zumeist als notwendig erweisen.

Man kann auch zwecks besserer Ausnutzung der Chrombrühen so arbeiten, daß man einen Teil ( $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{2}{3}$ ) der letzten Ausgerbbrühe zum Angerben der nächsten Partie verwendet. Dies kann in verschiedener Weise geschehen. Man kann z. B. die gepickelten und auf dem Bock abgetropften Blößen zu einer Brühe ins Faß bringen, die aus gebrauchter Gerbflüssigkeit und 5% Kochsalz (Prozent vom Pickelblößengewicht) nebst genügend Wasser besteht, um 100—150% Gesamtvolumen zu ergeben. Nach 1—2stündigem Laufenlassen des Fasses läßt man die Hauptmenge der an Chrom weitgehend erschöpften und Pickelanteile enthaltenden Flüssigkeit weglaufen (durch Entfernen des Spundes oder Anbringen einer Gittertüre), worauf man den Rest der alten Brühe und frische Brühe durch die hohle Achse zulaufen läßt und die Gerbung eventuell durch anschließenden Sodazusatz beendet. Es ist im allgemeinen zu empfehlen, die Kochbeständigkeit ohne Sodazusatz zur Faßbrühe zu erreichen; dies gelingt, wenn man zur Ausgerbung stark basische Brühen zusetzt und, wenn nötig, einen Teil der weniger basischen Faßbrühe durch diese Ausgerbbrühe ersetzt.

Man kann auch die gepickelten Blößen im Faß belassen, einen Teil des Pickels daraus entfernen und durch die hohle Achse die gebrauchte Brühe, der man etwas Kochsalz (5% vom Pickelblößengewicht) zugesetzt hatte, zulaufen lassen. Nach 1—2stündigem Laufenlassen des Fasses läßt man die Hauptmenge der nun erschöpften und durch Pickelflüssigkeit verunreinigten Gerbbrühe weglaufen und ersetzt sie durch frische Chrombrühe, die man allmählich durch die hohle Achse noch verstärkt.

Man kann auch die gepickelten und auf dem Bock abgetropften Blößen in eine Lösung von 5% Chromalaun und 100% Wasser (oder in eine andere 0% basische Chrombrühe gleichen Chromgehalts) bringen, der man 5% Kochsalz zugesetzt hatte, und nach  $\frac{1}{2}$ —1stündigem Laufenlassen mit einer 40—50% basischen Chrombrühe zubessern und im übrigen so vorgehen, wie es bei den früheren Beispielen angegeben ist.

Auch ungepickelte Blößen kann man mit einer kochsalzhaltigen Chromalaunlösung (z. B. 10% Chromalaun, 100% Wasser und 5% Kochsalz) angerben und durch Zulaufenlassen einer 40—50% basischen Chrombrühe (durch die hohle Achse) allmählich ausgerben.

Allen diesen Arbeitsweisen ist gemeinsam, daß die Blöße mit Chrombrühen zunehmender Basizität und abnehmender Ausflockungszahl, also mit Brühen zunehmender Adstringenz in Berührung gebracht wird. Dies gilt — infolge der Wirkung der in der Blöße vorhandenen Pickelstoffe — auch für jene einfachste, in der Praxis häufig anzutreffende Arbeitsweise, bei welcher die gesamte Chrombrühe (mit entsprechendem Kochsalzgehalt) auf einmal ins Faß gebracht, die gepickelte Blöße eingetragen und die Gerbung solange fortgesetzt wird, bis Kochbeständigkeit erreicht ist; durch Sodazusatz im letzten Stadium der Gerbung kann die Erreichung dieses Zieles beschleunigt werden.

Zu den allgemeinen Gesichtspunkten der Einbadgerbung gehören noch die Wahl eines genügend großen Fasses, um eine schädigende Beanspruchung der Felle durch allzu heftige Bewegung, durch gegenseitige Reibung und durch Scheuern an den Wänden zu vermeiden; ferner die Wahl einer geeigneten Umdrehungszahl der Fässer, die ausreichende Bewegung sichern soll, ohne eine allzu große Fallhöhe der durch Zapfen oder Schaufeln gehobenen Felle zu verursachen (Schonung der Flanken). Bei der Festsetzung der Umdrehungszahl ist auch die gewählte Flüssigkeitsmenge zu beachten. Diese wird gewöhnlich so bemessen, daß die Felle in der Gerbbrühe schwimmen können; dadurch wird eine schädigende mechanische Beanspruchung (durch Kneten und Quetschen) vermieden. Je größer die Brühenmenge, desto größer kann man die Umdrehungszahl der Fässer ansetzen, ohne eine Schädigung der Felle befürchten zu müssen. Man läßt übrigens die Fässer nicht stetig laufen, sondern schaltet Ruhepausen ein, die nicht nur zur Schonung der Felle zweckmäßig sind, sondern auch Temperatursteigerungen vermeiden, die besonders am Anfange der Gerbung, wenn die Blöße noch hitzeempfindlich ist, gefährlich werden können. In den letzten Stadien der Gerbung ist eine mäßige Temperaturerhöhung nicht mehr nachteilig; sie beschleunigt sogar das Erreichen der Kochbeständigkeit.

Eine Arbeitsweise, die sich von den bisher beschriebenen wesentlich unterscheidet, ist die sogenannte Chromtrockengerbung. Bei diesem, zuerst von K. Schorlemmer<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Verfahren werden ungepickelte Blößen verwendet, und es wird mit einem kleinen Volumen (etwa 30% Gerbbrühe vom Blößengewicht) und mit hochprozentigen Brühen (bis zu 20<sup>o</sup> Bé, entsprechend 40—50 g Cr/l oder 1,5—2% Cr vom Blößengewicht) gearbeitet. Die Gesamtmenge wird ins Faß gebracht; die Gerbung ist nach wenigen Stunden beendet (Zeitersparnis gegenüber der Gerbung mit verdünnten Brühen) und die Ausnutzung der Brühe ist eine weitergehende (85—95% der angewandten Chrommenge).

Die Ergebnisse der Chromtrockengerbung haben manchen Praktiker in Erstaunen gesetzt, der auf Grund der goldenen Gerberregel an die Notwendigkeit geglaubt hatte, man müsse mit schwachen Gerbbrühen beginnen und die Stärke der Brühen allmählich steigern. Wie bereits erwähnt, verlangt die goldene Regel in ihrer verbesserten Fassung<sup>2)</sup>, daß man mit kleinteiligen Gerbbrühen beginnen und daß man mit Brühen wachsender Teilchengröße die Gerbung fortsetzen und beenden soll. Nun sind aber die Lösungen basischer Chromsalze um so grob-

<sup>1)</sup> Coll. 1922, 375.

<sup>2)</sup> E. Stiasny, Coll. 1920, 265 und 1923, 95.



teiliger, je verdünnter sie sind, weil durch Verdünnung die Hydrolyse begünstigt wird und weil aus den durch Hydrolyse gebildeten höher basischen Chromsalzen sekundär die hochmolekularen Olverbindungen entstehen. Die Chromtrockengerbung ist deshalb gerade für die Zwecke der Angerbung besonders geeignet und gibt zu Befürchtungen wegen Narbenziehens usw. weniger Anlaß als die Gerbung mit verdünnten Chrombrühen. Aus diesem Grunde kann man zur Trockengerbung ungepickelte Blößen verwenden, was bei der Gerbung mit verdünnten Chrombrühen leicht zu unschöner Narbenbildung führen würde.

Bei der Chromtrockengerbung wird ein weniger basisches Salz von der Haut aufgenommen als bei der Gerbung aus verdünnten Chrombrühen sonst gleicher Art<sup>1)</sup>. Auch dies steht in Einklang mit theoretischen Erwägungen; denn mit wachsender Verdünnung nimmt der Basizitätsgrad der hydrolytisch gebildeten Chromsalze zu, und gerade diese höher basischen, adstringenteren Chromsalze werden von der Haut bevorzugt aufgenommen und sind für die Bildung gezogenen Narbens verantwortlich. J. Berkmann arbeitete mit einer Chrombrühe der Basizitätszahl 42,7 und fand in den Restbrühen Basizitäten, die mit steigender Verdünnung abnehmen, wie aus Tabelle 120 hervorgeht.

Tabelle 120.

g Cr/l in der ursprünglichen Gerbrühe	Anfangs-Basizität %	Basizität der Restbrühe %
37,0	42,7	44,9
18,5	42,7	40,8
12,4	42,7	38,5
5,1	42,7	35,5

Bei Verwendung der stärksten Brühe (20<sup>0</sup> Bé) war also die Basizität der Restbrühe höher als die der Ausgangsbrühe.

Dieser Umstand, daß die Chromtrockengerbung eine saurere Gerbung ist als die Gerbung mit verdünnten Chrombrühen, läßt es statthaft erscheinen, die Ausgangsbrühe höher basisch zu stellen, als dies sonst üblich ist. Dies gelingt um so leichter, als man in konzentrierten Lösungen viel höhere Basizitätsgrade erreichen kann, ohne Ausflockung befürchten zu müssen, als in verdünnteren Lösungen.

Es ist aber durchaus zu vermeiden, daß sich übermäßig basische Chromsalze in der Blöße grob abscheiden. Dies würde z. B. der Fall sein, wenn die Blößen nicht vollständig entkalkt zur Trockengerbung gelangten. Es würde dann in der Narbenschicht Totgerbung in Form übergerbter Streifen auftreten. Es erinnert dieses Gebot der Kalkfreiheit bei der Chromtrockengerbung an das gleiche Gebot bei der Gerbung von Rindshäuten mit pflanzlichen Gerbextrakten. Auch hierbei ist es nur dann gestattet, die Blößen — ohne vorhergegangene Angerbung — mit starken flüssigen Extrakten in Berührung zu bringen, wenn man sicher ist, daß nicht durch Bildung von Calciumtannaten Teilchenvergrößerung

<sup>1)</sup> J. Berkmann, Coll. 1925, 174.

in der Gerbbrühe und Abscheidungen im Narben stattfinden, die zum Narbenziehen bzw. Totgerben führen würden<sup>1)</sup>.

Erwähnt sei noch, daß Kochsalzzusätze bei der Chromtrockengerbung von großem Einfluß sind auf die Eigenschaften des erhaltenen Leders. Dieser Einfluß äußert sich nicht nur in der größeren Weichheit, sondern auch in der Farbe des Leders, was auf eine Änderung in der Zusammensetzung des gerbenden Chromkomplexes hinweist<sup>2)</sup>. Im D.R.P. 414867 vom 2. August 1921<sup>3)</sup> wird der Kochsalzzusatz erst nach vollendeter Chromtrockengerbung empfohlen. In den Ausführungsbeispielen wird auf 100 kg Blöße ca. 10 kg Chromchlorid (25 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 50 % basisch) und nach beendigter Chromaufnahme ca. 10 kg Kochsalz verwendet und nach dem Kochsalzzusatz noch eine weitere Stunde im Faß gewalkt.

### 23. Kapitel.

## Über einige Gesetzmäßigkeiten der Einbadchromgerbung.

Von besonderer Wichtigkeit für die Wirkungsweise gerbender Chromsalzlösungen sind die folgenden Faktoren: Konzentration, Basizitätsgrad und Anwesenheit von Neutralsalzen.

### A. Einfluß der Konzentration.

Wenn man eine Chrombrühe mit Wasser verdünnt, so verringert man den prozentualen Chromgehalt und damit in entsprechender Weise die Gerbintensität. Neben diesem reinen Verdünnungseinfluß, der für alle gelösten Stoffe gilt, spielen sich aber in Chromsalzlösungen noch andere, die Zusammensetzung des Chromsalzes und die Azidität der Brühe betreffende Vorgänge ab, welche das gerberische Verhalten der Brühe stark beeinflussen. Vor allem handelt es sich hierbei um die durch Verdünnung begünstigte Hydrolyse und um sekundäre Veränderungen, die hierdurch verursacht werden. Dann aber spielen auch Änderungen des Chromkomplexes eine Rolle, die durch Austritt von Säureresten aus dem Komplex (Verdrängung durch Wasser) zustande kommen.

Die hydrolytischen Vorgänge äußern sich einerseits in einer Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichtes im Sinne einer Neubildung von Säure und basischem Chromsalz ( $\text{Chromsalz} + \text{Wasser} \rightarrow \text{basisches Chromsalz} + \text{freie Säure}$ ) und andererseits in einer weiteren Hydrolyse des gebildeten basischen Chromsalzes, wobei Chromkomplexe höheren Basizitätsgrades entstehen ( $\text{basisches Chromsalz} + \text{Wasser} \rightarrow \text{höher basisches Chromsalz} + \text{freie Säure}$ ). Was die Säurebildung betrifft, so handelt es sich um eine Vermehrung der absoluten Menge der Wasserstoffionen, aber gleichzeitig — da der reine Verdünnungseinfluß überwiegt — um eine Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration. Diese Verminderung von  $[\text{H}^+]$ , d. h. die  $\text{pH}$ -Erhöhung ist geringer, als es bei Ausschluß hydrolytischer Vorgänge zu erwarten wäre; die hydrolytisch neugebildete Säure

<sup>1)</sup> Durch diese Überlegung findet das D.R.P. 275454 von G. Durio (Coll. 1914, 622) eine befriedigende Erklärung.

<sup>2)</sup> J. Berkmann loc. cit.

<sup>3)</sup> Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt; Coll. 1925, 428.

dämpft also den reinen Verdünnungseinfluß. In Tabelle 121 sind für eine kalt bereitete Chromalaunlösung und für eine basische Chromsulfatgerbbrühe, die unmittelbar nach erfolgter Verdünnung gemessenen  $p_{\text{H}}$ - bzw.  $[\text{H}^+]$ -Werte<sup>1)</sup>, sowie diejenigen Werte angegeben, die bei Ausschluß hydrolytischer Vorgänge zu erwarten wären.

Tabelle 121.

Chromalaun, kalt gelöst	$p_{\text{H}}$	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+]$ bei Ausschluß der Hydrolyse
150 g/l (0,15 molar)	2,56	$2,77 \cdot 10^{-3}$	
100 „ (0,10 „ )	2,73	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$
75 „ (0,075 „ )	2,82	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$
50 „ (0,05 „ )	2,91	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$0,92 \cdot 10^{-3}$
25 „ (0,025 „ )	2,99	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$0,46 \cdot 10^{-3}$
10 „ (0,01 „ )	2,08	$0,84 \cdot 10^{-3}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$

Basische Chromsulfat-Brühe g Cr/l	$p_{\text{H}}$	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+]$ bei Ausschluß der Hydrolyse
231,0	2,31	$49,0 \cdot 10^{-4}$	
23,1	3,17	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
11,55	3,26	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$
5,77	3,31	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$
2,89	3,35	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$0,61 \cdot 10^{-4}$
0,29	3,62	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$0,06 \cdot 10^{-4}$

Die Zahlen der Tabelle 119 gelten für Zimmertemperatur (ca. 20° C); bei höheren Temperaturen ist der Einfluß der Hydrolyse wesentlich größer.

Ebenso wichtig wie die Aziditätsänderung ist die Erhöhung des Basizitätsgrades des in der Chrombrühe vorhandenen Chromsalzes; denn mit zunehmendem Basizitätsgrade des Chromkomplexes wächst dessen Neigung zur Verolung und damit die durch Altern oder Erhitzen bewirkte Molekülvergrößerung. Parallel hiermit nimmt die Adstringenz der Chrombrühe zu, und deshalb gilt für Chrombrühen, daß zunehmende Verdünnung wachsende Adstringenz bedeutet. In dieser Hinsicht unterscheiden sich Chrombrühen grundsätzlich von pflanzlichen Gerbbrühen; bei letzteren bewirkt Verdünnung eine Teilchenverkleinerung und Adstringenzverminderung, bei basischen Chromsulfatbrühen aber eine Teilchenvergrößerung und Adstringenzerhöhung. Man wird deshalb zweckmäßig nicht — wie bei der pflanzlichen Gerbung — mit sehr schwachen Gerbbrühen die Gerbung beginnen und allmählich unter Erhöhung des Gerbstoffgehaltes zu immer stärkeren Gerbbrühen fortschreiten, wie dies in den Anfängen der Einbadchromgerbung unter dem Einfluß der Erfahrungen auf dem Gebiete der pflanzlichen Gerbung üblich war, sondern man wird gleich mit Brühen erheblichen Chromgehalts beginnen und auch auf anderem Wege (Aziditätsregelung oder Verwendung maskierter Chrombrühen) für geringe Adstringenz der Angerbbrühen sorgen.

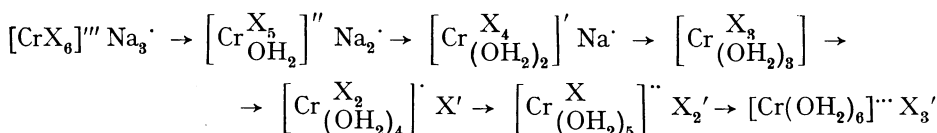
<sup>1)</sup> Nach J. R. Blockey, J.S.L.T.C. 1918, 205; Coll. 1919, 199.

Es sei an dieser Stelle nochmals daran erinnert, daß durch Verdünnung sich wohl der Basizitätsgrad des gelösten Chromsalzes, nicht aber die Basizitätszahl der Brühe ändert, denn diese wird durch Titration der freien und der an Chrom gebundenen Säure bestimmt und gibt die Summe dieser Säureanteile an. Durch Verdünnung wird diese Summe nicht geändert; es ändern sich aber die Summanden, denn es wächst die freie Säuremenge, und es verringert sich entsprechend die an Chrom gebundene Säuremenge.

Die Änderung, welche die Chrombrühe durch Verdünnen erfährt, äußert sich in der Ausflockungszahl, denn mit zunehmender Verdünnung vermindert sich die zur beginnenden Trübung nötige Alkalimenge pro mg/Cr. Dies beweist ebenfalls die Erhöhung der Adstringenz.

Außer der Änderung der Zusammensetzung des Chromkomplexes, die durch gesteigerte Hydrolyse erfolgt und sich in der Anhäufung von Hydroxogruppen im Komplex und in zunehmender Verolung derselben äußert, wirkt die Verdünnung auch derart, daß komplex gebundene Säurereste mehr oder weniger stark durch Wasser aus dem Komplex verdrängt werden. Dieser Vorgang ist ein allmählicher und wird in seinem Ausmaß durch die Haftfestigkeit des Säurerestes bestimmt, worüber bereits S. 339 Mitteilung gemacht wurde. Man wird demnach bei basischen Chromchloridbrühen (da etwas gealterte Hydroxochromkomplexe stets chlorfrei sind) keinen solchen Einfluß der Verdünnung zu berücksichtigen haben; bei basischen Chromsulfatbrühen aber ist dieser Einfluß sehr deutlich und führt von anionischen Sulfatochromkomplexen (z. B.  $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]''$ ) zu ungeladenen (z. B.  $[\text{Cr}(\text{SO}_4)]'$ ) oder kationischen Komplexen (z. B.  $[\text{CrOH}]''$ ) sowie innerhalb der kationischen Reihe zu sulfatoestärkeren Komplexen. Auch bei Formiatochromkomplexen ist dieser Einfluß der Verdünnung noch in Betracht zu ziehen, nicht aber bei den Sulfito- oder Oxalatochromkomplexen, denn bei diesen kommt infolge der Haftfestigkeit der Säurereste eine Verdrängung durch Wasser nicht mehr in Frage.

Der durch Verdünnung verursachte Austritt von Säureresten aus dem Chromkomplex verursacht eine Änderung der Ladung des Komplexes, wie aus den folgenden, wiederholt mitgeteilten Beispielen hervorgeht:

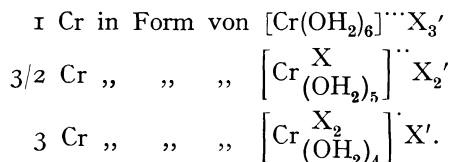


Diese Reihe veranschaulicht die durch Säurerestaustritt bewirkte allmähliche Umwandlung eines dreiwertigen, anionischen Chromkomplexes in einen dreiwertigen kationischen Chromkomplex, wobei anfangs abnehmende negative Ladung und dann zunehmende positive Ladung in Erscheinung tritt.

Da nun für jede Chromgerbtheorie, die einen Ladungsausgleich zwischen Kollagen und Chromsalz (sei es infolge Bildung einer chemischen Verbindung, sei es infolge Kolloidfällung) annimmt, die Ladungsmenge des Chromkomplexes eine wichtige Größe vorstellt, so ist diesem Verdünnungseinfluß besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Dies wird durch folgende Beispiele veranschaulicht.

in denen die zur Absättigung von 3 Kollagenladungen nötigen Chrommengen angegeben sind.

Auf drei abzusättigende Ladungen im Kollagen kommen:



Da nun zunehmende Konzentration auch Zunahme der komplex gebundenen Säurereste bedeutet und da hiermit eine Abnahme der Ladung kationischer Chromkomplexe bzw. eine Zunahme der Ladung anionischer Chromkomplexe verbunden ist, so ergibt sich, daß mit zunehmender Brühenstärke wachsende Chrommengen aus kationischen Chrombrühen, aber abnehmende Chrommengen aus anionischen Chrombrühen aufgenommen werden müßten.

Es ist selbstverständlich, daß dieser mehrfache Einfluß der Verdünnung (reine Verdünnung, Hydrolyse und Verdrängung von Säureresten aus dem Chromkomplex) sich in dem Gerbvermögen der Brühe auswirken muß; es werden also für die Eigenschaften des fertigen Leders nicht nur die in Prozent vom Blößengewicht verwendeten Chrommengen, sondern auch die Brühenmengen, d. h. die Konzentration des verwendeten Chromsalzes maßgebend sein.

Für Chromchlorid- und Chromsulfatbrühen liegen einige Arbeiten vor, die den Einfluß der Konzentration auf die Chromaufnahme durch Hautpulver betreffen. K. H. Gustavson<sup>1)</sup> fand bei basischen Chromchloridlösungen eine

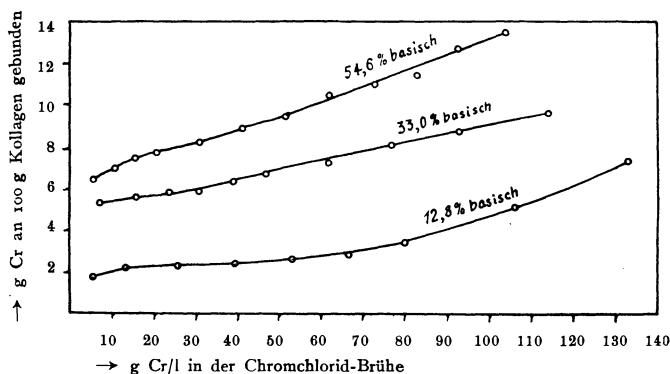


Abb. 90.

stetige Zunahme der Chromaufnahmen mit wachsender Stärke der Brühen. Abb. 90 enthält die diesbezüglichen Versuchsergebnisse bei Verwendung von drei Chromchloridbrühen verschiedenen Basizitätsgrades. Man sieht aus dieser Abbildung also auch den Einfluß des Basizitätsgrades auf die Chromaufnahme. A. W. Thomas und M. W. Kelly<sup>2)</sup> fanden bei basischen Chromsulfatlösungen

<sup>1)</sup> Coll. 1926, 153.

<sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. **13**, 31 (1921) und **14**, 621 (1922).

mit wachsender Brühenstärke anfangs zunehmende, dann wieder abnehmende Chromaufnahme. Die Lage und Schärfe des Maximums hängt von der Basizität der Chrombrühe ab. Nach K. H. Gustavson (l. c.) zeigen  $> 50\%$  basische Chromsulfatlösungen bei 10 g Cr/l ein ziemlich scharfes Maximum;  $< 50\%$  basische Chromsulfatlösungen zeigen zwischen 25 g Cr/l und 50 g Cr/l ein flaches Maximum der Chromaufnahme. J. A. Wilson führt zur Erklärung des Maximums der Chromaufnahme an, daß — wie oben ausgeführt — in verdünnten Chromsulfatbrühen  $\text{SO}_4$ -arme Chromkomplexe vorhanden sind, daß mit zunehmender Konzentration der  $\text{SO}_4$ -Gehalt der Chromkomplexe (und damit die Chromaufnahme) wächst, daß aber bei weiterem Eintreten von  $\text{SO}_4$  anionische, nicht-gerbende Chromkomplexe entstehen.

### B. Einfluß des Basizitätsgrades.

Es ist schon lange bekannt, daß mit zunehmender Basizität die Adstringenz der Chrombrühe und die von der Haut aufgenommenen Chrommengen zunehmen, daß hiermit die Gefahr der Narbenübergerbung wächst und daß man durch Verwendung hochbasischer Ausgerbebrühen die Erzielung der Kochbeständigkeit beschleunigen und eine gewisse Fülle des Leders erzielen kann. Als Beispiel für den Einfluß der Basizität auf die Chromaufnahme sei das Ergebnis eines einfachen Versuches angeführt, bei dem unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen (Haut- und Brühenmenge, Chromgehalt, Dauer und Temperatur der Gerbung usw.) die aus verschiedenen basischen Chromsulfatlösungen aufgenommenen Chrommengen bestimmt wurden (s. Tabelle 122).

Tabelle 122.

Basizitätszahl der Chromsulfatbrühe	% Cr im Leder
11	3,0
33,3	3,8
55,5	5,4

Der Basizitätsgrad eines Chromsalzes bestimmt in entscheidender Weise das Verhalten desselben bei der Gerbung. Mit zunehmender Basizität wachsen nicht nur die Mengen komplex gebundener Hydroxogruppen, sondern parallel damit auch die durch Verolung entstehenden höhermolekularen Chromkomplexe, deren Größe allmählich in das semikolloide und schließlich in das hochkolloide Gebiet ragt. Die zunehmende Molekülgröße verursacht abnehmendes Diffusionsvermögen, also abnehmende Geschwindigkeit des Eindringens der Chrombrühe in die Haut. Andererseits wird durch Erhöhung der Basizität die Ausflockungszahl erniedrigt, d. h. die Ausflockbarkeit nähergerückt und dadurch ein rascheres und reichlicheres Anfallen unlöslicher Chromverbindungen an die Faser bewirkt. Die Adstringenz der Brühe wächst also mit zunehmender Basizität. Hier ist der Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Adstringenz deutlich.

Der Einfluß des Basizitätsgrades auf die Gerbgeschwindigkeit wird verschieden gewertet, je nachdem, was man unter Gerbgeschwindigkeit versteht. Beurteilt man die Gerbgeschwindigkeit nach der Geschwindigkeit des Ein-

dringens der Chrombrühe in die Haut („Durchbeißen“ der Blöße), so kommt der Basizitätserhöhung eine verlangsamende Wirkung zu. Beurteilt man die Gerbgeschwindigkeit — wie es richtiger ist — nach der Zeit, die zur Erzielung der Kochbeständigkeit erforderlich ist, so wirkt die Erhöhung der Basizität beschleunigend auf die Gerbung.

Es ist sehr wichtig, daß man zur Angerbung nicht hochbasische Brühen verwendet, da diese die Außenschichten der Blöße und besonders die Narbenschicht allzu rasch und allzu intensiv angerben würden; im fertigen Leder macht sich ein derart gegerbter Narben durch unschönes Aussehen und geringen Widerstand gegen Dehnung (Platzen des Narbens) bemerkbar. Zur Vermeidung einer solchen, allzu raschen und allzu starken Angerbung dient der Pickel; auch pflegt man die Angerbung mit mäßig basischen Brühen zu beginnen und die Basizität gegen Ende der Gerbung zu steigern. Eine andere Art, die unliebsame Wirkung allzu adstringenter, hochbasischer Brühen zu vermeiden, besteht in der Verwendung maskierter Gerbbrühen.

Wichtig ist auch der Zusammenhang zwischen Basizitätsgrad und  $p_H$ -Wert der Brühe. Mit zunehmender Basizität nimmt die Azidität der Brühe und damit ihr Schwellvermögen ab; (letzteres wird auch bei mäßig basischen Brühen durch den üblichen Salzzusatz in engen Grenzen gehalten). Bei stark verolten Brühen kann aber die Azidität bei gleichem Basizitätsgrad der Chromsalze stark schwanken, da die verolten Chromsalze nicht in einem hydrolytischen Gleichgewicht mit der freien Säure stehen (siehe S. 410). Auch die Beziehung zwischen Basizitätszahl und Ausflockungszahl ist hervorzuheben. Mit zunehmender Basizität sinkt die Ausflockungszahl, was als Zeichen für zunehmende Adstringenz anzusehen ist.

Das folgende, einer Arbeit von W. Schindler und K. Klanfer<sup>1)</sup> entnommene Beispiel zeigt an einigen technischen Chrombrühen deutlich diese Beziehung zwischen Basizitätszahl und Ausflockungszahl (s. Tabelle 123).

Tabelle 123.

g Cr/l	B. Z.	A. Z. <sup>2)</sup>
18,7	— 2,6	13,0
16,5	9,2	8,65
16,1	23,7	6,75
16,6	41,3	2,3
16,1	43,25	1,17
16,6	48,4	0,4

In der genannten Arbeit sind auch zahlenmäßige Beweise für die Gefahr der Übergerbung des Narbens bei Verwendung von Chrombrühen hoher Basizität und geringer Ausflockungszahl gegeben. Es wird gezeigt, daß der Chromgehalt der Narbenschicht bei Verwendung von Brühen, deren Basizitätszahl über 40 liegt, wesentlich höher ist als der Chromgehalt der Mittelschicht und daß dieses

<sup>1)</sup> Coll. 1929, 121.

<sup>2)</sup> Unter A.Z. ist hier die Menge ccm n/10 NaOH verstanden, die in 100 ccm der auf 1 g  $Cr_2O_3$ /l verdünnten Chrombrühe eine schwache, bleibende Trübung hervorruft.

Überwiegen des Chromgehalts des Narbens nicht nur von der Basizitätszahl bzw. Ausflockungszahl, sondern auch vom Alter der Gerbbrühen, von der Gerbtemperatur und von Sodazusätzen zu den Ausgerbbrühen abhängt. Untersuchungen solcher Art, welche den Chromgehalt der einzelnen Schichten des fertigen Leders vergleichend bestimmen und mit den Arbeitsbedingungen der Chromgerbung in Beziehung bringen, versprechen noch manche wertvolle Aufklärung für die Praxis.

Die Wahl des optimalen Basizitätsgrades und die Regelung desselben während des Gerbvorganges ist von besonderer praktischer Wichtigkeit. Es ist aber unmöglich, allgemein gültige Regeln für den günstigsten Basizitätsgrad der Chrombrühen aufzustellen. Je nach der Hautart (Rind, Kalb, Ziege, Schaf) und je nach Herkunft der Rohware, Vorbehandlung der Blöße und beabsichtigter Zurichtungsart des Leders wird man den günstigsten Basizitätsgrad zu wählen bzw. praktisch ausfindig zu machen haben. Auch die Art der Chrombrühe (Chlorid-, Sulfat-, Formiat- usw. Brühe) und ihr Salzgehalt beeinflussen die Wahl des günstigsten Basizitätsgrades. Chromchloridbrühen verlangen zur Erzielung des gleichen Adstringenzgrades mehr Soda als Chromsulfatbrühen. Größere Salzzusätze verringern etwas die adstringenzerhöhende Wirkung des Sodazusatzes. Auch die Konzentration der Gerbbrühe kommt bei der Wahl des Basizitätsgrades in Betracht. Je verdünnter die Brühe, desto niedriger ist die statthafte Basizitätsgrenze. Dies erkennt man aus der ausflockenden Wirkung von Wasser auf hochbasische Chromgerbextrakte. Für die Chromtrockengerbung darf man aus gleichen Gründen höher basische Chromsalze verwenden, als für die Brühengerbung.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß zu geringe Basizität ein leeres, flaches Leder mit zartem Narben liefert und daß in extremen Fällen ein notgares, klappriges, bleichiges Leder entsteht. Andererseits bewirken Brühen von allzu hoher Basizität eine Überladung der Faser mit hochbasischen Chromsalzen und eine Übergerbung des Narbens, was in besonders schweren Fällen eine Totgerbung der Außenschicht bei ungenügender Gerbung der Mittelschicht zur Folge hat.

### C. Einfluß von Neutralsalzen.

Der Neutralsalzeinfluß auf fast alle im Gerbereibetriebe stattfindenden Vorgänge ist erst in den letzten Jahren in seiner Bedeutung erkannt worden. Bei der Einbadchromgerbung ist dieser Einfluß von ganz besonderer Wichtigkeit; dies geht aus den bisherigen Arbeiten hervor, welche das Studium der Gesetzmäßigkeiten des Neutralsalzeinflusses zum Gegenstande hatten, welche aber noch nicht ausreichen, um ein vollständig klares Bild über die anscheinend recht verwickelten Verhältnisse zu geben.

Man muß bei der Betrachtung des Neutralsalzeinflusses unterscheiden zwischen der Wirkung auf die Haut und der Wirkung auf die Chrombrühe. Die Wirkung auf die Haut wurde bereits in einem früheren Kapitel besprochen (s. S. 296); am Ende dieses Kapitels (s. S. 466) wird nochmals hierauf zurückzukommen sein. Die Wirkung auf die Chrombrühe macht eine Unterscheidung nach der Art des Neutralsalzes (Kochsalz oder Natriumsulfat) und nach der Art der Chrombrühe (Chromchlorid- oder Chromsulfatbrühe) und nach der Konzentration, dem Basizitäts- und Verolungsgrade der Chrombrühe notwendig.



## Einfluß von Kochsalz auf Chromchloridbrühen.

In 0% basischen Lösungen von Hexaquochromchlorid bewirkt Kochsalzzusatz eine Aziditätserhöhung ( $p_H$ -Erniedrigung, nachweisbar durch Methylviolett färbung sowie durch potentiometrische Messungen) und eine Änderung des Chromkomplexes durch Eindringen von Chlor in den Komplex. Letzteres zeigt sich deutlich bei folgendem einfachen Versuch: Eine violette Lösung von Hexaquochromchlorid wird mit Kochsalz versetzt, erhitzt und dann abgekühlt; sie wird beim Erhitzen grün und bleibt auch beim Altern der abgekühlten Lösung grün (Bildung von Chlorochromkomplexen). Ein Parallelversuch (ohne Kochsalzzusatz) gibt beim Erhitzen eine grüne Lösung, die nach dem Abkühlen rasch wieder violett wird (Rückbildung von Hexaquochromchlorid).

In Lösungen von Hydroxochromchloriden (bereitet durch Zusatz von Alkali zu einer kalten Chromchloridlösung) wirkt Kochsalzzusatz ebenfalls  $p_H$ -erniedrigend. Eine Veränderung des Chromkomplexes ist hierbei aber nicht anzunehmen, da Hydroxogruppen den Eintritt von Chlor in den Chromkomplex hemmen (s. S. 360).

K. H. Gustavson<sup>1)</sup> fand bei geringen Kochsalzzusätzen zu basischen Chromchloridbrühen  $p_H$ -Erhöhung und erst bei größeren Kochsalzzusätzen stetig steigende  $p_H$ -Erniedrigung, wie aus Abb. 91 ersichtlich ist, worin der Kochsalzeinfluß auf den  $p_H$ -Wert von 55,9% basischen Chromchloridlösungen verschiedener Konzentration angegeben ist.

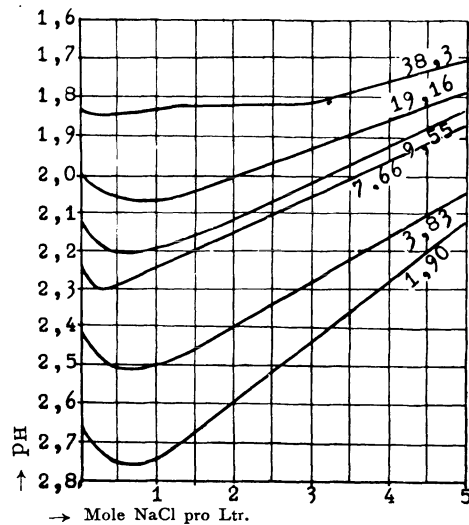


Abb. 91.

Die von Gustavson gegebene Erklärung, daß bei kleinen Kochsalzzusätzen die Bildung von weniger hydrolysierbaren Chlorochromkomplexen in Erscheinung tritt, während bei größeren Kochsalzzusätzen die Hydratation des Kochsalzes (Wasserentziehung und infolgedessen Konzentrationserhöhung der sonstigen gelösten Bestandteile, also auch der Wasserstoffionen) ausschlaggebend ist, kann bezüglich des ersten Teiles nicht befriedigen, da bei Hydroxochromkomplexen ein Eintritt von Cl in den Komplex nicht wahrscheinlich ist. Eine anfängliche Erhöhung und daran anschließende Erniedrigung des  $p_H$ -Wertes wurde von Michaelis auch bei Kochsalzzusätzen zu Salzsäure beobachtet; bei den in Abb. 91 mitgeteilten Versuchsergebnissen handelt es sich wahrscheinlich ebenfalls nur um die Wirkung von Kochsalz auf die hydrolytisch gebildete Salzsäure.

Die durch Kochsalz bewirkte Aziditätserhöhung ist von praktischer Bedeutung, weil damit eine erhöhte Säureaufnahme durch die Haut verbunden ist, wie dies für Gelatine schon H. R. Procter<sup>2)</sup> nachgewiesen hatte.

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. **17**, 945 (1925); Coll. 1928, 113.

<sup>2)</sup> J.A.L.C.A. **6**, 287, (1911).

Über die Beeinflussung der Ausflockungszahl (A. Z.) von Chromchloridbrühen durch Kochsalzzusätze liegen widersprechende Angaben vor. Nach den ersten Mitteilungen über den Neutralsalzeinfluß auf die A. Z. (von Wilson und Kern)<sup>1)</sup> war man geneigt, ganz allgemein eine Erhöhung der A. Z. von Chrombrühen durch Neutralsalze anzunehmen. Wilson und Kern hatten diese Wirkung durch Hydratation der Neutralsalzionen erklärt. Da aber die Bestimmung der A. Z. eine Titration bis zum Auftreten einer Trübung darstellt und da die bei einer Titration verbrauchte Alkalimenge von der Gesamtmenge, nicht aber von der Konzentration der zu titrierenden Säure abhängt, so sollte eine Konzentrationsänderung durch Kochsalzzusatz nicht jenen Einfluß auf die A. Z. ausüben, den Wilson und Kern gefunden haben. Eine Erklärung durch Änderung des Chromkomplexes käme bei Sulfatzusätzen, nicht aber bei Chloridzusätzen zu basischen Chromchloridlösungen in Betracht. Was letztere betrifft, so fand K. H. Gustavson — im Gegensatz zu Wilson und Kern — bei 19 Versuchsreihen (mit gealterten und nicht gealterten Chromchloridlösungen verschiedener Basizität und Konzentration) durchwegs eine Verminderung der A. Z. Im Laboratorium des Verfassers wurden bei Chromchloridlösungen nur geringe Änderungen der A. Z. durch Kochsalzzusätze beobachtet. Offenbar ist die Vorgeschichte der Chromchloridbrühe und ihr Gehalt an Begleitstoffen von starkem Einfluß auf die A. Z. und deren Beeinflussung durch Neutralsalze. Hochbasische, anhaltend gekochte Chromchloridlösungen werden durch Kochsalzzusatz direkt ausgeflockt. Mit Natronlauge basisch gemachte Brühen verhalten sich anders als mit Soda basisch gemachte Brühen (Karbonatochromkomplexe). Aus reinem Chromchlorid hergestellte Lösungen verhalten sich anders als technische Brühen, in denen vielleicht bei der Herstellung (z. B. durch Reduktion von Bichromat mit organischen Substanzen) maskierende Stoffe entstanden sind. Ebenso wirkt die Gegenwart anderer Neutralsalze (z. B. Sulfate), sowie der Umstand, ob man die A. Z. unmittelbar nach der Verdünnung (auf 1 g/l Cr) oder nach dem Altern der verdünnten Lösung bestimmt, sowie viele andere, scheinbar nebensächliche Arbeitsbedingungen auf das Ergebnis der A. Z.-Bestimmung ein. Bei reinen Chromchloridlösungen mäßiger Basizität und geringer Verolung ist der Kochsalzeinfluß auf die A. Z. jedenfalls gering.

Was die Chromaufnahme durch die Haut betrifft, so wirkt Kochsalz auf 48% basische verdünnte Chromchloridlösungen (3,4 g Cr/l) stark Aufnahmeerhöhend. Mit zunehmender Konzentration der Chrombrühe nimmt diese Wirkung ab; sie verschwindet bei 34 g Cr/l und kehrt sich bei 68 g Cr/l in das Gegenteil (Verminderung der Chromaufnahme) um<sup>2)</sup>. Eine Verminderung der Chromaufnahme erfolgt auch beim Altern hochbasischer Chromchloridlösungen; in diesem Falle handelt es sich um Teilchenvergrößerung (Verolung) und dadurch bedingte Diffusionshemmung<sup>3)</sup>. Bei hochbasischen Chromchloridbrühen wirkt Kochsalzzusatz ebenfalls teilchenvergrößernd (unter Umständen auch ausflockend), und dadurch erklärt sich in diesen Fällen die gerbbremmende Wirkung der Kochsalzzusätze.

<sup>1)</sup> J.A.L.C.A. **12**, 445. (1917.)

<sup>2)</sup> K. H. Gustavson, Ind. Eng. Chem. **19**, 1015 (1927); Coll. 1927, 605.

<sup>3)</sup> K. H. Gustavson l. c.

K. H. Gustavson<sup>1)</sup> kommt auf Grund zahlreicher Beobachtungen zu folgenden praktischen Schlußfolgerungen: Durch Zusatz von Kochsalz zu Chromchloridbrühen erhält man ebenso volles Chromleder wie mit Chromsulfatbrühen. Man beginnt mit geringem, zur Schwellungsverhinderung ausreichendem Kochsalzzusatz und steigert diesen bis zur Erreichung einer m/r NaCl-Lösung. Die Ausgerbung wird, wie üblich, durch Alkalizusatz beschleunigt.

#### Einfluß von Natriumsulfat auf Chromchloridbrühen.

Dieser Einfluß ist viel stärker und ganz anderer Art als der von Kochsalzzusätzen. Der  $p_H$ -Wert von Chromchloridbrühen wird durch Natriumsulfat erniedrigt (Erklärung s. S. 372). Die Ausflockungszahl wird ebenfalls erniedrigt, weil Chromsulfate entstehen, die bei gleichem Basizitätsgrad leichter ausflockbar sind als Chromchloride. Bei Basizitäten über 60% wirkt Natriumsulfatzusatz direkt fällend auf Chromchloridbrühen.

Zum Unterschiede von Kochsalzzusätzen bewirken Natriumsulfatzusätze eine deutliche Veränderung des Chromkomplexes. Denn der Sulfatoest hat starke Neigung, in den Komplex einzutreten. Man muß also bei der Wirkung von Natriumsulfatzusätzen stets auch die geänderte Zusammensetzung des Chromkomplexes berücksichtigen. Da man umgekehrt nicht berechtigt ist, bei Zusatz von Kochsalz zu basischen Chromsulfatbrühen ein Eindringen von Cl in den Chromkomplex anzunehmen, so kommt man zu dem Schluß, daß Chromchloridbrühen durch Natriumsulfatzusatz die gerberischen Eigenschaften von Chromsulfatbrühen annehmen, daß aber Chromsulfatbrühen durch Kochsalzzusatz nicht die gerberischen Eigenschaften von Chromchloridbrühen erhalten.

Da ferner Chromchloridbrühen kleinteiliger und weniger adstringent sind als Chromsulfatbrühen gleichen Chromgehalts und gleichen Basizitäts- und Verolungsgrades, so ergibt sich die Möglichkeit der allmählichen Adstringenzerhöhung von Chromchloridbrühen durch portionenweisen Zusatz von Natriumsulfat. Eine solche, von K. H. Gustavson<sup>2)</sup> vorgeschlagene Gerbweise entspricht auch dem Grundsatz, mit Chrombrühen hoher A. Z. anzugerben und mit Chrombrühen niedriger A. Z. auszugerben. Die Basizität der Chromchloridlösung und das Maß der Natriumsulfatzusätze müssen einander angepaßt werden, damit nicht Ausflockung basischer Chromsulfate stattfindet.

Statt Natriumsulfat empfiehlt K. H. Gustavson<sup>3)</sup> — besonders bei stark basischen Chromchloridbrühen, die durch Natriumsulfat ausgeflockt würden — Aluminiumsulfat als Zusatz. Hierdurch sollen die Gerbung beschleunigt, der Chromgehalt des Leders erhöht und die Eigenschaften des Leders verbessert werden.

#### Einfluß von Kochsalz auf Chromsulfatbrühen.

Kochsalz erhöht die Azidität und beeinflusst — in geringem Maße — die Ausflockungszahl von basischen Chromsulfatbrühen. Der letztere Einfluß hängt, wie bereits bei den Chromchloridbrühen erwähnt, von der Vorgeschichte, der Anwesenheit sonstiger Begleitstoffe und wahrscheinlich besonders von dem Verolungsgrade der Brühe ab. Eine Veränderung des Sulfatochromkomplexes —

<sup>1)</sup> K. H. Gustavson, Ind. Eng. Chem. **19**, 1015 (1927); Coll. 1927, 605.

<sup>2)</sup> J.A.L.C.A. **18**, 568 (1923); Coll. 1924, 111.

<sup>3)</sup> J.A.L.C.A. **18**, 577 (1923); Coll. 1924, 114.

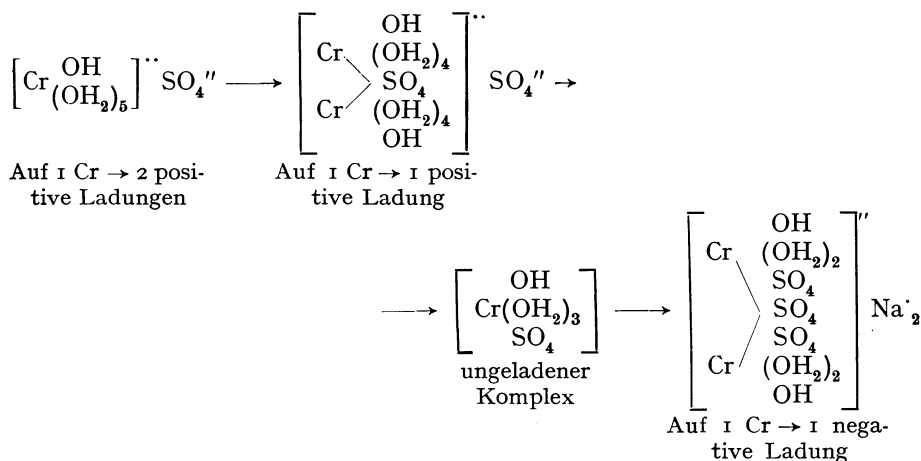
etwa durch Eintreten von Cl in den Chromkomplex — wurde zwar angenommen, ist aber nicht bewiesen und a priori sehr unwahrscheinlich, da Chlor in Hydroxochromkomplexen keine Haftbeständigkeit besitzt. Man kann Cl im Chromkomplex durch  $\text{SO}_4$  verdrängen, aber nicht umgekehrt.

Der Kochsalzzusatz zu basischen Chromsulfatbrühen hat in erster Linie den Zweck, die Schwellung durch vorhandene freie Säure zu verhindern (Pickelwirkung). Die Gesamtwirkung des Kochsalzzusatzes äußert sich ferner in einer etwas erhöhten Säureaufnahme, in einer etwas verzögerten und auch etwas verringerten Chromaufnahme und in der Gewinnung eines geschmeidigen, zartnarbigen, hellen Leders<sup>1)</sup>. Übermäßiger Kochsalzzusatz verursacht aber ein flaches, unansehnliches Leder, und es gehört zu den wichtigsten Aufgaben des praktischen Chromgerbers, den Kochsalzgehalt der Brühen so zu bemessen, daß die günstigste Gesamtwirkung erzielt wird. Die hierzu erforderliche Kochsalzmenge hängt von dem Chromgehalt, der Basizität und der sonstigen Zusammensetzung der Chrombrühe ab. Hierüber, sowie besonders über den Kochsalzeinfluß auf Chromsulfatbrühen verschiedenen Basizitäts- und Verolungsgrades, fehlen noch planmäßig aufklärende Versuche.

#### Einfluß von Natriumsulfat auf Chromsulfatbrühen.

Natriumsulfat erniedrigt die Azidität der Chrombrühe und verursacht deshalb eine Verringerung der Säureaufnahme durch die Haut. Die Ausflockungszahl wird — nach den Angaben von J. A. Wilson und Kern<sup>2)</sup> — durch Natriumsulfat stärker erhöht als durch Kochsalz. Auch hier werden abweichende Beobachtungen durch die Verschiedenheit der zur Untersuchung gewählten Chromsulfatbrühe zu erklären sein.

Natriumsulfatzusatz verändert — zum Unterschied von Kochsalzzusatz — die Zusammensetzung des Chromkomplexes. Es treten Sulfatoreste in den Komplex, und dieser Vorgang führt anfangs zu einer Verringerung der positiven Ladung des kationischen Chromkomplexes, dann zu ungeladenen und schließlich zu anionischen Chromkomplexen, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich ist:



<sup>1)</sup> D. Burton, J.S.L.T.C. 1921—1923; Ref. Coll. 1923, 102—111.

<sup>2)</sup> J.A.L.L.A. 12, 445 (1917).

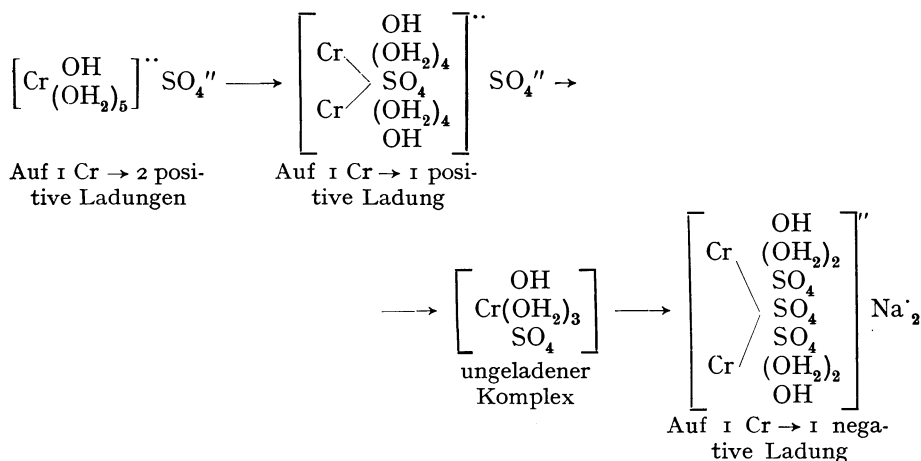
etwa durch Eintreten von Cl in den Chromkomplex — wurde zwar angenommen, ist aber nicht bewiesen und a priori sehr unwahrscheinlich, da Chlor in Hydroxochromkomplexen keine Haftbeständigkeit besitzt. Man kann Cl im Chromkomplex durch  $\text{SO}_4$  verdrängen, aber nicht umgekehrt.

Der Kochsalzzusatz zu basischen Chromsulfatbrühen hat in erster Linie den Zweck, die Schwellung durch vorhandene freie Säure zu verhindern (Pickelwirkung). Die Gesamtwirkung des Kochsalzzusatzes äußert sich ferner in einer etwas erhöhten Säureaufnahme, in einer etwas verzögerten und auch etwas verringerten Chromaufnahme und in der Gewinnung eines geschmeidigen, zartnarbigen, hellen Leders<sup>1)</sup>. Übermäßiger Kochsalzzusatz verursacht aber ein flaches, unansehnliches Leder, und es gehört zu den wichtigsten Aufgaben des praktischen Chromgerbers, den Kochsalzgehalt der Brühen so zu bemessen, daß die günstigste Gesamtwirkung erzielt wird. Die hierzu erforderliche Kochsalzmenge hängt von dem Chromgehalt, der Basizität und der sonstigen Zusammensetzung der Chrombrühe ab. Hierüber, sowie besonders über den Kochsalzeinfluß auf Chromsulfatbrühen verschiedenen Basizitäts- und Verolungsgrades, fehlen noch planmäßig aufklärende Versuche.

#### Einfluß von Natriumsulfat auf Chromsulfatbrühen.

Natriumsulfat erniedrigt die Azidität der Chrombrühe und verursacht deshalb eine Verringerung der Säureaufnahme durch die Haut. Die Ausflockungszahl wird — nach den Angaben von J. A. Wilson und Kern<sup>2)</sup> — durch Natriumsulfat stärker erhöht als durch Kochsalz. Auch hier werden abweichende Beobachtungen durch die Verschiedenheit der zur Untersuchung gewählten Chromsulfatbrühe zu erklären sein.

Natriumsulfatzusatz verändert — zum Unterschied von Kochsalzzusatz — die Zusammensetzung des Chromkomplexes. Es treten Sulfatoreste in den Komplex, und dieser Vorgang führt anfangs zu einer Verringerung der positiven Ladung des kationischen Chromkomplexes, dann zu ungeladenen und schließlich zu anionischen Chromkomplexen, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich ist:



<sup>1)</sup> D. Burton, J.S.L.T.C. 1921—1923; Ref. Coll. 1923, 102—111.

<sup>2)</sup> J.A.L.L.A. 12, 445 (1917).

Eine kombinierte Chromaluminiumgerbung erzielt man auch bei Verwendung eines Gerbsalzes, das — nach einem Patentbeispiel<sup>1)</sup> — durch Lösen von 400 T Chromhydroxyd und 380 T Aluminiumsulfat in 1500 T Wasser und 950 T Schwefelsäure ( $s = 1,230$ ) bereitet wird.

Neben der Neutralsalzwirkung auf die Chrombrühe kommt auch die Neutralsalzwirkung auf die Haut für den Gerbeeffekt, d. h. für die Eigenschaften des fertigen Leders in Betracht. Hier kann es sich um eine Wirkung vor der Gerbung und während der Gerbung handeln. Die Neutralsalzwirkung vor der Gerbung, die sich in Schwellung und Peptisierung äußert, wurde in einem früheren Abschnitte besprochen; an dieser Stelle sollen noch einige ergänzende Mitteilungen dazu gemacht werden.

A. W. Thomas und S. B. Foster<sup>2)</sup> fanden, daß Chloride eine stärker abbauende Wirkung auf Hautpulver ausüben als Sulfate. In Abb. 92 sind die nach längerer Einwirkung verschiedener Salzlösungen in Lösung gegangenen Anteile angegeben. Daß es sich hierbei nicht um „katalytische Beeinflussung der Hydrolyse“ handelt, geht aus den Befunden von E. Stiasny und W. Ackermann<sup>3)</sup> hervor, wonach quellende und peptisierende Neutralsalze einen Abbau verursachen, der keine relative Vermehrung des formoltitrierbaren Stickstoffs aufweist.

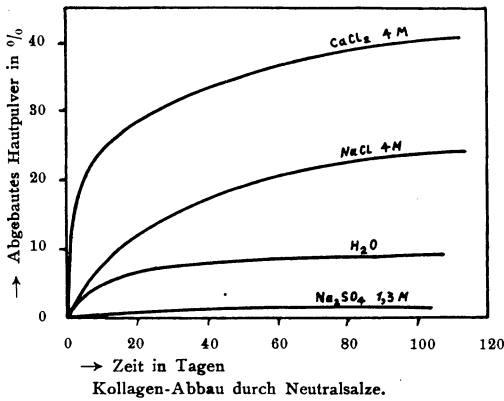


Abb. 92.

McLaughlin und Mitarbeiter<sup>4)</sup> fanden, daß ungesalzene Häute eine intensivere Wasserwerkstattbehandlung (einschließlich Beizen) erfordern

als naßgesalzene Häute. Wird aber der Weiche Kochsalz reichlich zugefügt, so verhalten sich getrocknete Häute genau so wie gesalzene. Zwei Versuche mit getrockneten Ziegenfellen (im Fabriksmaßstab) beweisen den Einfluß der Kochsalzbehandlung. Bei dem ersten Versuch wurde die eine Hälfte der Partie mit Wasser, die andere mit 10% Kochsalz geweicht; die weitere Behandlung war die gleiche. Die wassergeweichten Felle gaben normales, die anderen stark überbeiztes Leder. Bei dem zweiten Versuch wurden die mit Kochsalz geweichten Felle nur so lange geäschert und gebeizt, wie es für nötig befunden wurde; dabei ergab sich eine 30%ige Ersparnis an Äscherzeit und eine 33%ige Ersparnis an Beizzeit, bei besserem Ausfall der Leder.

Mit wachsender Temperatur nimmt auch die peptisierende Neutralsalzwirkung zu; eine gesättigte MgCl<sub>2</sub>-Lösung bringt in 6monatiger Einwirkung

<sup>1)</sup> I. G.-Farbenindustrie A.-G. D.R.P. 450980; Coll. 1927, 582.

<sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. **17**, 1162 (1925).

<sup>3)</sup> Coll. 1923, 33.

<sup>4)</sup> G. D. McLaughlin, J. H. Highberger, F. Flaherty und E. K. Moore, J.A.L.C.A. **24**, 339 (1929); Coll. 1929, 617.

bei 37° C 80% des ursprünglich vorhandenen Kollagens in Lösung<sup>4</sup>). Natriumsulfat- und Magnesiumsulfatlösungen, deren peptisierende Wirkung geringer ist als die des Wassers, werden in ihrer konservierenden Wirkung durch Erwärmen noch gesteigert. Konzentrationserhöhung wirkt bei den peptisierenden Salzen steigernd, bei den konservierenden Salzen noch weiter hemmend auf die peptisierende Wirkung<sup>4</sup>).

Gemische von Neutralsalzen wirken nicht additiv, sondern manchmal antagonistisch. So wird die peptisierende Wirkung gesättigter Kochsalzlösungen durch Calciumchloridzusatz nicht erhöht, sondern vermindert. Natriumsulfatzusätze zum Kochsalz hemmen die peptisierende Wirkung des letzteren sehr stark. Bei 20—25° C erweist sich das Verhältnis von 1 Mol Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 4—5 Molen NaCl als ebenso konservierend wirksam wie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allein<sup>1</sup>).

Wichtige Versuche über Neutralsalzwirkung wurden auch von K. H. Gustavson<sup>2</sup>) angestellt, der das Überwiegen der peptisierenden Wirkung von Chloriden gegenüber Sulfaten und die besonders starke Wirkung von Rhodanat und Calciumchlorid neuerdings bestätigen konnte (s. Tabelle 124).

Tabelle 124.

Lösende Wirkung von Neutralsalzen auf Hautsubstanz (14 tägige Behandlung).

Art der Salzlösung	Hautsubstanzverlust in %
m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,8
m Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2
m MgSO <sub>4</sub>	1,6
m/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,8
H <sub>2</sub> O	4,9
m KCl	7,0
m NaCl	7,8
m MgCl <sub>2</sub>	9,3
m KBr	14,4
m KJ	16,8
m BaCl <sub>2</sub>	14,8
m SrCl <sub>2</sub>	21,1
m KCNS	24,2
m CaCl <sub>2</sub>	31,9

Gustavson zeigte ferner, daß solche Neutralsalzvorbereitung verschiedenen Einfluß auf die nachfolgende Chromgerbung ausübt, je nach der Art der bei der Gerbung verwendeten Chrombrühe (vgl. Tabelle 125). Es besteht kein Einfluß bei Verwendung mittelbasischer, kationischer Chrombrühen (A und E); es besteht deutlicher Einfluß bei Chrombrühen mit kationischen und anionischen Chromkomplexen (B); es besteht starker Einfluß bei Chrombrühen mit ausschließlich anionischen Chromkomplexen (C) und starker Einfluß bei ausgesprochen kolloiden Brühen mit anionischen Chromkomplexen (D).

<sup>1</sup>) A. W. Thomas und M. W. Kelly, Ind. Eng. Chem. **19**, 477 (1927); Coll. 1927, 459.

<sup>2</sup>) Coll. 1927, 466.

Tabelle 125.

	g Chromoxyd, verbunden mit 100 g Kollagen				
	A	B	C	D	E
m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,4	15,1	16,8	2,4	20,0
H <sub>2</sub> O	11,6	18,0	20,8	2,6	20,4
m NaCl	11,5	18,2	21,3	—	20,3
m KCl	11,6	18,4	21,5	—	—
m KBr	11,5	19,5	23,7	—	20,3
m KJ	11,2	21,3	26,0	3,7	20,2
m KCNS	11,3	23,6	31,3	—	20,1
m SrCl <sub>2</sub>	11,5	20,8	26,3	—	20,3
m BaCl <sub>2</sub>	11,4	21,1	28,4	—	20,2
m CaCl <sub>2</sub>	11,2	22,5	30,6	3,5	20,0

A = 37 % basische Chrombrühe; 14 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l; rein kathodische Wanderung. 3 g Hautpulver + 200 ccm Brühe.

B = 54 % basische Chrombrühe; 11,8 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l; hergestellt durch Zusatz von NaHCO<sub>3</sub> zur Brühe A. Kathodische und anodische Wanderung; 2 g Hautpulver + 200 ccm Brühe.

C = Sulfitchrombrühe; hergestellt durch Zusatz von 3 Mol Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zu 1 Mol Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einer kationischen Chrombrühe; rein anodische Wanderung; 3 g Hautpulver + 200 ccm Chrombrühe.

D = 66 % basische, stark viskose Chrombrühe; hergestellt durch Zusatz von NaHCO<sub>3</sub> zu einer 37 %igen basischen Stammlösung; rein anodische Wanderung; 2 g Hautpulver + 200 ccm Chrombrühe.

E = Brühe B nach 4 Wochen langem Altern; keine anodische Wanderung; 2 g Hautpulver + 200 ccm Brühe.

Gustavson erklärt diese, durch mehrfache Versuchsreihen bestätigten Befunde durch die im 1. Abschnitte vertretene Annahme, daß quellende Neutralsalze peptisierend aber nicht hydrolysierend wirken und deshalb nur Nebenvalenzen aber nicht Hauptvalenzen beanspruchen. Wenn also durch Neutralsalzvorbereitung eine darauffolgende Einwirkung von gerbenden oder sonstigen Stoffen nicht beeinflußt wird, so handelt es sich bei dieser Einwirkung nur um Hauptvalenzabsättigungen. Wenn aber eine Beeinflussung stattfindet, so muß es sich um Nebenvalenzreaktionen handeln, denn nur die Nebenvalenzverhältnisse werden durch die Neutralsalzbehandlung geändert. Gustavson kommt demnach zu der Schlußfolgerung, daß kationische Chrombrühen hauptvalentig reagieren, daß sich aber anionische Chromkomplexe und kolloide Chromkomplexaggregate durch Nebenvalenzen mit der Haut verbinden.

In diesem Zusammenhang sind auch Versuche interessant, die den Einfluß des Äscherns auf die Chromaufnahme zum Gegenstande haben<sup>1)</sup>. Aus diesen geht hervor, daß zunehmende Äscherdauer eine wachsende Chromaufnahme sowohl aus kationischen wie anionischen Chrombrühen verursacht (s. Tabelle 126). Durch das Äschern wird also ein hauptvalentiger Eingriff auf die Haut ausgeübt (hydrolytische Vorgänge unter Neubildung neuer aktiver Gruppen), und gleichzeitig werden begreiflicherweise auch die Nebenvalenzverhältnisse geändert. Beizen wirkt ebenso wie Äschern erhöhend auf die Chromaufnahme.

<sup>1)</sup> K. H. Gustavson und P. J. Widén, Coll. 1926, 562.



Tabelle 126.

Art der Vorbehandlung	g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , verbunden mit 100 g Kollagen	
	A	B
ungeäschert	12,2	4,7
2 Tage geäschert	12,7	5,1
7 Tage geäschert	13,3	5,3
5 Tage geäschert und gebeizt	13,9	5,6
14 Tage geäschert	14,6	5,8

A = 37 % basische Chromsulfatbrühe; 25 g/l Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1 Jahr alt; kathodische Wanderung.

B = Hydroxo-Oxalato-Chrombrühe; 10 g/l Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; anodische Wanderung.

Die in Tabelle 123 mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigten den Einfluß der Vorbehandlung mit Neutralsalzen auf die Chromaufnahme. Die Wirkung von Kochsalzzusätzen auf die Chrombrühen geht aus Abb. 93 hervor, in der die Chromaufnahmen verzeichnet sind, die bei der Einwirkung einer 48 % basischen Chromchloridlösung verschiedener Konzentration und verschiedenen Kochsalzgehaltes beobachtet wurden<sup>1)</sup>.

Man sieht aus den Kurven der Abb. 93 wie sehr der Kochsalzeinfluß vom Chromgehalt der Brühe abhängt und wie der Konzentrationseinfluß mit zunehmendem Kochsalzgehalt abnimmt.

E. Stiasny und E. Heinrichs<sup>2)</sup> konnten die Beobachtungen Gustavsons bestätigen, insofern auch sie keinen Neutralsalzeinfluß auf die Chromaufnahme aus Chrombrühen mit kationischen Chromkomplexen fanden. Bei der Gerbung mit anionischen Chromkomplexen (aus CrOHSO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) wurde ein Neutralsalzeinfluß im Sinne der Gustavson'schen Beobachtungen, aber in geringerem Maße und nur bei ungebeizten Blößenstücken gefunden. Größer als der Neutralsalzeinfluß war der Einfluß der Äscherungsart.

Bei Versuchen, verschiedene Neutralsalze hintereinander auf die Blöße einwirken zu lassen (z. B. erst NaCl, dann Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. NaCNS, oder erst NaCNS, dann NaCl bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw.) trat die Wirkung des zuerst verwendeten Neutralsalzes deutlich in Erscheinung.

Auch auf die Verleimung des Hautkollagens hat — wie E. Heinrichs (l. c.) zeigte — eine vorhergegangene Neutralsalzbehandlung deutlichen Einfluß. Die

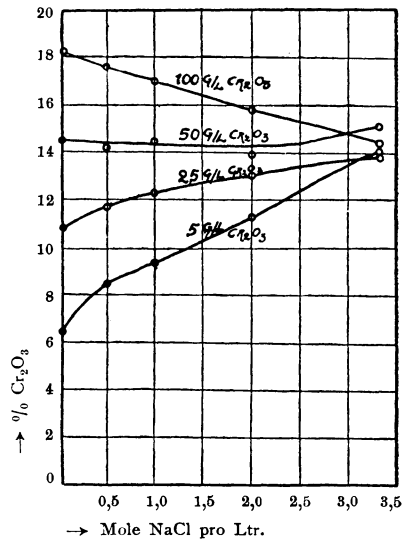


Abb. 93.

<sup>1)</sup> K. H. Gustavson, Ind. Eng. Chem. **19**, 1015 (1927) und Coll. 1927; 608.

<sup>2)</sup> E. Heinrichs, Dissertation (Darmstadt 1930); siehe auch V.A.G.D.A.-Jahresbericht 1927/29, 4.

mit molaren Lösungen verschiedener Neutralsalze vorbehandelten Blößen wurden einem 32-tägigen „Sudreifäsker“ ausgesetzt<sup>1)</sup>, dann auf  $p_H = 6,5 - 7$  gebracht und versotten. Die ungebeizten Blößenstücke zeigten bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem „Versieden“ bei  $65^\circ \text{C}$  einen unverleimten Rückstand, der bei den mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vorbehandelten Blößenstücken am größten war und bei den mit Rhodanat vorbehandelten Blößenstücken fast völlig verschwand. (Die gebeizten Blößenstücke verleimten sämtlich ohne Rückstand.) Vorbehandlung mit  $\text{NaCNS}$  und  $\text{NaCl}$  beförderten also die Sudreife, während Vorbehandlung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hemmend wirkte.

Auch die Ermittlung der bei der Neutralsalzeinwirkung in Lösung gehenden Kollagenmengen zeigte deutlich die erwartete Zunahme in der Reihenfolge  $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{O} < \text{NaCl} < \text{NaCNS}$ .

Über den Einfluß der Temperatur der Chrombrühe auf die Chromgerbung liegen nur wenige Arbeiten vor. Es ist zu erwarten, daß mit höherer Temperatur die Hydrolyse und die Verolung zunehmen, so daß man Brühen erhält, die größere Mengen freier Säure neben höher basischen, stärker verolten und höhermolekularen Chromkomplexen enthalten. Durch Temperaturerhöhung sollte also die Adstringenz der Brühe erhöht werden. Es läßt sich weiter daraus folgern, daß es zweckmäßig sein wird, mit kalten Brühen anzugerben und mit warmen Brühen auszugerben. Eine Bestätigung dieser Voraussage brachte die Arbeit von C. Otin und G. Alexa<sup>2)</sup>, welche zeigten, daß mit zunehmender Temperatur der Chrombrühe der Chromgehalt des Leders und der Basizitätsgrad des im Leder vorhandenen Chromkomplexes wachsen. Es wird vorgeschlagen, die Gerbung bei  $22-25^\circ \text{C}$  zu beginnen und bei  $42^\circ \text{C}$  zu beenden. Ein weiterer Einfluß der Temperatur betrifft diejenigen Brühen, die mit Soda basisch gemacht wurden<sup>3)</sup>. Solche Brühen enthalten Karbonatochromkomplexe, deren Beständigkeit mit wachsender Temperatur abnimmt, wie S. 426 ausgeführt wurde. Der durch Erwärmen verursachte Austausch von Karbonatgruppen durch Hydroxogruppen bedeutet aber eine Erhöhung der Basizität und folglich eine Erhöhung der Adstringenz. Es sind also mehrere Faktoren, die zusammenwirken, um Adstringenz-erhöhung durch Erwärmen der Brühen hervorzurufen.

#### Über die Chromverteilung in den einzelnen Schichten des Chromleders.

R. Faraday Innes<sup>4)</sup> hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß es zur Beurteilung eines Chromleders nicht genügt, den Chromgehalt des ganzen Leders zu bestimmen, sondern daß es auch wichtig ist, die Verteilung des Chroms in den einzelnen Lederschichten zu erfahren. Besonders das Verhältnis des Chromgehalts von Narbenschichte und Mittelschichte des Leders muß den Chromgerber

<sup>1)</sup> Ohne diese Nachäscherung konnten auch die gebeizten Stücke nicht in Lösung gebracht werden, selbst wenn man sie — in dem fast neutralen Medium — längere Zeit kochte. Wohl aber läßt sich durch das Beizen die Dauer der notwendigen Nachäscherung stark verkürzen (bei obigen Versuchen von 32 auf 5 Tage).

<sup>2)</sup> J.I.S.L.T.C. **14**, 450 (1930).

<sup>3)</sup> C. Otin und G. Alexa, l. c.

<sup>4)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 579, (1914); Coll. 1914, 699.

interessieren, denn das Übergerben des Narbens gehört zu denjenigen Fehlern, deren Vermeidung mit besonderer Sorgfalt anzustreben ist. Beim Vergleich verschiedener Gerbmethoden wird man deshalb auch der Chromverteilung Aufmerksamkeit schenken müssen, und man wird unter sonst vergleichbaren Verhältnissen derjenigen Methode den Vorzug geben, welche zu der geringsten Chromdifferenz (im Sinne einer Narbenübergerbung) führt. Die Zweibadchromgerbung scheint neben anderen Eigentümlichkeiten (siehe S. 485) auch den Vorzug der gleichmäßigeren Chromverteilung im Leder zu besitzen. Für die Einbadgerbung ist es wichtig, die Bedingungen der Gerbung so zu wählen, daß eine Übergerbung des Narbens im Verhältnis zur Mittelschicht möglichst vermieden wird. Es war deshalb sehr verdienstlich, daß W. Schindler und K. Klanfer<sup>1)</sup> den Einfluß der Konzentration, des Basizitätsgrades und des Alterungszustandes der Einbadbrühen, sowie des vorhergegangenen Pickels, der Gerbtemperatur und des Sodazusatzes zur Ausgerbbrühe auf die Chromverteilung in den Lederschichten studierten. Sie haben dabei gefunden, daß Basizitäten über 40 % eine relative Steigerung des Chromgehalts des Narbens bewirken, daß der Einfluß der Alterung sich bei 45 % basischen Brühen in einer Verminderung des relativen Chromgehalts des Narbens äußert (frische Brühen verursachen ein Überwiegen des Chromgehalts im Narben, während alte Brühen dies nicht tun), daß mit abnehmender Ausflockungszahl die Gefahr der Narbenübergerbung wächst, daß Änderungen der Pickelzusammensetzung starke Änderungen in der Chromverteilung hervorrufen können und daß zunehmende Gerbtemperaturen ebenfalls den Chromgehalt des Narbens rascher steigert als den Chromgehalt der Mittelschicht. Besonders stark ist der Einfluß von Sodazusätzen zur Ausgerbbrühe auf die Chromverteilung; es wird nämlich fast nur der Chromgehalt des Narbens dadurch erhöht.

#### Einfluß maskierender Zusätze auf Einbadchrombrühen.

Die bisher besprochenen Einbadchromverfahren verwendeten ausschließlich oder in überwiegendem Maße basische Chromsulfat- oder basische Chromchloridbrühen. Es lassen sich aber gute Gründe für die Verwendung oder Mitverwendung anderer basischer Chromsalze anführen. Schon bei der Besprechung der einzelnen Chromsalze wurde darauf hingewiesen, daß manche Chromverbindungen organischer Säuren, wie z. B. einige Formiato- und Oxalatochromsalze durch geringere Adstringenz ausgezeichnet sind und sich daher besonders zum zarten Angerben des Narbens eignen, während andere Chromverbindungen, wie z. B. die Hydroxosulfitochromsalze besonders chromreiches Leder zu gewinnen gestatten. Solche Brühen von besonderer Art der Gerbwirkung lassen sich in einfacher Weise darstellen, wenn man zu einer Chromsulfat- oder Chromchloridlösung gewünschter Basizität ein Alkalisalz jener Säuren zugibt, die besondere Neigung zur Komplexbildung mit dem Chrom besitzen. Indem man also Natriumformiat oder Natriumoxalat oder Natriumsulfit oder Gemische dieser und ähnlich wirkender Salze zu einer Chromsulfat- oder Chromchloridlösung zusetzt, erhält man Gerbbrühen, deren gerberische Eigenart verändert ist und bei denen die Zusammensetzung und die Menge der zugesetzten Salze maßgebend sind für die Art und den Grad der bewirkten Veränderung.

<sup>1)</sup> Coll. 1929, 121.

Es handelt sich hier in erster Linie um sogenannte maskierende Zusätze, d. h. um Stoffe, die bei Zusatz genügender Mengen die Gerbwirkung aufheben, bei Zusatz mäßiger Mengen aber eine Milderung der Gerbwirkung verursachen. Diese Maskierung äußert sich auch in einem Unempfindlichwerden gegen Zusätze von Natronlauge, Ammoniak, Soda und anderen Chromfällungsmitteln; sie wird in manchen Fällen auch von einer Änderung der Wanderungsrichtung des Chromkomplexes im elektrischen Felde begleitet, so zwar, daß ursprünglich kathodisch wandernde Chromkomplexe nach dem maskierenden Zusatz anodisch wandern.

Maskierende Salze bilden sich in vielen Fällen bei der Herstellung von Einbadbrühen, wenn diese durch Reduktion von Bichromat mit organischen Stoffen bereitet werden, sofern diese organischen Stoffe bei der Oxydation — neben  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  — auch Zwischenoxydationsprodukte geeigneter Art bilden. Bei der Besprechung der Glukosebrühe wurden derartige Verhältnisse ausführlicher erörtert. Es wurde auch an anderer Stelle bereits darauf hingewiesen, daß eine Dosierung des Maskierungsmittels durch Zusatz des maskierenden Stoffes zu einer Chrombrühe gleichmäßigere Ergebnisse im Maskierungsgrade erwarten läßt, als die dem Zufalle oder unkontrollierbaren Bedingungen überlassene Bildung bei Reduktionsvorgängen.

Bei der Herstellung maskierter Chrombrühen handelt es sich um die Wahl des Basizitätsgrades der zu maskierenden Brühe, ferner um das Mengenverhältnis von Chrom zum maskierenden Stoff und in vielen Fällen um die Reaktionsbedingungen bei der Einwirkung dieses Stoffes auf die vorhandenen Chromsalze. Man erreicht deutliche Maskierung schon beim Zumischen der betreffenden Salzlösung in der Kälte, man steigert aber in den meisten Fällen die Wirkung noch durch Erhitzen.

Über die Wirkung einiger maskierender Zusätze geben die folgenden Zusammenstellungen (siehe Tabelle 127 und Tabelle 128) Aufschluß, in denen die Bildung von Sulfito- und Oxalatokomplexen für die Maskierung verantwortlich ist<sup>1)</sup>.

Tabelle 127.

## Maskierung durch Natriumsulfit.

Eine Hexaquochromsulfatlösung wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht, nach dem Abkühlen mit Soda 33 % basisch gemacht und mit den angegebenen Natriumsulfitmengen versetzt. Die Lösungen enthielten 2,5 g/l Cr.

Mole $\text{Na}_2\text{SO}_3$ pro 1 Cr	Maskierung gegen Ammoniak		Aus- flockungs- zahl ccm n/10 NaOH	Wanderungs- richtung
	5 ccm + 3 ccm n/10 $\text{NH}_3$	5 ccm + 10 ccm n/10 $\text{NH}_3$		
0	Sofortige Fällung	Sofortige Fällung	2,60	kathodisch
0,25	„ „	„ „	2,00	„
0,5	„ „	„ „	1,15	kath. u. anodisch (langsam)
1	nach 1 Stunde Trübung	„ „	2,30	anodisch
1,5	nach 24 Stunden klar	nach 2 Stunden Fällung	$\infty$	„
3	„ 24 „ „	„ 24 „ Trübung	$\infty$	„
10	„ 24 „ „	„ 24 „ klar	$\infty$	„

<sup>1)</sup> E. Stiasny und L. Szegö, Coll. 1926, 41.

Geringe Sulfitzusätze erhöhen die Basizität und die Adstringenz; größere Sulfitzusätze ( $> 0,5$  Mol Sulfit pro 1 Cr) wirken maskierend und verursachen die Bildung anionischer Chromkomplexe, denen ein überraschend starkes Gerbvermögen zukommt; erst bei hohen Sulfitzusätzen ( $> 1,5$  Mol Sulfit pro 1 Cr) nimmt das Gerbvermögen ab.

Tabelle 128.

## Maskierung durch Natriumoxalat.

Eine Hexaquo-chromsulfatlösung wurde mit der angegebenen Menge Natriumoxalat  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht, abgekühlt und mit 0,5 Mol Soda pro 1 Cr versetzt; die Lösungen enthalten 2,5 g/l Cr.

Mole $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pro 1 Cr	Maskierung gegen Ammoniak		Aus- flockungs- zahl ccm n/10 NaOH	Wanderungs- richtung
	5 ccm + 3 ccm n/10 $\text{NH}_3$	5 ccm + 10 ccm n/10 $\text{NH}_3$		
0	Sofortige Fällung	Trübung — Fällung	2,60	kathodisch
0,25	„ „	starke Trübung	1,75	„
0,5	sehr starke Trübung	Trübung	1,05	kathodisch und anodisch
1	nach 24 Stunden klar	nach 24 Stunden klar	0,9	anodisch
1,5	„ 24 „ „	„ 24 „ „	$\infty$	„
3	„ 24 „ „	„ 24 „ „	$\infty$	„

Die Gerbwirkung einer Chrombrühe wird durch maskierende Zusätze dahin geändert, daß die Angerbung verlangsamt, die Narbenbildung zarter gestaltet und die Gefahr der Narbenübergerbung beim Ausgerben mit stark basischen, adstringenten Brühen vermindert wird. Die gebeizten Blößen können ohne vorangehende Pickelung in die Angerbung mit der maskierten Chrombrühe gelangen; diese wird z. B. auf 1% Cr (vom Blößengewicht) bemessen; sie ist in 1 Stunde praktisch erschöpft. Zur Ausgerbung kann man dann eine der üblichen Chrombrühen verwenden; man wird finden, daß die Ausgerbung den bereits in der Angerbung gebildeten Narben nicht mehr stark vergrößert, daß man in kurzer Zeit Kochbeständigkeit erreicht und durch Einbringung größerer Chrommengen in das Leder eine wünschenswerte Fülle erzielen kann. Der Vergleich des Chromgehaltes im Narbenspalt und im Fleischspalt des fertigen Leders weist geringere Unterschiede auf, als bei der Einwirkung adstringenter Brühen auf gepickelte Blößen.

Die Gerbwirkung einer maskierten Chrombrühe hängt ab vom Maskierungsgrade, von der Basizität und der Herstellungsart der Brühe. Unter dem Maskierungsgrade sei hier das Verhältnis von maskierendem Stoff zum Chromgehalt der Brühe verstanden; zum Vergleich verschiedener Maskierungsstoffe ist dies zweckmäßig in Molen dieses Stoffes pro 1 Cr anzugeben. Unter Basizität ist hier jene Basizität verstanden, die man zu erwarten hätte, wenn das zugesetzte Alkali zu der unmaskierten Brühe zugesetzt würde, und wenn Soda wie eine äquivalente Natronlaugen-Menge wirken würde. Was schließlich die Herstellungsart der Brühe betrifft, so ist es nicht gleichgültig, ob man von Chromchlorid oder Chromsulfat oder von einer technischen Chrombrühe (z. B. einer Glukosebrühe oder der Lösung eines Chromextraktes des Handels) ausgeht; es ist ferner nicht gleichgültig, ob man den maskierenden Stoff zu der kalten Chrombrühe

zusetzt, oder die Reaktion der Komplexbildung in der Hitze vor sich gehen läßt (bei Sulfitzusätzen darf man nur in der Kälte arbeiten, weil sonst Fällung eintritt); und es ist ferner nicht gleichgültig, ob man den Sodazusatz vor oder nach dem Maskieren vornimmt.

Es würde zu weit führen und auch ohne zahlreiche Versuche in größerem Maßstabe nicht gerechtfertigt erscheinen, alle Möglichkeiten in ihrer Auswirkung zu besprechen. Aus etwa 50 Laboratoriumsversuchen, in denen  $\frac{1}{2}$ –2 Mole maskierenden Salzes (Oxalat, Formiat und Sulfit) pro 1 Cr und Gemische dieser Salze auf Chromsulfat verschiedener Basizität (0%, 33% und 50% basisch) kalt einwirken gelassen wurden, darf geschlossen werden, daß Oxalato- und Sulfitobrühen geschlossenen Narben und festes Leder (Stand) liefern, daß man bei Summierung dieser beiden Zusätze (je 1 Mol) unerwünscht hartes Leder erhält und daß größere Sulfitzusätze ( $> 1$  Mol) die Färbung des Leders ungünstig beeinflussen. Formiatobrühen ( $> 1$  Mol Formiat) liefern weiches Leder mit etwas breitem Narben und höherer Schrumpfungstemperatur als Oxalato- oder Sulfitobrühen. Da jeder maskierende Stoff gewisse Eigentümlichkeiten der Gerbwirkung hervorruft, so kann man durch Kombinationen die Gerbwirkung in gewünschtem Sinne (festerer oder weicherer Griff, zarterer oder gröberer Narben usw.) verändern. Bei einschlägigen Versuchen hat sich eine Angerbung mit Chromsulfatbrühen als günstig erwiesen, die mit  $\frac{1}{2}$  Mol Oxalat +  $\frac{1}{2}$  Mol Formiat, oder mit 1 Mol Formiat +  $\frac{1}{2}$  Mol Sulfit, oder mit  $\frac{1}{2}$  Mol Formiat +  $\frac{1}{4}$  Mol Sulfit maskiert waren. Die Ausgerbung erfolgte mit einer 50% basischen Glukosebrühe.

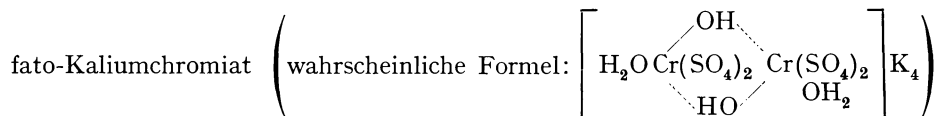
Die Endergebnisse werden natürlich auch von der Vorbehandlung der Blöße, ihrem Entkalkungs- und Beizgrade usw. abhängen. Bei Blößen, die noch mit alkalisch reagierendem Schnitt aus der Beize herauskommen ist ein schwacher Entäscherungspickel zu empfehlen; für neutrale Blößen ist er bei der Angerbung mit maskierten Chrombrühen nicht notwendig (aber auch nicht geradezu schädlich).

Eine ganz andere Art, zu maskierten Chrombrühen zu gelangen, besteht darin, daß man die auf irgendeine Weise (z. B. aus Chromalaun, Soda und Salz oder aus Bichromat, Schwefelsäure und Reduktionsmittel) bereitete Brühe eindampft bzw. auf irgendeine Weise in einen trockenen oder dickflüssigen Extrakt verwandelt. Bei dieser Behandlung wird dem Chromkomplex Wasser entzogen und es treten Säurereste an die Stelle der ausgetretenen Aquogruppen. Dies führt zu einer tiefgreifenden Veränderung in der Konstitution der gelösten Chromverbindungen. Aus einem mäßig basischen, teilweise verolten, kationischen Sulfatochromkomplex kann ein stark verolter, sulfatoestreicherer, anionischer Chromkomplex mit vollständig anderen Eigenschaften und anderer Gerbwirkung entstehen. Während die ursprüngliche Chrombrühe mit Ammoniak sofortige Chromfällung und mit Salzsäure + Bariumchlorid sofortige Sulfatfällung gibt, zeigt die Lösung des festen bzw. dickflüssigen Extraktes vollständige Maskierung gegen Ammoniak und Bariumchlorid. Diese Maskierung ist so stark, daß man mit  $n/2$   $\text{NH}_3$  längere Zeit kochen kann, ehe — unter Veränderung des Chromkomplexes — Fällung eintritt. Beim Stehenlassen der verdünnten Extraktlösung findet nach mehreren Stunden eine allmähliche Umwandlung des

Chromkomplexes (Austritt von Sulfatoesten, die durch Wasser aus dem Komplex verdrängt werden) statt, doch kann es tagelang dauern, ehe die sofortige Ammoniakfällung wieder auftritt.

Was die Maskierung der Sulfatoeste betrifft, so zeigt sich diese beim Ausbleiben der Fällung auf Zusatz von Salzsäure und Bariumchlorid. Fügt man nur Bariumchlorid (ohne Salzsäure) zu, so entsteht in vielen derartigen Chromextraktlösungen eine Fällung, die sich als das Bariumsalz einer Sulfatochromsäure erweist. Die Maskierung der Sulfatoeste verschwindet erst nach längerem Kochen mit starker Salzsäure, oder nach längerem Stehen der stark verdünnten Extraktlösung<sup>1)</sup>.

Begünstigt wird die Bildung dieser anionischen Sulfatochromkomplexe, wenn die Ausgangschromsulfatlösung einen Zusatz von Alkalisulfat erhält. Wählt man hierzu Kaliumsulfat, und dampft man z. B. eine Lösung von 1 Mol Chromalaun + 1 Mol Kaliumsulfat zur Trockene ein, so kristallisieren aus der warm bereiteten Lösung dieses Trockenrückstandes beim Erkalten Blättchen eines Chromsalzes aus, das sich nach Analyse und Verhalten als veroltes Hydroxodisulfato-Kaliumchromiat



erweist. Die Lösung dieses Salzes wandert anodisch, ist gegen  $\text{NH}_3$  und gegen  $\text{HCl} + \text{BaCl}_2$  vollständig maskiert und gibt mit  $\text{BaCl}_2$  (ohne  $\text{HCl}$ -Zusatz) eine Fällung (Bariumsalz)<sup>2)</sup>. Auch die mit Benzidinchlorhydrat entstehende Fällung zeigt bei der Analyse die dem Benzidinsalz des obigen Komplexes entsprechende Zusammensetzung.

Alle im Handel vorkommenden festen Chromextrakte zeigen die Eigenschaften anionischer, gegen  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl} + \text{BaCl}_2$  maskierter Chromkomplexe. Dies gilt auch für die reinen Chemikalien wie z. B. für das feste Chromium sulfuricum in lamellis.

## 24. Kapitel.

### Die Zweibadgerbung.

Die Zweibadgerbung, deren Einführung durch A. Schultz (siehe S. 446) den Triumphzug der Chromgerbung eröffnet hat, ist viel weniger als die Einbadgerbung Gegenstand planmäßiger Untersuchungen geworden. Auch die technische Entwicklung der Zweibadgerbung hat nicht zu nennenswerten Unterschieden von der ursprünglichen Schultz'schen Arbeitsweise geführt. Heute wird die Zweibadgerbung fast ausschließlich für Chromziegenleder und Chromschafleder (Chevreauximitationen) verwendet, weil man glaubt, die gewünschten und gewohnten Eigenschaften dieser Ledersorten nur auf diesem Wege erhalten zu können.

<sup>1)</sup> Manche dieser Chromextraktlösungen sind gegen Salzsäure-Bariumchlorid stark maskiert, gegen Ammoniak aber nur unvollkommen oder schwach maskiert.

<sup>2)</sup> E. Stiasny und E. Gergely, Coll. 1931.

Das Wesentliche der Zweibadgerbung besteht darin, daß das gerbende Chromsalz in der Blöße erzeugt und am Orte der Bildung von der Faser gebunden wird. Zu diesem Zwecke wird die Blöße zuerst mit Chromsäurelösung durchtränkt (erstes Bad) und dann die Chromsäure zu einem gerbenden basischen Chromsulfat reduziert (zweites Bad). Als Reduktionsmittel kommt fast ausschließlich Thiosulfat in Betracht.

#### Das erste Bad (Chromierbad).

Das erste Bad besteht aus Bichromat und Mineralsäure. Das Bichromat (verwendet wird  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Mol.-Gew. 294, oder  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Mol.-Gew. 298) liefert die für die spätere Reduktion nötigen Chrommengen, und die Mineralsäure dient dazu, aus dem Bichromat Chromsäure frei zu machen; ein eventueller geringer Kochsalzzusatz soll dazu beitragen, Säureschwellung zu verhindern. Das Verhältnis von Bichromat zu Säure hängt davon ab, ob und wie die Blößen gepickelt waren, ehe sie in das erste Bad gelangten. Eine säurefreie Blöße nimmt aus einer säurefreien Bichromatlösung nur wenig Chrom auf; erst durch Säurezusatz werden größere Chromaufnahmen bewirkt, denn die Chromsäure wird von der Haut viel reichlicher aufgenommen als ihre Salze.

Man sollte nun meinen, daß für ungepickelte Blößen jenes Verhältnis von Bichromat : Säure am zweckmäßigsten wäre, das durch die Gleichung  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{HX} = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{KX}$  angegeben wird. Setzt man für HX die in der Praxis vorwiegend verwendete Salzsäure, so ergeben sich auf 1 Mol (= 294 Gew.-

Teile) Bichromat 2 Mole  $= 2 \cdot 36,5 \cdot \frac{100}{30} = 243$  Gew.-Teile 30%ige Salzsäure.

Das stöchiometrische Verhältnis führt also zu 0,8 kg Salzsäure (30%ig) pro 1 kg Bichromat bzw. zu 1,2 kg Bichromat auf 1 kg Salzsäure (30%ig). Die Praxis verwendet aber zumeist 0,5 kg Salzsäure pro 1 kg Bichromat bzw. 2 kg Bichromat pro 1 kg Salzsäure. Man wendet also einen Überschuß von Bichromat an, obwohl dieser Überschuß von der Haut nicht gebunden wird und obwohl die dadurch verursachte schlechte Ausnutzung des ersten Bades eine Erhöhung der Produktionskosten bedeutet.

Man muß einen triftigen Grund suchen, wenn die Praxis zu einem von theoretischen Überlegungen abweichenden Ergebnis kommt. Man hat angenommen, daß der Überschuß von Kaliumbichromat den Zweck hat, die Dissoziation der gebildeten Bichromsäure zu hemmen, d. h. mit der Bichromsäure einen Puffer zu bilden. Dadurch sollte die Wasserstoffionenkonzentration des ersten Bades verringert werden. Diese Erklärung kann aber nicht richtig sein, denn die Bichromsäure ist eine ziemlich starke Säure, und starke Säuren geben mit ihren Salzen keine Puffer. Der Bichromatüberschuß könnte aber in Gegenwart von Chromsäure die Wirkung eines pickelnden Salzes ausüben, so daß man im ersten Bad einen Bichromsäure-Bichromatpickel erblicken könnte. Dabei würde ein Bichromatüberschuß auch eine gewisse Sicherheit bieten, daß bei etwaigem geringem Überschreiten der vorgeschriebenen Salzsäuremenge keine Schwellwirkung auftritt. (Bichromsäure schwellt nicht, aber ein Salzsäureüberschuß würde dies tun.) Lamb<sup>1)</sup> meint, daß man für eine solche Pickelwirkung nicht das

<sup>1)</sup> M. C. Lamb, Die Chromlederfabrikation, Deutsche Bearbeitung von E. Mezey (Berlin 1925), S. 79.



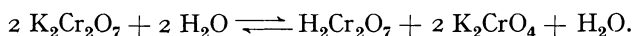
kostspielige Bichromat nötig hat, sondern daß man auch mit dem billigen Kochsalz auskommen könnte. Er schlägt also die Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen Bichromat und Säure nebst Zusatz von genügend Kochsalz (oder Glaubersalz oder Bittersalz) vor, um Säureschwellung zu vermeiden. W. Eitner<sup>1)</sup> geht noch weiter, indem er einen, über das stöchiometrisch verlangte Maß reichenden Säureüberschuß, nämlich gleiche Mengen von Bichromat und Salzsäure (30 %ig), empfiehlt. Als Vorteil der nach Lamb oder Eitner gewählten Mengenverhältnisse ist anzuführen, daß die Blöße um so mehr Chrom aus einem Bichromatsäuregemisch aufnimmt, je größer der Säureanteil dieses Gemisches ist. Dies wird durch folgende Zusammenstellung (siehe Tabelle 129) gezeigt, welche die Ergebnisse einiger einfacher Laboratoriumsversuche enthält.

Tabelle 129.

5 g Hautpulver wurden mit 50 ccm m/20-Lösungen behandelt.

Angewandte Lösung	Aufgenommen wurden (in % der angewandten Mengen)
50 ccm m/20 $K_2CrO_4$	2,26 % $K_2CrO_4$
50 ccm m/20 $K_2Cr_2O_7$	10,6 % $K_2Cr_2O_7$ { davon etwas als $H_2Cr_2O_7$ ; zurück bleibt auch $K_2CrO_4$
50 ccm m/20 $K_2Cr_2O_7$ } + 50 ccm m/10 HCl } 50 ccm m/20 $K_2Cr_2O_7$ } + 80 ccm m/10 HCl }	61,6 % $H_2Cr_2O_7$
	63,8 % $H_2Cr_2O_7$

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß die Blöße aus Monochromat keine nennenswerten Mengen aufnimmt (die Aufnahme ist nur kapillar); man sieht ferner, daß die Mehraufnahme aus Bichromat durch Chromsäure verursacht ist, die im hydrolytischen Gleichgewicht mit Bichromat steht und von der Haut bevorzugt aufgenommen wird. Beweis: die in der Restflüssigkeit nachweisbaren Monochromatmengen.



Man sieht ferner die stark gesteigerte Chromaufnahme bei Zusatz von Salzsäure zur Bichromatlösung und den, wenn auch nur geringfügigen weiteren Anstieg der Chromaufnahme bei erhöhtem Salzsäurezusatz.

Gegen den Vorschlag von Lamb, statt eines Bichromatüberschusses einen Kochsalzzusatz zu geben und gegen die Verwendung größerer Mengen von Kochsalz oder Glaubersalz im ersten Bade überhaupt spricht die Tatsache, daß diese Salze die Chromaufnahme aus dem ersten Bade wesentlich verringern und die Bildung von flachem Leder verursachen. Der Einfluß von Neutralsalzzusätzen auf die Chromaufnahme ist aus Tabelle 130 ersichtlich.

Bisher wurde nur über das Verhältnis von Bichromat zu Säure gesprochen. Was die absoluten Mengen betrifft, so hat ursprünglich August Schultz 5 % Bichromat und 2,5 % Salzsäure (30 %ig) vorgeschlagen. Diese Zahlen gelten auch heute noch in zahlreichen Betrieben; ihre Berechtigung geht aus folgender Überlegung hervor:

<sup>1)</sup> Der Gerber 1900, 295.

Tabelle 130.

Je 5 g Hautpulver (nicht chromiertes Freiburger Hautpulver) wurden mit 100 ccm einer Lösung von 10 g/l Bichromat und 5 g/l Salzsäure (35 % ig) mit und ohne Neutralsalzzusatz 2 Stunden bewegt. In 15 ccm des Filtrats wurde das nicht aufgenommene Chromat jodometrisch bestimmt.

Zu 100 ccm der Bichromat-Salzsäurelösung wurde zugesetzt	Aufgenommene Chromatmenge in % der angewandten Chromatmengen	Verringerung der Chromataufnahme (durch Neutralsalz) in %
—	54,2	—
1 g NaCl	42,8	21,1
5 g NaCl	28,7	46,9
1 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45,9	15,3
5 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	38,0	29,9

Für jedes Prozent Bichromat, das in Form von Chromsäure von der Blöße gebunden und im zweiten Bad reduziert wird, berechnet sich ein Chromgehalt des fertigen Leders von ca. 1 % Cr bzw. 1,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Erklärung: 1 % Bichromat entspricht  $\frac{104}{294} = 0,354$  g Cr in 100 g Blöße. Angenommen, daß der Wassergehalt der Blöße 70 % und der Wassergehalt des fertigen Leders 12 % beträgt, so erhält man  $0,354 \cdot \frac{88}{30} = 1,04$  % Cr im Leder.

Man muß also, um zu einem Leder von 2,5—4 % Cr (d. i. 3,7—6 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu gelangen, 2,5—4 % Bichromat (% vom Blößengewicht) im zweiten Bad zur Reduktion bringen. Hierzu ist aber, da das erste Bad nicht erschöpft wird und da auch sonstige Verluste (beim Ausrecken und durch „Bluten“) entstehen, wenigstens 4—5 % Bichromat notwendig. Dies stimmt mit der Schultzschen Formel überein.

Von M. C. Lamb<sup>1)</sup> und A. Rogers<sup>2)</sup> sind höhere Bichromatmengen vorgeschlagen worden. Eine Zusammenstellung der in den verschiedenen Vorschlägen genannten Bichromat- und Säuremengen ist in Tabelle 131 gegeben. Hierbei sind auch die Schwefelsäuremengen für jene Fälle verzeichnet, in denen man im ersten Bad statt Salzsäure Schwefelsäure anwendet.

Tabelle 131.

	Bichromat	HCl bzw. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
		(30 %)	(100 %)
Nach Schultz	5	2,5	1,1
Nach Lamb und Rogers	6	4,5	1,75
Stöchiometrische Verhältnisse	4	3,3	1,4
	5	4	1,7
	6	4,8	2
Nach Eitner	4	4	1,7

<sup>1)</sup> M. C. Lamb loc. cit.

<sup>2)</sup> A. Rogers, Practical Tanning (New York 1922), S. 163.

Als Vorteil für den Lamb'schen Vorschlag wird geltend gemacht, daß man das so bereitete erste Bad nach der Verwendung zur Angerbung für die nächste Partie benutzen kann, da in ihm das Verhältnis von Bichromat zu Säure unverändert bleibt (bei dem Schultz'schen Vorschlag reichert sich das erschöpfte Bad an Bichromat an).

Pickeln ist für die Zweibadgerbung nicht nötig. Wenn aber gepickelte Blößen vorliegen, so ist der Säurezusatz zum ersten Bade entsprechend der in den Blößen enthaltenen Mineralsäuremenge einzuschränken. Die Bichromatmenge bleibt die gleiche wie für ungepickelte Blößen. Was die Arbeitsweise mit gepickelten Blößen betrifft, so kann man entweder die Blößen im Pickel belassen und die Bichromatmenge mit der noch nötigen Säuremenge zugeben, oder man kann den gebrauchten Pickel, der zumeist nur geringe Säuremengen neben beträchtlichen Kochsalzmengen enthält, zur Hälfte weglaufen lassen und dann Bichromat und die noch fehlende Säure zusetzen, oder man kann die gepickelten Blößen am Bock abtropfen lassen, dann in eine Kochsalzlösung bringen, deren Konzentration eben ausreicht, um Schwellung zu verhüten, und zu dieser das Bichromat und die noch nötige Säure zulaufen lassen.

Von sonstigen Zusätzen zum ersten Bad findet man in der Praxis zuweilen Alaun oder Aluminiumsulfat in Gebrauch. Wenn man den Säurezusatz um denjenigen Anteil vermindert, der durch Hydrolyse des Aluminiumsalzes (nach der Gleichung  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{AlOHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) entsteht und zur Bildung von Chromsäure aus Bichromat beiträgt, so läßt sich diese Arbeitsweise rechtfertigen; denn das dabei entstehende basische Aluminiumsulfat wird gerbend mitwirken und die Bildung eines zarten Narbens erwarten lassen. Wird aber die unverminderte Säuremenge des üblichen Ansatzes gegeben, so ist eine Mitwirkung des Tonerdesalzes kaum zu erwarten. Aus dem Aluminiumgehalt des fertigen Leders wird man erkennen, ob und wie weit eine kombinierte Al-Cr-Gerbung stattgefunden hat.

Die Behandlung der Felle im ersten Bad geschieht entweder im Faß oder im Haspel. Das Faß hat den Vorteil, geringere Flüssigkeitsmengen (pro 100 kg Blöße) zu beanspruchen, so daß die Bichromat- und Säuremengen in höherer Konzentration vorliegen und besser ausgenützt werden. Will man im Haspel die gleiche Chromaufnahme erzielen, so muß man — da die Chromaufnahme mehr von der Konzentration als von der Gesamtmenge der angewandten Stoffe abhängt — größere Bichromatmengen (pro 100 kg Blöße) verwenden, was eine ungünstigere Ausnützung der Chromatbrühen bedeutet. Dieser Nachteil kann dadurch ausgeglichen werden, daß man die neue Partie mit der Restbrühe der früheren Partie behandelt, ehe man die Brühe, die dann praktisch hinreichend ausgenützt ist, weglaufen läßt. Zu den anchromierten Blößen wird sodann das neue Chromierbad zugesetzt. Das Arbeiten im Haspel hat den Vorteil der schonenderen Bewegung der im ganzen Verlauf der Operation ungegerbt bleibenden und daher empfindlichen Blößen; auch die bequemere Beobachtung der Blößen kann für den Haspel angeführt werden.

Diese Beobachtung betrifft den Schnitt einer dicken Blößenstelle, der gleichmäßig tief orangegelb aussehen soll. Es ist sehr wichtig, das erste Bad nicht abzubrechen, ehe das Maximum des aufnehmbaren Chroms auch wirklich aufgenommen ist. Je nach der Fellsorte dauert dies  $\frac{1}{4}$  Stunde bis mehrere Stunden.

Man kann sich durch wiederholte Chrombestimmungen in der Chromierflüssigkeit überzeugen, ob noch Chromabnahme stattfindet.

Nach beendigtem Chromierbad können die Felle über Nacht in der Chromierflüssigkeit im Faß verbleiben oder gleich auf den Bock gebracht werden, wo sie glatt und faltenlos übereinander geschichtet ruhen. Es wird empfohlen, die Felle 1—2 Tage in diesem Zustande zu belassen. Zu bedenken ist hierbei, daß Falten durch das zweite Bad fixiert werden, daß gepreßte Stellen nicht mehr aufgehen und daß Belichtung der Felle in diesem Zustande durchaus zu vermeiden ist. Belichtete Stellen erfahren eine Reduktion zu braunem „Chromdioxyd“ (siehe S. 403), und diese braunen Stellen lassen sich im zweiten Bad nur schwierig zu Ende reduzieren; sie sind am gegerbten Leder sichtbar (nur für schwarze Leder verwendbar) und sind auch etwas härter als die normalen Stellen. Die Lagerung auf dem Bock hat also im Dunkeln zu erfolgen, wobei das oberste Fell mit reinem Tuch bedeckt wird. Durch diese Lagerung wird wahrscheinlich eine gleichmäßigere Verteilung des Chroms in der Blöße (Eindringen in die Fibrillen) und vielleicht auch eine Verminderung des „Blutens“ beim Einbringen in das zweite Bad erzielt.

Nun werden die Felle leicht ausgereckt; dies geschieht meist auf der Tischausreckmaschine und bezweckt die Entfernung ungebundener, kapillar aufgenommener Bichromatmengen, die aus der Narbenschicht entfernt werden sollen, um eine zarte Gerbung des Narbens zu erzielen. Die gebundenen Chromsäuremengen werden durch den mäßigen Druck der leichten Ausreckarbeit nicht aus der Haut entfernt. Übermäßiger Druck ist zu vermeiden. Das Ausrecken hat noch den weiteren Zweck, für eine glatte, faltenlose Oberfläche zu sorgen und vielleicht auch eine gewisse Flächenentwicklung zu bewirken.

Ehe die ausgereckten Felle nun in das zweite Bad gelangen, bringt man sie zumeist in die sogenannte Vorreduktion. Das Vorreduktionsbad (oder Tauchbad = dipping bath) besteht aus einer Lösung von Thiosulfat (ca. 5%ig), zu welcher allmählich Säure (Salzsäure oder Schwefelsäure) zugesetzt wird. Die Lösung befindet sich in einem kleinen Geschirr, und es wird jedes einzelne Fell vom Bock weg durch dieses Bad gezogen und wieder auf einen Bock gebracht. Der während dieses Vorganges allmählich gesteigerte Säurezusatz soll im ganzen unterhalb der stöchiometrischen Mengen ( $1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2 \text{ HCl}$  oder  $1 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) bleiben. Vorsichtshalber begnügt man sich mit  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  dieser Säuremenge. Säurezusatz erfolgt stets, wenn die Geschwindigkeit der Wirkung auf die Außenschichten (orange  $\longrightarrow$  olivbraun) merklich geringer geworden ist. Wenn die vorbereitete Gesamtsäuremenge zugesetzt ist, läßt man das Bad weglaufen und setzt neue Thiosulfatlösung an.

Durch die Vorreduktion der Außenschichten soll das „Bluten“ der Felle in den ersten Stadien des Reduktionsbades verhütet werden. Unter „Bluten“ versteht man den durch Diffusion in die Außenflüssigkeit verursachten Verlust an Chrom. R. Faraday Innes<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß Blößenstücke, die nach dem ersten Bad ausgestreift und dann in aufeinanderfolgende Waschwässer gebracht werden, anfangs überwiegend Bichromat, später nur Chromsäure, letztere aber in geringen Mengen, abgeben. Im zweiten Bad werden diese Chrommengen reduziert und als gerbende Chromsalze von der Haut wieder aufgenommen.

<sup>1)</sup> J.S.L.T.C. 1919, 104; Coll. 1920, 543.

Die Gefahr des „Blutens“ wird nach der Ansicht von Innes überschätzt. Es ist wahrscheinlich, daß das Tauchbad nicht so sehr wegen Verhütung des „Blutens“ als deshalb angewendet wird, weil die gereckten und flachgelagerten Felle dadurch außen schwach angegerbt werden, so daß sie im Reduktionsbad sich weniger stark zusammenziehen.

#### Das zweite Bad (Reduktionsbad).

Als Reduktionsmittel für die in den Blößen vorhandene Chromsäure dient fast ausschließlich Thiosulfat. Der Reduktionsvorgang verlangt die weitere Zugabe von Säure; als solche kommt zumeist Salzsäure, seltener Schwefelsäure zur Anwendung. Von eventuellen weiteren Zusätzen ist besonders Kochsalz (oder Glaubersalz) hervorzuheben.

In erster Linie sind die Mengen von Thiosulfat und Säure zu besprechen. Von diesen Mengen hängen der Charakter der Gerbung (saurere oder basischere Gerbung) und die Eigenschaften des Leders ab. Saure Gerbung gibt zarten Narben und Stand, basische Gerbung führt zu größerem Narben und zu milderem, weicherem Leder.

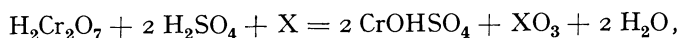
August Schultz schrieb vor: 10% Thiosulfat und 5% Salzsäure (30%ig). Heute nimmt man zumeist größere Mengen, und zwar 12—20% Thiosulfat und 6—10% Salzsäure; das Verhältnis der beiden ist gewöhnlich 2:1.

Zur Diskussion dieser Gewichtsmengen ist es notwendig, die Vorgänge im Reduktionsbad zu betrachten und durch Gleichungen auszudrücken. Diese Vorgänge sind recht kompliziert. Es ist nicht möglich, auf Grund einer einzelnen Reaktionsgleichung stöchiometrische Verhältnisse anzugeben, nach denen die Reaktion zwischen Chromsäure, Thiosulfat und Säure verläuft. Dies liegt in der Mannigfaltigkeit begründet, mit welcher das Thiosulfat reagieren kann.

Die Oxydation von Thiosulfat kann je nach den Bedingungen verschieden verlaufen:

- a)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}$
- b)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- c)  $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Setzt man diese Gleichungen in die Grundgleichung ein, welche für die Reduktion von Chromsäure durch ein Reduktionsmittel X gilt:



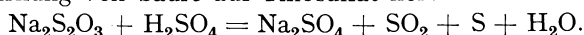
so erhält man:

- A)  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 $= 2 \text{CrOHSO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- B)  $4 \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 5 \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 $= 8 \text{CrOHSO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$
- C)  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 5 \text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 $= 2 \text{CrOHSO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Diese Gleichungen verlaufen nebeneinander, und der Anteil der einzelnen Gleichungen an der Gesamtreaktion hängt von den Bedingungen (Verdünnung, Säureüberschuß, Thiosulfatüberschuß) ab. Unter den normalen Bedingungen der Zweibadgerbung darf man ungefähr annehmen, daß Gleichung A ca. 30—40%,

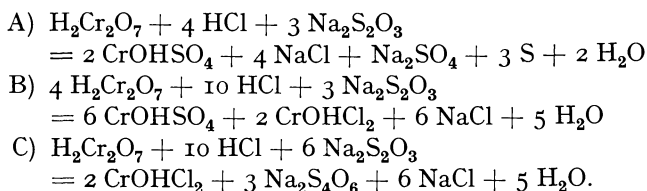
Gleichung B ca. 10—20% und Gleichung C ca. 50% der Reaktion ausmachen<sup>1)</sup>. Die Schwefelabscheidung, welche bei der Reaktion stattfindet, ist aber — wenn die Einwirkung von überschüssiger Säure auf überschüssiges Thiosulfat vermieden wird — wesentlich geringer, als nach obigen Gleichungen zu erwarten wäre. Dies erklärt sich dadurch, daß der Schwefel zum Teil kolloid gelöst bleibt und zum Teil sich mit dem Tetrathionat zu Pentathionat verbindet:  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_6$ .

Tatsächlich stammt der im Zweibadleder vorhandene Schwefel nur zum geringsten Teile von dem Reduktionsvorgang, zum Hauptteile aber von der direkten Einwirkung von Säure auf Thiosulfat her:

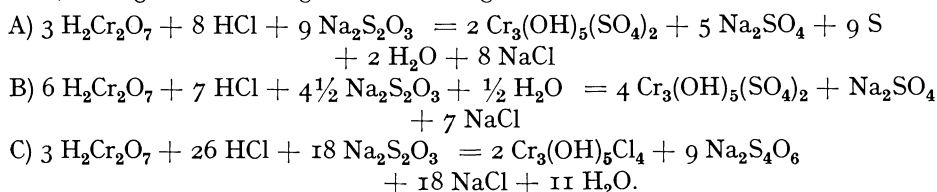


Man hat es daher in der Hand, durch Einschränkung des dargebotenen Überschusses von Säure und Thiosulfat die Schwefelabscheidung in mäßigen Grenzen zu halten.

Bei den obigen Gleichungen wurde der Einfachheit halber Schwefelsäure gewählt; wird an ihrer Stelle Salzsäure genommen, so bilden sich der Hauptsache nach nicht basische Chromchloride, sondern basische Chromsulfate, deren Entstehung sich aus den bei der Oxydation des Thiosulfates gebildeten Sulfatresten erklärt. Jedenfalls nimmt die Haut aus diesen Brühen hauptsächlich basische Chromsulfate auf. Man kann sich durch einen Versuch leicht davon überzeugen, daß aus einem Gemisch von basischen Chromchloriden ( $\text{CrOH}'' + 2\text{Cl}'$ ) und Alkalisulfaten ( $2\text{Na}' + \text{SO}_4''$ ) von der Haut basisches Chromsulfat ( $\text{CrOHSO}_4$ ) aufgenommen wird, während Alkalichlorid in der Lösung zurückbleibt. Man darf also die Reduktionsgleichungen bei Anwendung von Salzsäure folgendermaßen schreiben:



Wenn man, in besserer Übereinstimmung mit den Tatsachen, die Formulierung so vornimmt, daß ein höher (z. B. 55%) basisches Chromsalz gebildet wird, so ergeben sich folgende Gleichungen:



Hierzu ist zu bemerken, daß das nach C gebildete basische Chromchlorid mit dem nach A und B gebildeten Natriumsulfat ein Ionengemisch bildet, aus dem die Haut basisches Chromsulfat aufnimmt. Tatsächlich ist das Ergebnis der Zweibadgerbung ungefähr das gleiche, ob man im zweiten Bade Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet.

<sup>1)</sup> E. Stiasny und B. M. Das, Coll. 1912, 461.

Berechnet man aus den letztgenannten Gleichungen das Mengenverhältnis von Bichromat: Salzsäure (30%ig) : Thiosulfat, bezogen auf 1 Gewichtsteil Bichromat, so erhält man

für A) 1 : 1,03 : 2,53

für B) 1 : 0,45 : 0,63

für C) 1 : 3,37 : 5,06.

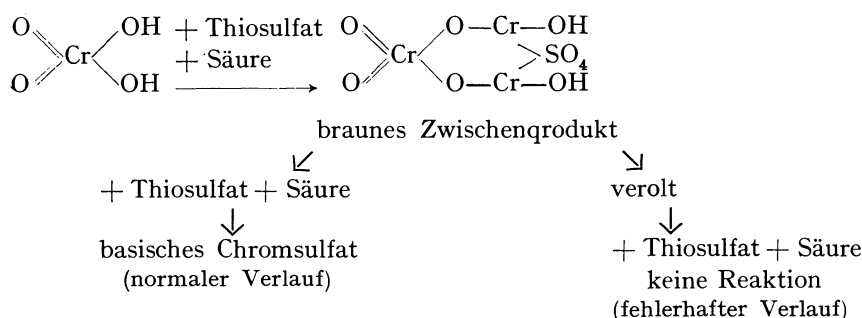
Man erhält ferner, wenn A zu 30%, B zu 20% und C zu 50% verläuft, als Gesamtergebnis: 1 : 2,084 : 3,415.

Dieses, aus theoretischen Überlegungen erhaltene Gewichtsverhältnis, stimmt recht gut mit der aus praktischer Erfahrung stammenden Arbeitsvorschrift überein, wenn man bedenkt, daß man im zweiten Bad stets einen kleinen Überschuß von Säure und einen größeren Überschuß von Thiosulfat verwendet.

Enthält die ins zweite Bad gelangende Blöße 4% Bichromat (als Chromsäure) und wird sie mit 8% Salzsäure (30%ig) und 16% Thiosulfat behandelt, so ist das Mengenverhältnis 1 : 2 : 4. Enthält die Blöße 3% Bichromat und wird im zweiten Bad 8% Salzsäure und 16% Thiosulfat verwendet, so ist das Mengenverhältnis 1 : 2,67 : 5,33. Die Übereinstimmung mit dem theoretischen Verhältnis ist befriedigend. Der in der Praxis verwendete Überschuß an Säure und Thiosulfat ist vollkommen berechtigt; nicht wegen der vielleicht gewünschten Schwefelabscheidung, aber wegen der Geschwindigkeit der Reaktion im zweiten Bade, die sonst zu gering wäre. Eine zu langsame Reduktion bringt aber die Gefahr des Blutens mit sich. Andererseits darf die Reduktion auch nicht allzu rasch verlaufen, weil sonst leicht ein unschöner Narben entstehen kann. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch die Art des Säurezusatzes geregelt. In der Regel pflegt man die ganze Thiosulfat- und ein Drittel der Säuremenge in den Haspel zu geben, die Felle dazu zu bringen und dann das zweite Drittel Säure vorsichtig zuzugeben; nach einer weiteren Stunde setzt man dann das letzte Säuredrittel zu und bewegt so lange, bis der Schnitt an den dicksten Stellen grün ist.

Man hat demnach von Anfang an einen Überschuß von Thiosulfat im Reduktionsbad, während man durch portionenweisen Säurezusatz vermeidet, vorübergehend einen allzugroßen Säureüberschuß entstehen zu lassen. Der allmähliche Säurezusatz läßt auch die Zwischenprodukte der Reduktion deutlich in Erscheinung treten. Es sind dies die braunen Verbindungen von sechswertigem und dreiwertigem Chrom, die basischen Chromichromate bzw. Chromichromatsulfate, die bereits S. 403 besprochen wurden. Die braune Farbe der im Reduktionsbad befindlichen Felle schlägt allmählich in olivgrün und schließlich in das Hellgrün der fertig gegerbten Felle um.

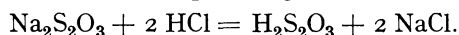
Dieser normale Vorgang der stufenweisen Reduktion kann eine unliebsame Störung erleiden, wenn längere Zeit Säuremangel besteht. Es bilden sich in diesem Falle braune Zwischenprodukte, die durch weiteren Säurezusatz — unter den Konzentrations- und Temperaturbedingungen des Reduktionsbades — nicht mehr in grüne basische Chromsalze umgewandelt werden. Wahrscheinlich beruht dies auf Verolung der basischen Chromichromatsulfate und auf der Beständigkeit der gebildeten Oligruppen gegen kalte verdünnte Säuren.



In solchen Fällen ist ein vollwertiges Leder nicht mehr zu erzielen.

Eine andere Störung in den Vorgängen des zweiten Bades kann durch einen Arsengehalt der verwendeten Säure verursacht werden<sup>1)</sup>. In diesem Falle findet keine normale Reduktion statt, und man erhält nicht das gewünschte grüne, basisches Chromsulfat enthaltende Leder.

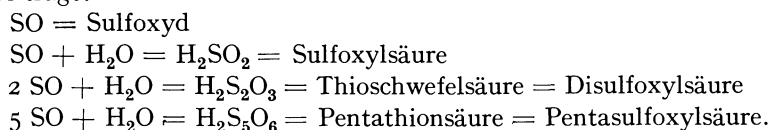
Die Begründung liegt in der katalytischen Beeinflussung des Zerfalles der aus Thiosulfat und Säure primär gebildeten Thioschwefelsäure:



Die Thioschwefelsäure kann in dreierlei Weise zerfallen bzw. sich umwandeln, wie aus den folgenden Gleichungen ersichtlich ist:

- 1)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$
- 2)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3$
- 3)  $5 \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2 \text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}.$

Unter normalen Verhältnissen (reine Reagentien) überwiegt der Vorgang nach Gleichung (1). Etwas  $\text{H}_2\text{S}$  nach Gleichung (2) läßt sich aber stets wahrnehmen; seine Menge nimmt bei Gegenwart gewisser Metallsalze zu<sup>2)</sup>. Vorgang (3) wird durch Anwesenheit von Arsenverbindungen stark katalysiert. Diese Reaktion stellt eine Polymerisation dar, zu deren Erklärung die Auffassung von Thioschwefelsäure und Pentathionsäure als verschiedene Hydratstufen des Sulfoxids<sup>3)</sup> beiträgt:



Da nun der Pentathionsäure zum Unterschied vom Schwefeldioxyd und vom Schwefelwasserstoff kein brauchbares Reduktionsvermögen zukommt, so stockt der im zweiten Bad nötige Reduktionsvorgang und es kommt erst bei Verwendung großer Überschüsse an Thiosulfat und Säure zu der erwünschten Bildung basischer Chromsulfate.

Die Bildung von Pentathionsäure läßt sich durch Schwefelabscheidung bei Zusatz von Natronlauge nachweisen (von allen Polythionsäuren gibt nur die

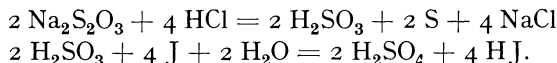
<sup>1)</sup> K. Schorlemmer, Coll. 1921, 430; siehe auch Fr. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. (1920), 260; sowie E. Riesenfeld und G. W. Feld, Zeitschr. f. anorg. Chem. **119**, 225 (1922); Coll. 1922, 121.

<sup>2)</sup> G. Vortmann, Ber. **22**, 2307 (1889).

<sup>3)</sup> E. Riesenfeld und G. W. Feld l. c.



Pentathionsäure diese Reaktion). Auch durch Jodtitrationen läßt sich zeigen, ob die Einwirkung von Salzsäure auf Thiosulfat zu Pentathionsäure geführt hat oder nicht. Bei normaler Reaktion nimmt der Jodverbrauch eines Thiosulfat-Salzsäuregemisches beim Stehen zu; denn nach der Gleichung  $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{J} = 2 \text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  verbrauchen 2 Mole Thiosulfat 2 Mole Jod, während die aus 2 Molen Thiosulfat gebildete schweflige Säure die doppelte Jodmenge verbraucht:



Wird andererseits bei Einwirkung von arsenhaltiger Salzsäure auf Thiosulfat Pentathionsäure gebildet, so verringert sich der Jodverbrauch, da Pentathionsäure mit Jod nicht reagiert. Die folgende Zusammenstellung<sup>1)</sup> (siehe Tabelle 132) zeigt deutlich die erwarteten Zu- bzw. Abnahmen des Jodverbrauchs.

Tabelle 132.

10 ccm n/10 Thiosulfat. Zugabe von	Zeit der Einwirkung	Ver- brauchte ccm n/10 Jod	Mehrverbrauch gegenüber der Titration der neutralen Thio- sulfatlösung	Bemerkung
—	—	10,1	—	
3 ccm n/10 HCl	23 Min.	11,8	+ 1,7	
3 ccm n/10 HCl + 1 mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3$	„	7,8	— 2,3	Bildung von Penta- thionsäure
3 ccm n/10 HCl + 3 mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3$	„	6,5	— 3,6	

Ein störender Einfluß zeigt sich nach Schorlemmer (l. c.) schon bei einem Arsengehalt der Salzsäure von 0,0015 %  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Bei Vermeidung dieser beiden Störungen (durch Säuremangel und Arsengehalt der Säure) und bei zweckmäßig geregelter Säurezufuhr bietet das Zweibadverfahren keine Schwierigkeiten. Das zweite Bad wird gewöhnlich im Faß, mitunter auch im Haspel gegeben. Außer Thiosulfat und Säure gibt man dem zweiten Bad zuweilen auch Kochsalz (3—5 % vom Blößengewicht) oder Glaubersalz zu. Auch die Mitverwendung synthetischer Gerbstoffe wird empfohlen und hat sich (in Amerika) vielfach bewährt.

Wodurch unterscheidet sich nun das Zweibadchromleder vom Einbadchromleder? Früher glaubte man, daß es die Abscheidung von Schwefel im Faserewebe, also eine Schwefelgerbung ist, die für die Weichheit, den Griff und den zarten Narben verantwortlich ist. Diese Erklärung kann aber nicht befriedigen, denn man kann Zweibadleder mit sehr geringem und mit reichlichem Schwefelgehalt herstellen (der Schwefelgehalt stammt hauptsächlich von der Wechselwirkung des überschüssigen Thiosulfats mit überschüssiger Mineralsäure, nicht aber von dem Reduktionsvorgang), ohne daß ein Unterschied im Charakter des Leders merklich wird. Allzureichliche Schwefelabscheidung verursacht lappiges Leder. Zweibadleder mit mäßigem Schwefelgehalt ändert seine Eigenschaften nicht, wenn es nach dem Falzen mit Trichloräthylen entfettet und entschwefelt wird. Reichliche Schwefelabscheidung ist besonders für Lackleder unerwünscht, denn beim Trocknen und Belichten verbindet sich der fein verteilte

<sup>1)</sup> Aus K. Schorlemmers Arbeit, Coll. 1921, 434.

Schwefel mit dem Lack, der dadurch leidet. Aber auch beim glanzgestoßenen Chevreuxleder macht sich reichlicher Schwefelgehalt unangenehm bemerkbar; beim Glanzstoßen der Leder und auch beim Tragen der Schuhe kann sich übler Geruch entwickeln.

Eine andere Erklärung des Unterschieds von Zweibad- und Einbadleder betrifft die Chromverteilung und die Basizität des Chromsalzes im Leder. Die Chromverteilung ist bei der Zweibadgerbung gleichmäßiger als bei der Einbadgerbung; dies beruht darauf, daß die kristalloide Chromsäure ziemlich gleichmäßig von der Blöße aufgenommen und an Ort und Stelle reduziert wird. Zum Unterschied hiervon wirkt die Einbadgerbung von außen nach innen, und es sind besonders die höher basischen, semikolloiden Ausgerbbrühen, die eine Übergerbung des Narbens hervorrufen. Bei der Zweibadgerbung sucht man eine Übergerbung des Narbens auch dadurch zu vermeiden, daß man vor dem Einbringen in das Reduktionsbad überschüssiges Chromat aus den Außenschichten auspreßt.

Was den Basizitätsgrad des im Zweibadleder enthaltenen Chromsalzes betrifft, so ist dieser erwiesenermaßen niedriger als bei Einbadleder. Die Erfahrungen der Einbadgerbung zeigen, daß man einen um so zarteren Narben erhält, je weniger basisch man die Gerbbrühen, d. h. je saurer man die Gerbung wählt. Nur um die nötige Fülle und um Kochbeständigkeit zu erzielen, muß man bei der Einbadgerbung über jene Basizitätsgrade hinausgehen, die zu jenen mäßig basischen Chromsalzen im Leder führen würden, die sich bei der Zweibadgerbung bilden. Der saurere Charakter der Zweibadgerbung trägt wahrscheinlich in wesentlichem Maße zur Verschiedenheit der Eigenschaften von Einbad- und Zweibadleder bei. Er erklärt die weniger füllende Wirkung und in Zusammenhang damit das bessere Flächenrendement der Zweibadgerbung.

Sehr wahrscheinlich ist zur Erklärung des Unterschiedes zwischen Zweibad- und Einbadleder auch der verschiedene Verolungsgrad und die damit zusammenhängende verschiedene Molekülgröße des gerbenden Chromsalzes heranzuziehen. Bei der Zweibadgerbung werden die durch Reduktion primär gebildeten Hydroxochromsalze allmählich verolen und sie werden bei jenem mäßigen Verolungsgrade, der mit der mittleren Molekülgröße eines mehrkernigen Chromkomplexes parallel geht, gerbend wirken; dies aber bedeutet eine zarte Angerbung mit kleinteiligem Chromgerbstoff<sup>1)</sup>. Bei der Einbadgerbung sind in der Gerbbrühe schon die fertig gebildeten Olverbindungen enthalten, und die Blöße nimmt aus diesem polydispersen Gemisch verschieden stark verolter und verschieden großer (vielkerniger) Chromkomplexe die adstringenteren bevorzugt auf; dies bedeutet aber eine weniger zarte Narbenbildung als bei der Zweibadgerbung. Wenn diese Erklärung richtig ist, dann sollte man durch Verwendung mäßig maskierter Einbadchrombrühen unter Einhaltung der wünschenswerten Bedingungen bezüglich Verolung und Molekülgröße den gleichen Gerbeeffekt erzielen können, den die Zweibadgerbung liefert.

Als Unterscheidungsreaktion zwischen Einbad- und Zweibadleder pflegt man eine Silbermünze an eine frische Schnittfläche des Leders festzubinden und im Trockenschrank zu erwärmen: ein schwarzer Fleck auf der Münze ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) deutet auf Zweibadgerbung.

<sup>1)</sup> E. Stiasny und D. Balanyi, Coll. 1927, 99.

Es ist empfohlen worden, nach beendigter Zweibadgerbung noch ein drittes Bad, nämlich eine Einbadchrombrühe, zu verwenden; in diesem Falle werden die für das erste Bad genommenen Bichromat- und Säuremengen geringer bemessen. Beispiel: Als erstes Bad 2—3% Bichromat, 1,8—2,5% Schwefelsäure, 4—6% Kochsalz und 100% Wasser. Als zweites Bad 6—8% Thiosulfat und 100% Wasser. Als drittes Bad eine gewöhnliche Einbadchrombrühe. Ein solches Verfahren ist unnötig umständlich und kostspielig. Zu einem dritten Bad wird man aber dann Zuflucht nehmen können, wenn das erhaltene Zweibadleder sich nicht als satt gegerbt erweisen sollte. Hierzu sei noch erwähnt, daß Zweibadleder nicht in gleichem Maße wie Einbadleder Kochbeständigkeit aufzuweisen pflegen. Die im Handel befindlichen Zweibadleder sind fast ausnahmslos nicht kochbeständig; ihre Schrumpfungstemperatur liegt bei manchen schon bei ca. 86° C, bei den meisten bei ca. 92° C.

## 25. Kapitel.

### Das Neutralisieren.

Die Chromgerbung gilt zumeist — wenigstens bei der Einbadgerbung — als beendet, wenn Proben aus den dicksten Teilen der Haut Kochbeständigkeit aufweisen. Die Kochbeständigkeitsprobe kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden:

a) Man schneidet ein viereckiges Stück von ca. 3 × 3 cm Fläche ab, zeichnet die Konturen auf Papier, bringt das Lederstück in kochendes Wasser und läßt es bei lebhaftem Sieden darin eine bestimmte Zeit (diese wechselt in verschiedenen Betrieben zwischen 1 Min. und 10 Min.). Man nimmt dann das Lederstück wieder aus dem Wasser und vergleicht durch Zeichnung der Konturen die nun vorhandene Fläche mit der anfänglichen Fläche. Eine erfolgte Schrumpfung läßt sich annäherungsweise in Prozenten ausdrücken. Für die Beurteilung der Kochbeständigkeit ist auch maßgebend, ob sich das behandelte Lederstück zusammenrollt, ob es seine lederartige Beschaffenheit beibehält oder hart und unansehnlich wird usw.

b) Man schneidet einen dünnen (etwa 3 mm breiten) Streifen von ca. 5 cm Länge ab und läßt ihn in kochendes Wasser tauchen; man beobachtet die Zeit bis zur beginnenden Schrumpfung des Streifens. Man kann auch das Maß der Schrumpfung nach beliebig festgesetzter Kochdauer bestimmen, indem man die Länge des geschrumpften Streifens in Prozent der Länge des ursprünglichen Streifens ausdrückt; es hat sich aber gezeigt, daß die prozentuale Verkürzung von der Lage des Streifens in der Haut (Richtung Kopf—Schwanz oder Richtung Flanke—Flanke) abhängt.

Bei nicht ganz kochbeständigen Ledern empfiehlt sich die Bestimmung der Schrumpfungstemperatur. Man bindet einen Lederstreifen (s. o.) mit dem einen Ende an ein Thermometer, so daß die Mitte des Streifens sich in der Höhe des Quecksilberbehälters des Thermometers befindet. Man bringt das Thermometer in ein Becherglas mit Wasser, erwärmt allmählich und beobachtet die Temperatur, bei welcher die Schrumpfung beginnt. Diese Prüfungsmethode stammt von dem russischen Gerbereichemiker N. Jegorkin und wurde

zuerst durch eine Veröffentlichung von G. Powarnin<sup>1)</sup> bekannt. Auch C. Schiaparelli<sup>2)</sup> hat sich eingehend mit der vergleichenden Prüfung von Schrumpfungstemperaturen verschiedener Ledersorten in verschiedenen Stadien der Gerbung beschäftigt. Ein zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur besonders geeigneter Apparat ist in Abb. 94 wiedergegeben.

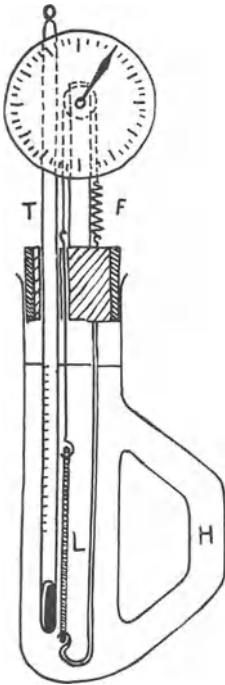


Abb. 94.  
Apparat zur  
Bestimmung der  
Schrumpfung-  
temperatur.

Ein weites Reagenzglas mit angeschmolzenem seitlichen Rohr (ähnlich wie es bei der Schmelzpunktbestimmung benutzt wird) ist mit einem Stopfen aus Kork oder aus Metall mit Gummiringen verschlossen. Der Stopfen trägt ein genaues Thermometer (T). Das Leder (L) wird in Form eines schmalen Streifens, der an den Enden mit Löchern versehen ist, oben und unten eingehängt und durch einen Faden, der über eine Rolle mit Zeiger läuft und durch eine schwache Feder (F) gespannt ist, in gestreckter Lage erhalten. Man füllt das Reagenzglas mit Wasser, erhitzt langsam bei H und beobachtet die Temperatur, bei welcher sich der Zeiger über der Skala plötzlich zu bewegen beginnt.

An Stelle des Zeigers kann auch ein elektrisches Läutewerk die Erreichung der Schrumpfungstemperatur anzeigen.

Die Kochbeständigkeit wird gewöhnlich als Zeichen für eine satte Gerbung und als Kriterium für die Güte und Widerstandsfähigkeit eines Chromleders angesehen. Es ist aber nicht erwiesen, daß nur kochbeständige Leder allen berechtigten Anforderungen genügen, die an ein Chromleder gestellt werden können. Es ist vielmehr Tatsache, daß eine große Zahl von erstklassigen Chromledern des Handels nicht kochbeständig sind und es auch in keinem Stadium der Herstellung waren. Dies gilt vor allem von den meisten Zweibadledern. Ferner ist zu beachten, daß viele Leder, die unmittelbar nach beendeter Gerbung noch nicht kochbeständig waren, dies nach mehrtägigem Altern oder nach dem Waschen und Neutralisieren werden, und daß andererseits viele Leder, die im fertigen Zustand kochbeständig waren, dies nach mehrmonatigem Lagern nicht mehr sind. Die Forderung

der Kochbeständigkeit wird von jenen Ledern erfüllt, die eine besonders intensive Chromgerbung mit stark basischen Gerbbrühen — besonders im letzten Stadium der Gerbung — erhalten haben; solche Leder werden leicht zu grobem, etwas übergerbtem Narben neigen und im Aussehen, Griff und Narbenbild gegen nicht vollständig kochbeständige Leder zurückstehen. Es wird deshalb in manchen Betrieben nicht verlangt, daß die aus der Gerbung kommenden Leder vollkommen kochbeständig sind; es wird aber meistens verlangt, daß sie es nach dem Neutralisieren geworden sind.

Was den Einfluß der Nachbehandlung der Chromleder auf die Kochprobe betrifft, so haben Versuche gezeigt, daß durch Überneutralisieren, d. h. durch Behandlung mit überschüssigem Alkali, ein früher kochbeständiges Leder wieder

<sup>1)</sup> Coll. 1914, 658.

<sup>2)</sup> C. Schiaparelli und L. Careggio, *Le Cuir* **13**, 70, 134 (1924); Coll. 1924, 381.

schrumpffähig wird. Das Färben und Fettlickern ändert die Kochbeständigkeit nicht, wohl aber ist die Art des Trocknens darauf von Einfluß. Durch scharfe Trocknung kann die Kochbeständigkeit verloren gehen, während sie durch Trocknen bei mäßigen Temperaturen erhalten bleibt. Die Schrumpfung scharf getrockneter Leder zeigt sich besonders dann, wenn man die Stücke in kochendes Wasser eintaucht; weicht man sie vorher in kaltem Wasser auf, so bestehen sie die Kochprobe besser. Auch durch das Glanzstoßen geht die Kochbeständigkeit manchmal wieder verloren; ob dies an einem Alkaligehalt des Glanzes oder an der starken Erhitzung beim Glanzstoßen liegt, bleibt noch zu entscheiden<sup>1)</sup>.

Die aus der Gerbung kommenden Felle werden zweckmäßig auf dem Bock glatt ausgebreitet und einige Zeit (ein bis mehrere Tage) liegen gelassen, ehe sie weiter verarbeitet werden. Bei diesem Lagern gehen Alterungsvorgänge vor

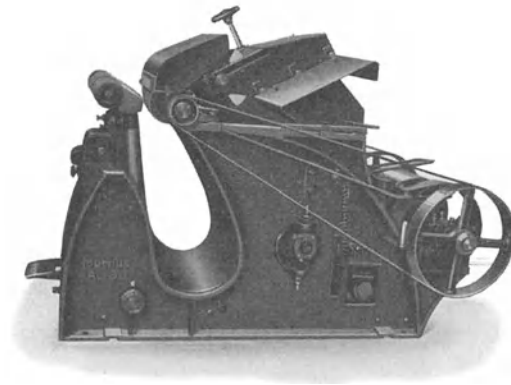
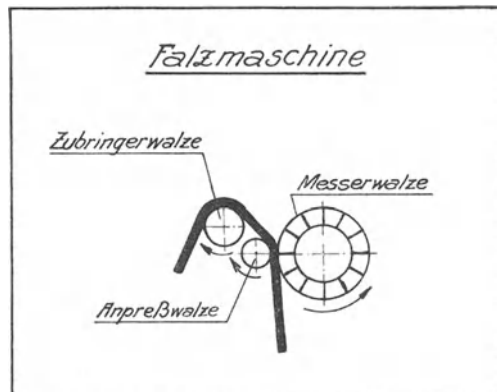


Abb. 95 und 95a. Falzmaschine.

Als Arbeitswalze dient eine Messerwalze mit 8 linken und 8 rechten Messern, die von der Mitte der Walze nach beiden Enden schraubenförmig verlaufen. Die Fellaufgewalze ist bei chromgaren Ledern aus Stahl oder Messing.



sich, die für das Leder vorteilhaft sind. Die Veränderung, die das Leder dabei erleidet, äußert sich in erhöhter Kochbeständigkeit, in verringerter Auswaschbarkeit ungebundener Chrommengen und in erhöhter Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Man hat es beim Altern sehr wahrscheinlich mit einem fortgesetzten Verolungsvorgang zu tun, bei dem säureunempfindliche Komplexe entstehen.

<sup>1)</sup> Vgl. ferner eine Aussprache über diesen Gegenstand Coll. 1926, 225.

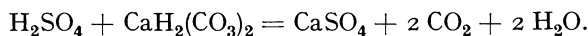
Die Leder müssen nun gefalzt, d. h. von Anhängseln der Fleischseite befreit und in der Dicke gleichmäßig gestellt (egalisiert) werden. Das Falzen geschieht, nachdem die auf dem Bock abgetropften und etwas gealterten Leder durch den Druck einer Presse oder zweier Walzen von überschüssigem Wasser befreit und in halb angetrockneten Zustand versetzt wurden. Es ist zweckmäßig, das Falzen vor dem Neutralisieren vorzunehmen, weil dadurch der Vorgang des Neutralisierens und Waschens beschleunigt wird; es ist aber unbedingt notwendig, daß das Falzen vor dem Färben und Fettlickern erfolgt, weil diese beiden Operationen vorwiegend die Außenschichten des Leders mit Farbstoff bzw. Fett versehen und weil durch Wegfalzen der Fleischaußenschicht eine unegale Färbung der Fleischseite entstehen und ein ungenügender Fettgehalt der Fleischseitenschichte verursacht würde.

Das Falzen geschieht heute nur noch mittels Maschinen (s. Abb. 95 und 95a).

Die für alle weiteren Operationen benötigten Hilfsstoffe werden in Prozenten des Falzgewichtes angegeben.

#### Waschen und Neutralisieren.

Die gefalzten Chromleder müssen vor dem Färben und Fettlickern gewaschen, neutralisiert und nochmals gewaschen werden, um die löslichen Bestandteile zu entfernen und den Gehalt an freier Säure auf ein Minimum herabzudrücken. Bei dem ersten Waschen (vor dem Neutralisieren) handelt es sich um die Entfernung von ungebundenen Chromsalzen, Alkalisalzen und geringen Mengen freier Säure. Würde dieses erste Waschen versäumt werden, so würden die im Leder vorhandenen ungebundenen Chromsalze durch das alkalische Neutralisationsbad gefällt werden und durch Einlagerung in den Narben diesen ungünstig beeinflussen; auch würde das folgende Färben und Fettlickern durch die im Narbengewebe abgeschiedenen Fällungen gestört werden. Das Waschen der Chromleder erfolgt stets im Faß (die fertig gegerbten Leder sind für diese Bewegung nicht mehr empfindlich) und zumeist mit zulaufendem Wasser (seitlich offenes Faß oder Gittertüre). Die Temperatur des Waschwassers wird zweckmäßig zwischen 30° und 40° C gewählt; die Dauer des Waschens beträgt zumeist  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde. Eine nennenswerte Beeinflussung des Chromsalzes im Leder (z. B. durch fortgesetzte Hydrolyse) findet nicht statt. Wasser mit viel Karbonathärte wirkt etwas entsäuernd auf das Leder, entsprechend der Gleichung:



Durch sehr langes Waschen kann nach Versuchen von J. A. Wilson und Lines<sup>1)</sup> auch mit weichem Wasser die gesamte freie Schwefelsäure entfernt werden.

Unmittelbar auf das Waschen erfolgt — im geschlossenen Faß — das Neutralisieren. Die Art des Neutralisationsmittels, die angewandte Menge desselben, die Temperatur der Lösung und die Dauer der Behandlung sind von Wichtigkeit für das Endergebnis. Es ist zu unterscheiden zwischen der Wirkung des alkalischen Bades auf die freie (bzw. an Protein gebundene) Säure und auf das im Leder

<sup>1)</sup> J.A.L.C.A. **21**, 297 (1926); Coll. 1926, 424.

enthaltene Chromsalz, das durch Alkali in ein Salz höherer Basizität oder in Chromhydroxyd verwandelt werden kann. Es ist anzustreben, die freie Säure möglichst vollständig zu entfernen und das an die Faser gebundene Chromsalz möglichst wenig zu verändern. Bleiben nennenswerte Mengen freier Säure im Leder, und zwar vor allem im Narben zurück (ungenügende Neutralisation), so wird das folgende Fettlickern erschwert, sofern nicht durch die alkalische Einstellung des Fettlickers hierauf Rücksicht genommen wird. Wird andererseits das gebundene Chromsalz — besonders in den Außenschichten — stark verändert, so leidet die Qualität des fertigen Leders (Überneutralisieren).

Zur Vermeidung des letzteren, besonders unerwünschten Fehlers empfiehlt es sich, die Alkalität des Neutralisationsmittels möglichst niedrig zu halten. Zur Neutralisation der freien bzw. an Kollagen gebundenen Säure reicht jede Lösung aus, deren  $p_H$ -Wert über 7 liegt. Zur Umwandlung basischer, stark verolter Chromsalze in höher basische Verbindungen ist aber eine höhere Alkalität erforderlich. Aus diesem Grunde wird man starke Alkalien (z. B. Natronlauge) zum Neutralisieren nicht verwenden; auch Soda ist nicht zu empfehlen. Borax und Natriumbikarbonat sind nur in dosierten Mengen anzuwenden, während Ammoniak-Ammonsalzpuffer von  $p_H$  7—8 auch im Überschuß ungefährlich sind. Die genannten Neutralisationsmittel, zu denen in der Praxis auch noch andere (Natriumphosphat, Wasserglas usw.) kommen, unterscheiden sich auch durch ihre spezifischen Wirkungen, und zwar wahrscheinlich durch Bildung von Chromkomplexen mit Phosphato-, Silikato-, Borato- usw. Resten, voneinander, weshalb ein vergleichendes Studium dieser Wirkungen<sup>1)</sup> sehr zu begrüßen war. Hierbei ergab sich, daß der Alkaliverbrauch (Titration der Lösung vor und nach dem Neutralisationsvorgang) bei Verwendung äquivalenter Mengen verschiedener Neutralisationsmittel ziemlich übereinstimmend war, daß aber die Untersuchung des neutralisierten Leders und besonders die Untersuchung der einzelnen Lederschichten (Narbenschicht, Mittelschicht und Fleischschicht) wesentliche Unterschiede aufwies.

Natriumbikarbonat wirkt in ungenügenden Mengen (1% vom Gewicht der abgetropften Leder) unregelmäßig und unzureichend, in größeren Mengen (2%) ziemlich gleichmäßig auf die verschiedenen Lederschichten; das Neutralisationsgleichgewicht stellt sich ziemlich rasch ein. Als Nachwirkung macht sich eine Nachsäuerung der Narbenschicht geltend, die durch Diffusion der Säure aus der Mittelschicht zustande kommt. Bei Verwendung noch größerer Bikarbonatmengen (4%) wird das Endgleichgewicht nur langsam erreicht (offenbar wegen allmählicher Einwirkung auf das an die Faser gebundene Chromsalz); eine Nachwirkung (Nachsäuerung aus der Mittelschicht) findet nur in geringem Maße statt. Die Neutralisationswirkung ist zahlenmäßig in Tabelle 130 angegeben.

Soda wirkt stärker auf die Narbenschicht und weniger stark auf die Mittelschicht als Bikarbonat. In noch höherem Grade gilt diese betonte Oberflächenwirkung für Natronlauge, wie man überhaupt sagen kann<sup>2)</sup>: Je stärker das Agens und je rascher seine Wirkung, desto ausgeprägter ist die Wirkung auf die Oberflächenschichten.

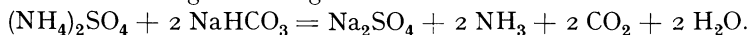
<sup>1)</sup> W. Schindler, K. Klanfer und E. Flaschner, Coll. 1929, 472.

<sup>2)</sup> W. Schindler und K. Klanfer, Coll. 1929, 150.

Daß Natronlauge zum Neutralisieren von Chromleder ungeeignet ist, geht auch aus Versuchen von L. Meunier und Queroix<sup>1)</sup> hervor, bei denen gefunden wurde, daß die Kochbeständigkeit des Leders dadurch verloren geht. Dies war auch dann der Fall, wenn die verwendeten Natronlaugegemengen zur Neutralisation der vorhandenen Säure nicht ausreichten. Es handelt sich hierbei offenbar um ein Überneutralisieren der Narbenschicht, die beim Trocknen des Leders hart wird wie getrocknete Blöße. Meunier und Queroix sprechen von einer alkalischen Quellung dieser Schicht, die dann das Eindringen von Lauge in das Innere des Leders hemmt. Diese Auffassung steht in Einklang mit Beobachtungen von M. Bergmann, F. Stather und L. Seligsberger<sup>2)</sup>, wonach die Wasserdurchlässigkeit des Chromleders durch das Neutralisieren (geringe alkalische Schwellung der Außenschichten) vermindert wird.

Borax wirkt rasch und weitgehend entsäurend. Seine Wirkung ist — auf Grund analytischer Ergebnisse — stärker als die von Soda. Dies steht in Widerspruch mit der praktischen Erfahrung, daß Borax ein milderes Neutralisationsmittel vorstellt als Soda. Wahrscheinlich beruht diese zartere Wirkung auf der Bildung von Borsäurechromkomplexen<sup>3)</sup>. Die Bildung besonderer komplexer Chromsalze ist auch bei der Neutralisation mit Wasserglas und Natriumphosphat zu erwarten. Wasserglas verursacht einen tiefgrünen, vollständig SO<sub>4</sub>-freien Narben, der rauh und hart, aber nicht blößenartig antrocknet<sup>3)</sup>.

Bemerkenswert ist auch die Wirkung von Ammoniak-Ammonsalzpuffern, deren Alkalität sich auf ein Mindestmaß herabsetzen läßt, so daß eine Gefahr des Überneutralisierens völlig ausgeschlossen werden kann. Hierzu kommt, daß sich während des Neutralisierens immer neue Ammonsalzmengen bilden, so daß bei gleichzeitiger Verminderung des Ammoniakgehalts das Verhältnis  $\frac{\text{Ammoniak}}{\text{Ammonsalz}}$  stetig im Sinne einer Alkalitätsverminderung abnimmt<sup>4)</sup>. Schindler und Mitarbeiter<sup>5)</sup> haben nun gefunden, daß die Alkalitätsabnahme (Titration vor und nach dem Neutralisationsvorgang) des Ammoniak-Ammonsalzpuffers die gleiche ist wie die der anderen Neutralisationsmittel, daß aber die Aziditätsbestimmungen im Leder (Behandeln mit heißer n/10 NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Rücktitration der unverbrauchten NaHCO<sub>3</sub>-Menge) nur geringe Aziditätsabnahme erkennen lassen. Die Verfasser erklären dies durch Bildung von Chromamminkomplexen. Es ist aber auch möglich, daß das beim Neutralisieren gebildete Ammonsalz zum Teil im Leder verblieb und bei der Aziditätsbestimmung mit dem Bikarbonat reagiert, so daß ein Säuregehalt vorgetäuscht wird:



<sup>1)</sup> J.I.S.L.T.C. 8, 209 (1924); Coll. 1925, 168.

<sup>2)</sup> Coll. 1929, 397.

<sup>3)</sup> W. Schindler, K. Klanfer und E. Flaschner, Coll. 1929, 472.

<sup>4)</sup> Die Hydroxylionenkonzentration eines Basen-Salz-Puffers  $[\text{OH}'] = K \cdot \frac{[\text{Base}]}{[\text{Salz}]}$ . (K = Dissoziationskonstante der schwachen Base). Für einen Ammoniak-Ammonsalzpuffer ( $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) gilt:  $[\text{OH}'] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4\text{X}]}$ , d. h. abnehmende Alkalität bei abnehmenden Ammoniak- und zunehmenden Ammonsalzkonzentrationen.

<sup>5)</sup> Coll. 1929, 493.



Jedenfalls verdienen Ammoniak-Ammonsalzpuffer wegen ihrer milden Wirkung, die auf Neutralisation der freien Säure beschränkt bleiben kann, ohne den Basizitätsgrad des im Leder vorhandenen Chromsalzes zu erhöhen, die Beachtung des Praktikers. Man kann solche Puffer auch durch Zusatz von Ammonsalz zu irgendeinem Neutralisationsmittel (z. B. Soda, Borax, Bikarbonat usw.) herstellen und durch Dosierung des Ammonsalzzusatzes jede gewünschte Alkalität erreichen<sup>1)</sup>.

In Tabelle 133 sind einige Zahlen aus der mehrfach zitierten Arbeit von Schindler, Klanfer und Flaschner zusammengestellt, um einen Vergleich der verschiedenen Neutralisationsmittel in ihrer Wirkung auf das Leder zu erleichtern.

Tabelle 133.

Art des Neutralisationsmittels	Menge (% vom Leder)	Temperatur	Dauer (in Stunden)	Abnahme des Säuregehalts in % des ursprünglichen Säuregehalts	
				In der Narbenschnitt	In der Mittelschicht
NaHCO <sub>3</sub>	1	20 <sup>0</sup>	2	31,6	12,0
„	2	20 <sup>0</sup>	1/2	55,8	29,0
„	2	20 <sup>0</sup>	2	44,5	36,3
„	4	20 <sup>0</sup>	2	70,8	52,0
„	2	40 <sup>0</sup>	1/2	77,4	35,0
„	2	40 <sup>0</sup>	2	55,0	25,7
„	2	60 <sup>0</sup>	1/2	67,0	36,5
„	2	60 <sup>0</sup>	2	47,0	31,5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 <sup>2)</sup>	20 <sup>0</sup>	1/2	58,5	15,4
„	2	20 <sup>0</sup>	2	50,5	19,5
„	4	20 <sup>0</sup>	1/2	96,0	30,8
„	4	20 <sup>0</sup>	2	88,6	50,0
NaOH	2	20 <sup>0</sup>	1/2	77,8	14,1
„	2	20 <sup>0</sup>	2	74,0	14,6
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	2	30 <sup>0 3)</sup>	1/2	66,5	7,6
„	2	30 <sup>0</sup>	2	67,2	21,0
„	4	60 <sup>0 3)</sup>	1/2	81,7	35,0
„	4	60 <sup>0</sup>	2	87,0	61,5
Wasserglas	2	20 <sup>0</sup>	1/2	100,0	19,7
„	2	20 <sup>0</sup>	2	103,0	21,6
NH <sub>3</sub> + 2 NH <sub>4</sub> Cl	2	20 <sup>0</sup>	1/2	19,5	3,5
„	2	20 <sup>0</sup>	2	18,0	2,3
NH <sub>3</sub> + 1/2 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	20 <sup>0</sup>	1/2	37,0	—0,6
„	2	20 <sup>0</sup>	2	26,0	—8,4

Das Neutralisieren erfolgt unmittelbar nach dem ersten Waschen, und zwar zumeist im gleichen Faß unter portionenweisem Zulauf der Lösung des Neutralisationsmittels (durch die hohle Achse). Die Temperatur des Bades beträgt zweckmäßig 30—40<sup>0</sup> C, die Dauer der Behandlung je nach der Dicke des Leders 1/2—2 Stunden. Die Mengen der anzuwendenden Neutralisationsmittel hängen

<sup>1)</sup> Vgl. auch E. Stiasny, Coll. 1912, 293 und Coll. 1926, 420.

<sup>2)</sup> Auf NaHCO<sub>3</sub> umgerechnet; dies gilt für alle folgenden Zahlen.

<sup>3)</sup> Wegen Löslichkeit des Borax.

sehr von der Art der Gerbung und der Gründlichkeit des vorhergegangenen Auswaschens ab. Bei Einbadledern ist der Basizitätsgrad der Ausgerbbühe (Soda-zusätze) von besonderem Einfluß auf das Maß der noch notwendigen Neutralisierung. Zweibadleder erfordern etwas weniger Neutralisationsmittel als Einbadleder, da der im zweiten Bade vorhandene Thiosulfatüberschuß schon etwas neutralisierend gewirkt hat.

Von den meist verwendeten Neutralisationsmitteln (Bikarbonat und Borax) werden 1—3%, von Soda  $\frac{1}{2}$ —1% verwendet. Bei Verwendung von Ammoniak-Ammonsalzpuffern werden diese Mengen zweckmäßig erhöht und entsprechende Mengen Ammonsalz (Ammonchlorid oder Ammonsulfat) zugesetzt. Je nach der gewünschten Pufferung betragen die Ammonsalzzusätze 100—200% der Menge des Neutralisationsmittels. Von anderen, zur Neutralisation verwendeten oder vorgeschlagenen Stoffen seien erwähnt: Ammonbikarbonat<sup>1)</sup>, das auch in größeren Mengen (6% vom Falzgewicht) ohne nachteilige Wirkung verwendet werden kann; seine milde Wirkung beruht auf der Pufferbildung von hydrolytisch gebildetem Ammoniak und unhydrolysiertem Salz. Ausschlagbildung wird weitgehend vermieden. Ferner Natriumphosphat  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (3—4%) und Magnesiumkarbonat (2—3%). Die Wirkung des Magnesiumkarbonats ist eine außerordentlich milde und nicht immer ausreichende, da dieses Salz nur sehr wenig löslich ist; es hat den Vorteil, nur mit der freien, nicht aber mit der an Chrom gebundenen Säure zu reagieren. Auch Thiosulfat (3—4%) wirkt sehr milde. Pyridin wurde in 4%iger wäßriger Lösung von K. H. Gustavson<sup>2)</sup> zur Bestimmung der freien bzw. an Kollagen gebundenen Säure verwendet unter der Voraussetzung, daß das an Cr gebundene  $\text{SO}_4$  mit Pyridin nicht reagiert. Bertsch<sup>3)</sup> schlug Pyridin zur Neutralisation von Chromleder vor und wies auf die Verwendung von Pyridin zur Entsäuerung in der Textilindustrie hin.

In manchen Betrieben wird die Neutralisation durch aufeinanderfolgenden Zusatz eines stärkeren und eines schwächeren Neutralisationsmittels durchgeführt, so zwar, daß die Hauptmenge der freien Säure z. B. durch Zusatz von  $\frac{1}{4}$ % Soda, der Rest durch Bikarbonat oder ein anderes mildes Mittel entfernt wird.

Bei allen Neutralisationsmitteln von Karbonatcharakter ist allmählicher Zusatz zu empfehlen, damit das bei der Einwirkung auf die freie Säure entstehende  $\text{CO}_2$  nicht auflockernd auf das Fasergewebe (loser Narben) wirkt.

Die Verwendung von Chrombrühen mit anionischen Chromkomplexen wird von K. H. Gustavson zur Neutralisation von Chromleder empfohlen. Auch den pflanzlichen Gerbbühen schreibt K. H. Gustavson eine neutralisierende Wirkung auf Chromleder zu, denn der Basizitätsgrad des an die Faser gebundenen Chromsalzes wächst durch Nachbehandlung des Leders mit pflanzlichen Gerbbühen. Dies ist für jene Ledersorten von praktischer Bedeutung, die vor dem Färben mit pflanzlichen Gerbbühen (Sumach, Gambir u. a.) oder mit Farbolholzauszügen behandelt werden.

<sup>1)</sup> E. Immendörfer, Coll. 1926, 421.

<sup>2)</sup> Coll. 1927, 496.

<sup>3)</sup> Coll. 1926, 421.

Als einfache Betriebskontrolle des Neutralisierens pflegt man an den Schnitt einer dicken Lederstelle ein Lackmuspapier zu drücken. Man beobachtet nach kurzer Einwirkung des Neutralisationsbades ein Neutralwerden der Außenschichten und dann ein allmähliches Vorrücken der neutralisierten Zone. In manchem Betriebe legt man Wert auf vollständige Neutralisierung der ganzen Schichtdicke, während man in anderen Betrieben eine dünne saure Mittelschicht gerne zurückläßt. Man rechnet damit, daß die Säure dieser Mittelschicht durch die Fettseifenemulsion des späteren Fettlickers neutralisiert wird und hält die hierbei auftretende Bildung von freien Fettsäuren bzw. Chromseifen für vorteilhaft für den Griff des fertigen Leders. Man könnte die unvollständige Neutralisation von Chromleder auch durch Beobachtungen von H. B. Merrill und I. G. Niedercorn<sup>1)</sup> stützen, wonach die Fettaufnahme der Außenschichten um so reichlicher erfolgt, je größer der Gehalt des Leders an freier Schwefelsäure nach dem Neutralisieren ist. Es dürfte aber doch zu empfehlen sein, die Gefahren, welche bei einer unvollständigen Neutralisierung entstehen können, zu vermeiden. Hierbei handelt es sich vor allem um Ausschlagbildung am fertigen Leder und — beim Hinausdiffundieren von Säure an die Narbenoberfläche — um Bildung von schmierigen Chromseifen beim Fettlickern. Ein vollständiges Durchneutralisieren des Leders ist ohne Gefahr einer Überneutralisation des Narbens möglich und um so leichter erzielbar, je geringer die Hydroxylionenkonzentration (Alkalität) des Neutralisationsbades gewählt wird. Aus diesem Grunde ist die Verwendung von geeigneten Puffern besonders zu empfehlen.

Nach beendeter Neutralisation müssen die gebildeten Salze (hauptsächlich Alkalisulfat) durch gründliches Waschen wieder entfernt werden. Dies geschieht anschließend an die Neutralisierung im gleichen Fasse mit zufließendem warmem Wasser (40—50° C) bei Anwendung der Gittertüre und führt in  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde zum Ziel. Die Entfernung der im neutralisierten Leder zurückgebliebenen Neutralsalzmengen ist aus folgenden Gründen notwendig: Die Gefahr der Ausschlagbildung im fertigen Leder wird durch unausgewaschene Salze erhöht; das Fettlickern wird durch Vergrößerung der Fettemulsion erschwert; neutralsalzhaltiges Leder ist hygroskopisch und verursacht bei der Verwendung als Schuhoberleder ein feuchtkaltes Gefühl.

Die dem Neutralisieren und Waschen folgenden Vorgänge des Färbens und Fettlickerns sollen unmittelbar angeschlossen werden; andernfalls besteht die Gefahr, daß die in der Mittelschicht etwa zurückgebliebenen Säuremengen an die Narbenoberfläche diffundieren und dort Störungen beim Fetten verursachen. In jenen Fällen, wo das Fettlickern nicht am gleichen Tage wie das Neutralisieren erfolgen kann, soll man sich durch Andrücken von Lackmuspapier an die Narbenoberfläche, an die Fleischseite und an den Schnitt überzeugen, ob der gewünschte Neutralisationseffekt noch besteht; andernfalls muß nachneutralisiert und nachgewaschen werden.

---

<sup>1)</sup> Ind. and Eng. Chem. **21**, 364 (1929); Coll. 1929, 404.

## 26. Kapitel.

## Färben und Fettlickern.

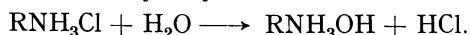
## Das Färben von Chromleder.

Es ist nicht der Zweck der Ausführungen dieses Abschnittes, Farbrezepte mit genauer Beschreibung der Arbeitsweise und Auswahl bestimmter Farbstoffe zu geben, sowie alle die mannigfaltigen Färbemethoden zu schildern, mit denen in der Praxis gearbeitet wird. Die Kunst des Färbens — und besonders die Erzeugung besonderer Effekte in der Feinlederfärberei — lernt man am besten im Betrieb, und die Wahl der Farbstoffe wird durch die Ratschläge der Farbstoffindustrie erleichtert, deren Erfahrungen und Sonderkenntnisse dem Lederfärber stets zur Verfügung gestellt werden. In diesem Abschnitte sollen nur einige allgemeine Gesichtspunkte angegeben werden, deren Kenntnis zur Vermeidung grundsätzlicher Fehler nützlich sein kann<sup>1)</sup>.

Zum Färben von Chromleder werden hauptsächlich Teerfarbstoffe, daneben aber auch natürliche Farbstoffe verwendet. Von den Teerfarbstoffen kommen hauptsächlich die sauren, basischen und substantiven Farbstoffe in Betracht. Ferner haben auch Alizarinfarbstoffe (= Beizenfarbstoffe) und Schwefelfarbstoffe Eingang in die Lederfärberei gefunden.

Die sauren Farbstoffe sind Sulfosäuren, die in Form ihrer Salze in Handel kommen und aus diesen Salzen durch Zusatz von Säuren freigemacht werden können:  $R\ SO_3Na + HX \longrightarrow R\ SO_3H + NaX$ .

Die basischen Farbstoffe sind organische Basen, die als Salze (meist Chloride) in Handel kommen und durch Hydrolyse dieser Salze freiwerden:



Die substantiven oder sog. Baumwollfarbstoffe sind größtenteils Sulfosäuren von Disazoverbindungen (z. B. Benzidin) und kommen in Form von Salzen dieser Säure in Handel. Man versteht unter substantiven Farbstoffen alle jene Azofarbstoffe, die aus ihren Lösungen mit Schwefelsäure ausgefällt werden.

Das Färben mit sauren Farbstoffen erfolgt zumeist ohne Säurezusatz. In manchen Fällen wird Ameisensäure (bis zu 50 % Ameisensäure [50 %ig] vom Gewicht des Farbstoffes) zugesetzt. Dies gilt besonders dann, wenn reichlichere Farbstoffmengen zwecks Erzielung höherer Farbstoffaufnahme verwendet werden oder wenn nach dem Fettlickern gefärbt wird oder wenn zur besseren Durchfärbung anfangs etwas Ammoniak zum Färbebad zugesetzt wurde. Der Säurezusatz wird erst nach einiger Färbezeit und portionenweise gegeben.

In bezug auf Lichtechtheit übertreffen die sauren Farbstoffe die basischen Farbstoffe; sie sind aber weniger lichtecht als die substantiven Farbstoffe. Was das Deckungsvermögen betrifft, so werden die sauren Farbstoffe von den sub-

<sup>1)</sup> Im übrigen sei auf das Buch von M. C. Lamb, Lederfärbung und Lederzurichtung, 2. Aufl., Deutsche Bearbeitung von L. Jablonski (Berlin 1927), und auf die gedruckten Anleitungen der führenden Farbenfabriken hingewiesen.

stantiven und ganz besonders von den basischen Farbstoffen übertroffen. Dies gilt auch bezüglich des beim Glanzstoßen erzielten Glanzes. Beim Färben heller Töne ist ein Zusatz von Stoffen zu empfehlen, die den Färbevorgang verlangsamten und lichtere sowie egalisiertere Färbungen bewirken; hierzu gehören pflanzliche Gerbstoffe (Sumach) und neuerdings ganz besonders neutralisierte synthetische Gerbstoffe (Tamol).

Basische Farbstoffe ziehen auf Chromleder nicht direkt auf. Es ist nötig, vorher mit pflanzlichen Gerbstoff- oder Farbholzauszügen vorzubehandeln; durch eine Vorfärbung mit sauren oder substantiven Farbstoffen (oder Gemischen beider) wird das Bindevmögen für basische Farbstoffe erhöht. Das Färben mit basischen Farbstoffen erfolgt unter Zusatz von etwas Essigsäure. Dadurch soll das Freiwerden und Aufziehen der Farbbase verlangsamt und die Färbung gleichmäßiger gestaltet werden. Das Hydrolysegleichgewicht  $\text{RNH}_3\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RNH}_3\text{OH} + \text{HX}$  wird durch die Faser (infolge Entziehung der Farbbase) nach rechts, durch Säurezusatz nach links verschoben. Letzteres bedeutet eine Hemmung der Farbbasenbildung. Essigsäure wird besonders auch beim Lösen der basischen Farbstoffe zugesetzt, wenn das verfügbare Wasser temporäre Härte enthält; denn die Farbbase gibt mit den Bikarbonaten des Calciums und Magnesiums unlösliche Farbsalze, wodurch ein Farbstoffverlust und die Gefahr der Fleckenbildung verursacht werden.

Substantive Farbstoffe ziehen direkt auf Chromleder und werden allein (besonders für schwarze Leder) oder in Kombination mit anderen Farbstoffen verwendet. Sie färben nur oberflächlich an, so daß der Schnitt des Leders in der Mitte ungefärbt erscheint. Für das Färben mit substantiven Farbstoffen ist es wichtig, daß das Leder gut neutralisiert und dann gut gewaschen wurde und daß unmittelbar nach dem Neutralisieren und Waschen gefärbt wird; denn schon geringe Mengen von Säure, die etwa aus dem Innern des Leders an die Oberfläche gelangen, oder von Alkali, das bei ungenügendem Waschen im Leder verblieben ist, bewirken einen starken und unerwünschten Farbumschlag. Das Fettlickern muß wegen der Alkaliempfindlichkeit der substantiven Farbstoffe mit neutralen Fettemulsionen erfolgen; dies gilt sowohl dann, wenn nach dem Färben, wie wenn vor dem Färben gefettlickert wird. Gefärbt wird stets ohne Säurezusatz.

Auch auf pflanzlich vorbehandelte Leder ziehen substantive Farbstoffe schlecht auf. Eine eventuelle Behandlung mit pflanzlichen Gerbstoff- oder Farbholzauszügen muß also stets nach der Vorfärbung mit substantiven Farbstoffen erfolgen.

Alizarinfarbstoffe färben gut durch. Es wird für helle Töne empfohlen, dem erschöpften Farbbad 1—2% Gambir zuzusetzen.

Zur Unterscheidung von sauren, basischen und substantiven Farbstoffen wird folgendes Verfahren empfohlen<sup>1)</sup>: Eine kleine Messerspitze des Farbstoffes wird im Reagenzglas gelöst und ein Faden Wolle sowie ein Faden tannierte Baumwolle darin eine halbe Minute kochend gefärbt. Erscheint die Baumwolle gefärbt, die Wolle aber nicht (oder ungenügend) gefärbt, so liegt ein basischer Farbstoff vor. Wird nur die Wolle, nicht aber die Baumwolle gefärbt, so handelt

<sup>1)</sup> O. Zohlen, Ludwigshafen, Vier Vorträge über Lederfärberei.

es sich um einen sauren oder substantiven Farbstoff. Zur Unterscheidung zwischen diesen beiden behandelt man untannierte Baumwolle ohne Essigsäurezusatz mit der Farbstofflösung. Wird die Baumwolle gefärbt, so liegt ein substantiver Farbstoff, im anderen Falle ein saurer Farbstoff vor.

Eine einfachere Prüfung besteht darin, daß man eine Probe der Farbstofflösung mit Soda, eine andere mit Schwefelsäure versetzt. Mit Soda werden basische Farbstoffe, mit Schwefelsäure substantive Farbstoffe gefällt; saure Farbstoffe bleiben un gefällt. Die farbstoffliefernden Firmen geben übrigens stets bekannt, welcher Gruppe der gelieferte Farbstoff angehört.

Basische Farbstoffe dürfen weder mit sauren, noch mit substantiven Farbstoffen gemischt werden. Saure und substantive Farbstoffe dürfen miteinander gemischt werden.

Zur Herstellung der Farbstofflösungen empfiehlt es sich, die abgewogene Farbstoffmenge in siedend heißes Wasser einzustreuen und gut durchzurühren. (Auramin und Vesuvin sind hitzeempfindlich und dürfen nicht über 70° C erhitzt werden.) In manchen Fällen wird es zweckmäßig sein, Stammlösungen herzustellen und von diesen abgemessene Mengen zur Bereitung des Farbbades zu verwenden. Für die Stammlösung rechnet man auf 50 l Wasser als Höchstmenge 1 kg basische oder substantive Farbstoffe bzw. 2 kg saure Farbstoffe. Die Stammlösungen werden vor ihrer Verwendung durch Baumwolltuch filtriert. Hartes Wasser ist zum Lösen der Farbstoffe und zwar besonders der basischen Farbstoffe ungeeignet. Bei Verwendung von Kondenswasser ist auf Eisenfreiheit zu achten. Essigsäurezusatz zum Wasser ist bei basischen Farbstoffen zur Vermeidung unliebsamer Trübungen zu empfehlen. Die im Handel befindlichen Farbstoffe haben eine Löslichkeit von wenigstens 10 g pro Liter Kondenswasser. Bei schwierig in Lösung gehenden basischen Farbstoffen ist zu empfehlen, die abgewogene Farbstoffmenge mit 50%iger Essigsäure oder mit Spiritus oder Glycerin anzurühren und dann mit heißem Wasser zu verdünnen.

In jenen Fällen, wo pflanzliche Gerbstoffe (besonders Sumach und Gambir) oder pflanzliche Farbstoffe (besonders Gelbholzextrakt) zum Grundieren Verwendung finden, kann man durch darauffolgenden Zusatz geeigneter Metallsalze (besonders Titan- und Molybdänsalze) eine Färbung erzielen, die den Verbrauch basischer Farbstoffe (bei der Nachfärbung) sparsamer gestaltet.

Gefärbt wird meist im Faß mit 150—250% Farbflotte (% vom Falzgewicht) bei 40—45° C. Die Farbstofflösung wird durch die hohle Achse zufließen gelassen.

Einige Beispiele sollen einen Überblick über die in der Praxis zumeist üblichen Färbeverfahren bieten.

1. Grundieren mit einem Gemisch von substantiven und sauren Farbstoffen. Zusatz von pflanzlichen Gerbstoffen (z. B. 1% Sumach oder Gambir). Spülen. Ausfärben mit basischen Farbstoffen.
2. Grundieren mit 1—3% Gambir- oder Sumachextrakt oder Kastanienextrakt oder Gelbholzextrakt. Nach 15—20 Minuten evtl. Zusatz von 0,15—0,2% Titankaliumoxalat oder Antimonsalz. Dann Zufießen von saurem Farbstoff; nach 20 Minuten Spülen mit Wasser. Ausfärben (45 Minuten) in frischem Farbbad mit basischen Farbstoffen.

3. Grundieren mit einem Gemisch von Sumachextrakt und saurem Farbstoff. Zusatz von Titankaliumoxalat. Spülen. Ausfärben in frischem Farbbad mit basischen Farbstoffen.
4. (Für Schwarz) 1% substantives Chromlederschwarz. Eventuell (z. B. bei Velourledern) nachträglicher Zusatz von Blauholzextrakt (Hämatin) oder von basischen schwarzen Farbstoffen.

### Das Fettlickern von Chromleder.

Die Fattung des Chromleders gehört zu den wichtigsten und für die Güte des Leders ausschlaggebendsten Operationen des Chromgerbbetriebes. Sie unterscheidet sich wesentlich von der althergebrachten Fattung, die durch Schmieren oder durch Einbrennen von Fettgemischen den pflanzlich gegerbten Ledern die wünschenswerte Geschmeidigkeit erteilt. Die chromgaren Fein- und Oberleder erhalten das Fett in Form wäßriger Emulsionen. Die Ausarbeitung dieser Fattungsmethode trug wesentlich zu dem technischen Erfolg der Chromgerbung bei.

Man nennt die zur Fattung von Chromleder verwendeten Fettemulsionen Fettlicker (fat-liquor) und den Vorgang des Fettens Fettlickern. Das Verständnis dieses Vorganges setzt einige Kenntnisse über das Wesen und die Eigenschaften von Emulsionen voraus.

Emulsionen sind feine Verteilungen einer Flüssigkeit (z. B. Öl) in einer anderen Flüssigkeit (z. B. Wasser). Die beiden Flüssigkeiten dürfen natürlich nicht oder nur in sehr beschränktem Maße mischbar sein. Man nennt solche Gebilde zweiphasige Systeme und unterscheidet die disperse Phase (die Öltröpfchen) und das Dispersionsmittel (Wasser). Die disperse Phase ist unzusammenhängend, das Dispersionsmittel ist zusammenhängend (die Engländer sprechen von internal phase und external phase).

Diese zweiphasigen Emulsionen sind gerbereitechnisch ohne Bedeutung. Es lassen sich nämlich nur sehr geringe Ölmengen mit Wasser zu einer beständigen Emulsion vereinen. Eine solche Emulsion findet sich z. B. im Kondenswasser, das sich bekanntlich nur schwer vom Öl befreien läßt. Zweiphasige Emulsionen lassen sich nur bis zu einem Höchstgehalt von 2% Öl herstellen. Sie sind daher zum Fettlickern ungeeignet und es soll nur das Wichtigste darüber gesagt werden.

Die Ölteilchen haben eine Größe von  $d = \text{ca. } 10^{-5} \text{ cm}$  (0,1  $\mu$ ) bis  $10^{-4} \text{ cm}$  (1  $\mu$ ) und darüber; sie sind also etwas größer als die Teilchen kolloider Lösungen (0,001 — 0,1  $\mu$ ). Sie zeigen die Brown'sche Bewegung, sofern sie nicht größer als 3—5 $\mu$  sind. Sie sedimentieren deshalb nicht bzw. nur außerordentlich langsam. Die Beständigkeit dieser Emulsionen wird durch die elektrische Ladung der Ölteilchen verursacht. Diese stoßen sich gegenseitig ab, wodurch ein Zusammenfließen zu großen Tropfen verhindert wird. Die Ladung ist negativ, wie man aus Kataphoreseversuchen erkennen kann; sie wird auf Adsorption negativer Ionen aus dem Dispersionsmittel zurückgeführt. Wenn das Dispersionsmittel reines Wasser ist, so sind es die Hydroxylionen desselben, die überwiegend adsorbiert werden; ist das Dispersionsmittel eine Elektrolytlösung, so kommen die Anionen der Elektrolyte in Betracht. Da mehrwertige Ionen besonders stark adsorbiert werden, so läßt sich die Ladung durch mehrwertige Anionen (z. B. Ferrocyanalkali) erhöhen, durch mehrwertige Kationen (z. B.  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ) verringern. Parallel damit wird die Beständigkeit der Emulsionen größer bzw.

geringer. Hiervon macht man bei der Entölung von Kondenswasser Gebrauch. Die Potentialdifferenz der Öltröpfchen gegen reines Wasser beträgt ca. 0,05 Volt. Die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser ist sehr groß.

Um zu Emulsionen zu gelangen, die sich zum Fettlickern eignen, muß neben Öl und Wasser noch ein dritter Stoff zugegen sein: der Emulgator. Man hat also ein dreiphasiges System, bestehend aus disperser Phase, Dispersionsmittel und Emulgator. (Statt Emulgator sagt man auch Emulgierungsmittel oder Emulsionsträger.)

Der Emulgator ist nicht einfach im Dispersionsmittel gelöst, denn dies würde keine neue Phase darstellen. Das Wesen des Emulgators besteht vielmehr darin, daß er an der Grenzfläche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel adsorbiert wird, daß er also als feine Grenzschicht die einzelnen Teilchen der dispersen Phase umhüllt und dadurch eine Trennungsfäche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel bildet.

Solche dreiphasige Emulsionen lassen sich in großer Mannigfaltigkeit und in allen Konzentrationsverhältnissen darstellen. Es gibt ferner nicht nur Emulsionen, in denen das Öl die disperse Phase und das Wasser das Dispersionsmittel ist, sondern auch solche, wo umgekehrt das Wasser die disperse Phase und das Öl das Dispersionsmittel bildet. Man unterscheidet dementsprechend Öl-in-Wasseremulsionen und Wasser-in-Ölemulsionen (siehe Abb. 96 und 97).

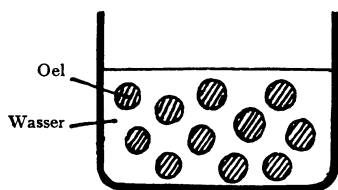


Abb. 96.  
Öl-in-Wasser-Emulsion.

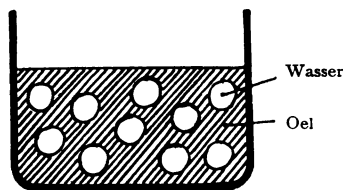


Abb. 97.  
Wasser-in-Öl-Emulsion.

In beiden Emulsionen kann das Mengenverhältnis zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel beliebig sein. Das Dispersionsmittel braucht also nicht zu überwiegen. Man kennt Öl-in-Wasser-Emulsionen mit über 90% Öl und Wasser-in-Öl-Emulsionen mit über 90% Wasser<sup>1)</sup>.

Für das Fettlickern sind nur die Öl-in-Wasser-Emulsionen brauchbar. Die Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion ist also zu vermeiden. Sie kann aber unter Umständen entstehen und soll deshalb ebenfalls besprochen werden.

Je nach Wahl des Emulgators kann man aus einem Öl und Wasser entweder eine Öl-in-Wasser-Emulsion oder eine Wasser-in-Öl-Emulsion erhalten. Die einfachste Art, zu erkennen, welcher Typus vorliegt, beruht darauf, daß jede Emulsion durch Zusatz ihres Dispersionsmittels verdünnt werden kann, ohne zu leiden. Wenn eine Emulsion also Zusatz von Wasser verträgt, so war es eine Öl-in-Wasser-Emulsion. Eine andere Unterscheidung (nach Clayton) beruht

<sup>1)</sup> Bei solchen „konzentrierten“ Emulsionen muß man eine Deformation der kugeligen Teilchen der dispersen Phase annehmen, denn bei Kugelgestalt kann das Volumen der dispersen Phase im Maximum nur 74% des Gesamtvolumens betragen.



darauf, daß die elektrische Leitfähigkeit der Öl-in-Wasser-Emulsion beträchtlich ist, während die Wasser-in-Öl-Emulsion fast gar nicht leitet.

Auch in den dreiphasigen Emulsionen besteht eine Potentialdifferenz zwischen Ölteilchen und Wasser. Die Größe der Öltröpfchen entspricht ungefähr der bei zweiphasigen Emulsionen. Die Grenzflächenspannung ist aber wesentlich kleiner, und es ist eine der wichtigsten Funktionen des Emulgators, die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser zu verringern; der Emulgator bildet hierbei eine Brücke zwischen den beiden anderen Phasen. Die Grenzflächenspannung Öl-Wasser ist nämlich größer als die Summe der Grenzflächenspannungen zwischen Öl und Emulgator und zwischen Emulgator und Wasser: Öl-Wasser  $>$  Öl-Emulgator + Emulgator-Wasser. Der Emulgator verbindet also zwei sich nicht benetzende Stoffe, indem er mit beiden mehr oder weniger stark benetzende Grenzflächen bildet. Man pflegt deshalb die Wirksamkeit eines Emulgators nach seiner Fähigkeit zu beurteilen, die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser zu vermindern. Die von Donnan eingeführte Messung der Grenzflächenspannung mit der Tropfpipette ist also für Emulsionen wichtig. Hervorgehoben sei, daß nicht die Oberflächenspannung (zwischen Öl und Luft) maßgebend ist, sondern die Grenzflächenspannung zwischen Öl und wäßrigem Dispersionsmittel. So z. B. können zwei Öle gleiche Oberflächenspannung, aber verschiedene Grenzflächenspannung gegen Wasser haben. Als Beispiel führt Clayton<sup>1)</sup> Terpentin und Mineralöl an, welche beide eine Oberflächenspannung von 31,5 dyn/cm haben; die Grenzflächenspannung gegen Wasser ist aber bei Terpentin 115 dyn/cm und bei Mineralöl 79 dyn/cm. Bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung begnügt man sich in der Regel mit relativen Werten. Man vergleicht die Tropfenzahl, die beim Einfließen eines bestimmten Öles in Wasser auftritt, mit der Tropfenzahl, die unter sonst gleichen Verhältnissen entsteht, wenn man das Öl oder das Dispersionsmittel oder den Emulgator ändert. Der Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung und Tropfenzahl ergibt sich daraus, daß eine Zerlegung in feine Tropfen mit einer Oberflächenvergrößerung verknüpft ist und daß die Grenzflächenspannung jeder Oberflächenvergrößerung entgegenwirkt. Je kleiner die Grenzflächenspannung ist, desto kleinere Tropfen können sich also bilden, und desto mehr Tropfen werden aus einem gegebenen Volumen entstehen können. Die Grenzflächenspannung ist demnach umgekehrt proportional zur Tropfenzahl.

In den folgenden Tabellen 134—138 sind Vergleichswerte von Grenzflächenspannungen (Tropfenzahlen) verschiedener Öle (gegen Wasser) und der Einfluß angegeben, den Neutralsalze, Seifen sowie sulfonierte Öle und sulfonierte Fettsäuren auf die Grenzflächenspannung ausüben.

Tabelle 134<sup>2)</sup>.

1 g Klauenöl . . . . .	18 Tropfen
1 g Olivenöl . . . . .	20 „
1 g Leinöl . . . . .	18 „
1 g Rizinusöl . . . . .	9 „
1 g Mineralöl . . . . .	9 „

<sup>1)</sup> W. Clayton, Die Theorie der Emulsionen und der Emulgierung; Deutsche Übersetzung (Berlin 1924), 85.

<sup>2)</sup> L. Meunier, Coll. 1910, 279.

Tabelle 135<sup>1)</sup>.

Einfluß von NaCl-Zusatz auf die Grenzflächenspannung.	
1 g Klauenöl in Wasser . . . . .	18 Tropfen
1 g „ „ 1proz. NaCl-Lösung . . . . .	19 „
1 g „ „ 5 „ „ „ . . . . .	24 „
1 g „ „ 10 „ „ „ . . . . .	31 „

Tabelle 136<sup>2)</sup>.

Klauenöl in Wasser . . . . .	17 Tropfen
„ „ 0,075proz. Seifenlösung . . . . .	41 „
„ „ 0,1 „ „ . . . . .	∞ (Strahl)

Tabelle 137<sup>3)</sup>.

a) 1 g Klauenöl in Wasser . . . . .	18 Tropfen
1 g „ „ 0,5proz. Lösung von Ammoniumsulfurizinat . . . . .	29 „
1 g „ „ 1 „ „ „ „ . . . . .	37 „
1 g „ „ 2 „ „ „ „ . . . . .	50 „
1 g „ „ 4 „ „ „ „ . . . . .	75 „
1 g „ „ 5 „ „ „ „ . . . . .	107 „
1 g „ „ 6 „ „ „ „ . . . . .	∞ (Strahl)
b) 1 g Klauenöl in 0,5proz. Lösung von Na-Sulfurizinat . . . . .	44 Tropfen
1 g „ „ 1 „ „ „ „ . . . . .	67 „
1 g „ „ 2 „ „ „ „ . . . . .	104 „
1 g „ „ 2,5 „ „ „ „ . . . . .	∞ (Strahl)

Tabelle 138<sup>4)</sup>.

Mineralöl in Wasser . . . . .	27 Tropfen
„ „ 0,2proz. Lösung von sulf. Klauenöl . . . . .	43 „
„ „ 0,4 „ „ „ „ . . . . .	77 „
„ „ 0,6 „ „ „ „ . . . . .	99 „
„ „ 0,8 „ „ „ „ . . . . .	126 „
„ „ 1,0 „ „ „ „ . . . . .	∞ (Strahl)

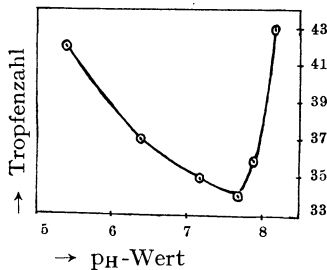


Abb. 98.

Einfluß von sulfonierten Tran auf die Grenzflächenspannung Mineralöl-Wasser bei verschiedenen pH-Werten.

Man sieht aus diesen Zahlen, daß Kochsalz die Grenzflächenspannung von Klauenöl deutlich verringert, und daß Seifen ein ganz außerordentliches Emulgierungsvermögen besitzen. Besonders wichtig ist der Einfluß des Aziditätsgrades auf die Grenzflächenspannung. Abb. 98 zeigt den Einfluß eines sulfonierten Trans auf die Grenzflächenspannung zwischen Mineralöl und Wasser bei Zusatz wachsender Alkalimengen. Es zeigte sich bei  $p_H = 7,7$  ein Maximum der Grenzflächenspannung und überraschender Weise bei gleichem  $p_H$ -Wert ein Optimum der Emulsionsbeständigkeit<sup>5)</sup>. W. Schindler<sup>6)</sup> fand unter anderen Versuchsbedingungen optimale Beständigkeit in einem

1) L. Meunier, Coll. 1910, 279.

2) C. Rieß, Darmstadt, unveröffentlichte Versuche.

3) L. Meunier, Coll. 1910, 208.

4) C. Rieß, Coll. 1925, 517.

5) E. Stiasny und C. Rieß, Coll. 1925, 518.

6) Koll. Zeitschr. 48, 254 (1929); Coll. 1930, 620.

$p_{\text{H}}$ -Bereich von 6,5—11. D. Woodroffe und F. N. Crane<sup>1)</sup> fanden bei Verwendung von Puffern ein  $p_{\text{H}}$ -Bereich von 7,8—12.

Die Bildung einer Emulsion wird durch die Erniedrigung der Grenzflächenspannung begünstigt. Mit zunehmendem  $p_{\text{H}}$ -Wert nimmt — im alkalischen Gebiet — die Leichtigkeit der Emulsionsbildung zu. Für die Beständigkeit einer Emulsion sind aber andere Bedingungen maßgebend. Laugen und Neutralsalze in geringen Mengen erhöhen die Beständigkeit von Öl-Wasseremulsionen (wahrscheinlich infolge Aufladung der Öltröpfchen und Erhöhung der Potentialdifferenz gegen Wasser), während größere Zusätze die Beständigkeit verringern und schließlich zur Koagulation (Entmischung) führen.

Für die Technik des Fettlickerns ist ein Minimum der Grenzflächenspannung nicht erstrebenswert; es genügt die Grenzflächenspannung soweit herabzusetzen, daß Emulsionsbildung unter den üblichen Bedingungen der Fettlickerbereitung zustande kommt. Auch die Beständigkeit des Fettlickers braucht ein bestimmtes Maß nicht zu überschreiten. Die Beständigkeit des Fettlickers hängt in hohem Maße von der Menge des verwendeten Emulgators ab. Wird die zur Erzielung einer ausreichenden Beständigkeit erforderliche Emulgatormenge überschritten, so sinkt das Fettungsvermögen des Lickers. Der Vorgang des Fettlickerns besteht nämlich in einer Zerlegung der Emulsion, derart, daß das Fett durch die Lederfaser gebunden wird und die wäßrige Phase zurückbleibt. Diese Entmischung der Emulsion darf nicht allzuleicht erfolgen, sonst würden die Außenseiten des Leders (Narben- und Fleischseite) die gesamte Fettabscheidung erhalten, wie dies bei fehlerhaft bereiteten Fettlickern oder auch bei ungenügend neutralisierten und gewaschenen Chromledern der Fall sein kann. Die Entmischung darf aber auch nicht allzu schwer erfolgen, was z. B. bei einem Überschuß von Emulgator der Fall wäre, da sonst — infolge allzugroßer Beständigkeit der Emulsion — eine Fettabgabe an die Faser nicht oder nicht ausreichend stattfindet. Der Emulgator selbst ist kein Fettungs-, sondern ein Entfettungsmittel, denn er vermag auch das bereits im Leder vorhandene Fett wieder zu emulgieren und dem Leder zu entziehen. Hierauf beruht die entfettende Wirkung zahlreicher, als Benetzungsmittel bekannter Emulgatoren.

Für den Beständigkeitsgrad einer Fettemulsion ist also das Verhältnis von disperser Phase (Öl) und Emulgator wichtig. Hierzu ist noch ergänzend zu sagen, daß manche Emulgatoren (besonders Seifen) bei starker Überschreitung der optimalen Zusätze koagulierend, also beständigkeitverringern auf die Emulsion wirken. W. Schindler<sup>2)</sup> fand auf Grund einer mikroskopischen Untersuchung von Fettemulsionen, daß die in der Praxis verwendeten Öl-Seifenemulsionen sich bereits im Zustande beginnender Abrahmung befinden.

Auch die Viskositätsverhältnisse sind für die Beständigkeit der Emulsionen von Belang. Durch die Zähigkeit der Emulgatorhüllen um die Öltröpfchen werden diese gegen das Zusammenfließen in erhöhtem Maße geschützt, die Emulsionen also stabilisiert. Manche Emulgatoren verdanken dieser Eigenschaft ihre besondere Wirkung; hierzu gehören die Proteine (Albumine, Kasein, Gelatine), Gummiarten (Gummi arab.) und Kohlehydrate (Saponin); auch dicke Seifen-

<sup>1)</sup> J.I.S.L.T.C. **12**, 419 (1928); Coll. 1929, 86.

<sup>2)</sup> Coll. 1928, 12 und 241.

filme um die Öltröpfchen wirken durch ihre Zähigkeit beständigkeiterhöhend. Für die Zwecke der Lederfettung erscheinen aber solche zähe Häutchen nicht erwünscht, denn sie werden — zusammen mit den Öltröpfchen — vom Leder aufgenommen, trocknen dann zumeist hart an und beeinflussen den Griff und die Weichheit des Leders ungünstig. Auch die Viskosität des Dispersionsmittels, d. h. der wäßrigen Emulgatorlösung kann im Falle des kolloiden Charakters dieser Lösung infolge der sog. „Strukturviskosität“ stabilisierend auf die Öl-emulsion wirken. Da aber diese Strukturviskosität bei den Temperaturen der praktischen Lederfettung (40—60° C) verschwindet, so soll hier nicht weiter die Rede davon sein<sup>1)</sup>.

Es ist heute noch nicht möglich, aus der Leichtigkeit der Emulsionsbildung und aus der Beständigkeit der Emulsion auf die fettende Wirkung derselben zu schließen; es scheint vielmehr, daß die Bedingungen für die letztere verschieden sind von den Bedingungen, welche die beiden ersteren bestimmen. Nach den wenigen, bisher bekannten planmäßigen Arbeiten über diesen Gegenstand<sup>2)</sup> hängt die aufgenommene Fettmenge, sowie die Geschwindigkeit der Fettaufnahme ab von der Art des Emulgators, von der Öltröpfchengröße, von der Temperatur und von der Verdünnung des Fettlickers. Außerdem hat auch die Vorbehandlung des Leders Einfluß auf die Geschwindigkeit der Fettaufnahme.  $p_H$ -Änderungen oder Zusätze, welche eine Tropfenvergrößerung verursachen oder koagulationsbegünstigend wirken, beschleunigen die Fettaufnahme, erhöhen aber auch die Gefahr der Verschmierung des Leders. Temperaturerhöhung vermehrt ebenfalls die Fettaufnahme, wozu bemerkt sei, daß die Beständigkeit der Emulsionen durch Temperaturerhöhung zumeist verringert wird. Aus konzentrierten Fett-emulsionen wird mehr Fett aufgenommen, als aus verdünnten; auch hier wird die Beständigkeit der Emulsion durch Verdünnung im entgegengesetzten Sinne beeinflußt, d. h. durch Verdünnung erhöht. Wenn man also in der Praxis mit heißen, konzentrierten Lickerbrühen arbeitet, so entfernt man sich von den Bedingungen für maximale Beständigkeit<sup>3)</sup>. Je feiner die Emulsion, desto gleichmäßiger ist die Fettaufnahme, desto tiefer dringt das Fett in das Leder ein, desto unvollständiger ist aber auch die Fettaufnahme aus dem Fettlicker. Bei ungeeigneter Vorbehandlung des Leders (Azidität und Farbstoffwahl<sup>4)</sup>) können auch feine Emulsionen Fettabsonderung an der Lederoberfläche verursachen.

Als besonders wichtige Erfahrungstatsachen dürfen hervorgehoben werden, daß jedem Öl-Emulgator-System ein spezifisches optimales  $p_H$ -Bereich zukommt und daß man mit einem Minimum an Emulgator auszukommen trachten soll. Letztere Forderung wird durch einige Versuche bestätigt, bei denen E. Mezey<sup>5)</sup> Gemische von sulfoniertem Klauenöl (bzw. sulfoniertem Tran) mit unsulfonierten Ölen (Klauenöl, Tran, Mineralöl) zum Fettlickern verwendete und die aufgenommenen Fettmengen bestimmte. Es zeigte sich, daß bei wachsendem Zusatz sulfonierter Öle (als Emulgatoren) die Fettaufnahme stetig sinkt.

<sup>1)</sup> Näheres siehe W. Schindler, Coll. 1928, 246.

<sup>2)</sup> Siehe besonders W. Schindler, Coll. 1928, 264; siehe auch E. Stiasny und C. Rieß, Coll. 1925, 498.

<sup>3)</sup> W. Schindler, loc. cit. S. 274.

<sup>4)</sup> Siehe K. Schorlemmer, Coll. 1929, 526.

<sup>5)</sup> Coll. 1928, 209.

Bei der Herstellung von Fettlickern hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die beiden Komponenten: Öl und Emulgator in konzentriertem Zustande, d. h. mit wenig Wasser zusammenzubringen, innig durchzumischen, und dann erst allmählich Wasser zuzusetzen. Das innige Durchmischen kann durch Emulgierungsapparate mit Handbetrieb oder durch mechanische Rührwerke bewerkstelligt werden, oder man kann Öl und Emulgator zusammenschmelzen. Man bereitet sich also erst einen Emulsionskern und verdünnt diesen dann allmählich mit dem Dispersionsmittel (Wasser). Als Emulsionskerne können auch die technischen Emulsionsöle aufgefaßt werden. Diese bilden in vielen Fällen vollständig klare, mehr oder weniger viskose Flüssigkeiten, die beim Verdünnen mit Wasser milchige Emulsionen entstehen lassen; der Emulgator mischt sich mit dem zugesetzten Wasser und das Öl scheidet sich in feiner Verteilung im wäßrigen Dispersionsmittel aus.

Ein Beispiel für die Wichtigkeit der Arbeitsweise bei der Bereitung von Emulsionen gibt W. Jegorkin<sup>1)</sup>: Wenn man 15 g Marseillerseife in heißem (60° C) Wasser löst und 10 g Rizinusöl zugibt, so erhält man nach 5 Minuten Schütteln eine Emulsion, die nur 10 Minuten haltbar ist. Werden aber die obigen Mengen Seife und Rizinusöl zusammengesmolzen und dann in Wasser von 60° C eingegossen und 5 Minuten geschüttelt, so erhält man eine Emulsion, die 6 Stunden haltbar ist.

Für technische Emulsionen kommen hauptsächlich folgende Stoffe in Betracht:

Als disperse Phase: Triglyceride (Knochenöl, Trane, Olivenöl, Rizinusöl, Rüböl, Sesamöl, Baumwollsamensöl); Wachse (Walrat, Wollfett); Kohlenwasserstoffe (Mineralöle, Vaseline).

Als Dispersionsmittel: Wasser bzw. Lösungen des Emulgators, soweit dieser nicht an den Grenzflächen adsorbiert ist; ferner wäßrige Lösungen sonstiger Stoffe (Salze, Alkalien usw.).

Als Emulgatoren:

1. Seifen (Alkalisalze von Fettsäuren und Harzsäure).
2. Sulfonierte Öle.
3. Hydrophile Fettstoffe, z. B. Wollfett, Lecithin, Stearamid, oxydierte Öle (Degras, Moellon).
4. Kohlehydrate (Stärke, Isländisches Moos, Agar, Tragant, Saponin, Gummiarten) und Proteine (Eigelb, Kasein, Milch, Eieralbumin, Gelatosen).
5. Netzmittel.
  - a) Hydroaromatische Hydroxylverbindungen (z. B. Hexalin, Methylhexalin),
  - b) Hydroaromatische Sulfosäuren (z. B. Nekale, Merpine usw.).
6. Emulgatorkombinationen, die sich nach U. J. Thuaud<sup>2)</sup> oft wirksamer erweisen als die Komponenten (z. B. Savonade = Methylhexalin + ölsaures Alkali).

Als weitere Zusätze kommen noch organische Lösungsmittel in Betracht. Zusätze fester, fein verteilter Körper wie z. B. Ruß, kolloider Ton, Tfol (eine

<sup>1)</sup> Coll. 1926, 285.

<sup>2)</sup> Coll. 1913, 219.

nordafrikanische Tonerde), basische Sulfate von Eisen, Kupfer, Nickel, Zink und Aluminium, Eisenhydroxyd, Arsentrisulfid spielen bei technischen Fettlickern für die Lederbereitung keine Rolle.

Anzustreben ist ein Fettlicker, in dem ein Fett von günstigen fettenden Eigenschaften durch sehr geringe Mengen eines stark wirksamen Emulgators in entsprechende Verteilung gebracht wurde.

Eine eingehendere Beschreibung der zur Herstellung von Fettlickern verwendeten Öle und Emulgatoren findet man in den einschlägigen Werken<sup>1)</sup>. Hier seien nur über sulfonierte Öle einige ergänzende Angaben beigelegt.

Die sulfonierten Öle spielen bei der Chromlederfettung eine überragende Rolle; fast alle im Handel unter Phantasienamen erscheinenden „Emulsionsöle“ enthalten sulfonierte Öle. Gegenüber den Seifen besitzen die sulfonierten Öle den Vorzug stärkeren Emulgierungsvermögens und neutraler oder schwach saurer Reaktion. Für die Lederindustrie kommen fast ausschließlich sulfonierte Trane, Klauenöle, Olivenöl und Ricinusöl in Betracht. Man kann schwach- und hochsulfonierte Öle unterscheiden. Je stärker ein Öl sulfoniert wird, desto mehr verliert es seinen Fettcharakter; es verteilt sich feiner in Wasser, wird durch das Leder weniger reichlich aufgenommen und wirkt weniger fettend. Soll das sulfonierete Öl als solches zum Fetten verwendet werden, so genügt eine schwache Sulfonierung, die gerade ausreicht, das Öl in Wasser fein zu verteilen; sollen dagegen andere Öle durch das sulfonierete Öl emulgiert werden, so ist eine stärkere Sulfonierung erforderlich.

Die durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche Glyceride hergestellten sulfonierten Öle bestehen aus sulfonierten und unsulfonierten Bestandteilen; die ersteren sind durch die Sulfonierung wasserlöslich geworden, aber auch die letzteren haben zum Teil eine chemische Veränderung erfahren. Bei der Neutralisation des Sulfonates geht man in der Regel so weit, daß das Produkt in Wasser gegen Methylorange alkalisch und gegen Phenolphthalein sauer reagiert, d. h. daß die  $\text{SO}_4\text{H}$ -Gruppen ganz und die  $\text{COOH}$ -Gruppen teilweise neutralisiert sind. (Wird das Sulfonat mehrere Male hintereinander mit Kochsalzlösung ausgeschüttelt, wie es bisweilen in der Praxis geschieht, so werden ebenfalls die Schwefelsäureestergruppen weitgehend neutralisiert.) Der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert der sulfonierten Öle in wäßriger Lösung ist abhängig von den Sulfonierungsbedingungen einerseits und der Einstellung mit Alkali andererseits; für die  $\text{p}_\text{H}$ -Messung von Fettemulsionen eignet sich gut das Wulff'sche Folienkolorimeter.

Aus einem Gemisch sulfonierter und nicht sulfonierter Fette werden — bei Anwendung genügender Gesamtfettmengen — die nicht sulfonierten Anteile reichlicher aufgenommen als die sulfonierten Anteile<sup>2)</sup>. Bei letzteren nimmt, wie bereits erwähnt, die Aufnahme mit wachsendem Sulfonierungsgrade ab.

Die Emulsionsöle des Handels enthalten zum Teil auch Mineralöle, für deren Verwendung außer ökonomischen Gründen die lösende Wirkung auf feste und harzartige Ausscheidungen, d. h. die Vermeidung von Fettausschlägen auf dem

<sup>1)</sup> Siehe besonders A. Grün, *Analyse der Fette und Wachse* (Berlin 1925), H. Gnam, *Die Fettstoffe in der Lederindustrie* (Stuttgart 1926), und W. Schindler, *Die Grundlagen des Fettlickerns* (Leipzig 1928).

<sup>2)</sup> E. Stiasny und C. Rieß, *Coll.* 1925, 498.

Leder, maßgebend ist. Sollen die Leder nachher mit Deckfarben behandelt werden, so dürfen sie nicht mit mineralöhlhaltigen Fetten gefettet werden.

Bisweilen beobachtet man bei längerem Stehen der sulfonierten Öle eine Verschlechterung des Emulgierungsvermögens (mit Wasser); diesen Fehler kann man meist durch Zusatz von etwas Alkali beheben.

Was die Sulfonierung von Klauenöl anbelangt, so ist es zwecklos, von einem besonders kältebeständigen Öl auszugehen, wenn die Sulfonierungsbedingungen derart sind, daß sich größere Mengen fester Fettsäuren bilden. Es hat sich gezeigt, daß ein Zusatz von 10—20% Rüböl zum Klauenöl bessere Sulfonierungsergebnisse erzielen läßt, als bei Verwendung von Klauenöl allein zu erwarten wären<sup>1)</sup>.

Für die Herstellung der sulfonierten Öle ist die Kenntnis der günstigsten Arbeitsbedingungen wichtig; diese sind sehr von der Art des Öles abhängig und betreffen Temperatur, Schwefelsäuremenge, Einwirkungsdauer und Art des Waschens<sup>2)</sup> des Sulfonates. Die Sulfonierung wird in verbleiten, mit Rühr- und Kühlvorrichtung versehenen Gefäßen vorgenommen; die Schwefelsäuremenge ist sehr verschieden; die Temperaturen bewegen sich unterhalb 40° C.

Der Temperatureinfluß betrifft die Geschwindigkeit der Sulfonierungsreaktion und das Maß der Wiederabspaltung von Schwefelsäure. Bei reiner Ölsäure z. B. verläuft die Schwefelsäureanlagerung an die Doppelbindung bei 0° C wesentlich langsamer als bei Zimmertemperatur; die unerwünschte Wiederabspaltung von Schwefelsäure (unter Bildung fester gesättigter Oxyfettsäuren) kommt aber bei 0° fast gar nicht zur Geltung, während sie bei höheren Temperaturen sehr beträchtliche Maße annimmt. Bei genügend langer Einwirkungsdauer geht deshalb die Sulfonierung bei 0° weiter als bei höheren Temperaturen<sup>3)</sup>.

Allzulange Einwirkung von Schwefelsäure begünstigt, besonders bei erhöhter Temperatur, die hydrolytische Bildung freier Fettsäuren (aus den Glyzeriden).

Über die Art des Waschens (Zahl der Waschungen, Wahl von NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Konzentration der verwendeten Salzlösung usw.) ist zu sagen, daß hiervon der Neutralisationsgrad des sulfonierten Öles und folglich auch seine Zusammensetzung und Eigenschaften abhängig sind<sup>4)</sup>. Das Waschen erfolgt zweckmäßig in einem verbleiten Absatzgefäß mit Bodenhahn. Das Neutralisieren geschieht mit Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak, seltener mit Soda.

Daß sulfonierete Öle nicht nur weich- und geschmeidigmachend auf Chromleder einwirken, sondern auch eine eigene gerbende Wirkung ausüben, wird von K. Schorlemmer<sup>5)</sup> wahrscheinlich gemacht, der die zusammenziehende, sowie zug- und dehnungsverringemde Wirkung von sauren sulfonierten Ölen auf deren Gerbwirkung zurückführt und dies durch die Einwirkung solcher Produkte auf Blöße bestätigt. Als nämlich Blöße zweimal mit je 10% eines Gemisches sulfonierter Öle eine Stunde behandelt und in halb trockenem Zustande gestollt wurde, ergab sich ein volles, reißfestes Leder. Waren die sulfonierten Öle mit Ammoniak neutralisiert, so fehlte die Gerbwirkung; durch Zusatz von Ameisensäure wurde sie wieder hergestellt. Auch die durch das

<sup>1)</sup> M. Auerbach, Coll. 1929, 40.

<sup>2)</sup> Boisseau, Le Cuir **12**, 197 (1923).

<sup>3)</sup> C. Rieß, V.A.G.D.A.-Bericht 1930, 52.

<sup>4)</sup> Siehe auch K. Schorlemmer, Coll. 1929, 531.

<sup>5)</sup> loc. cit. S. 529.

Fettlickern bewirkte Erhöhung der Heißwasserbeständigkeit von Chromleder spricht nach Schorlemmer für eine gerbende Wirkung des Fettlickers. Nach W. Schindler und K. Klanfer<sup>1)</sup> darf man annehmen, daß beim Fettlickern mit sulfonierten Ölen eine Verdrängung von  $\text{SO}_4$ -Resten durch die Fettschwefelsäureester stattfindet.

Für die Beurteilung eines sulfonierten Öles ist letzten Endes der praktische Versuch ausschlaggebend. Die qualitative Untersuchung besteht in der Beurteilung von Farbe, Geruch und Emulgierbarkeit. Zur Prüfung der letzteren schüttelt man einige Tropfen des Öles mit lauwarmem Wasser im Reagenzglas; hierbei können klare (bzw. fast klare, opalisierende) oder milchig weiße Emulsionen entstehen. Für Lickerzwecke bevorzugt man die letzteren, da aus ihnen das Leder reichlicher Fett aufnimmt. Da die Verteilung des Öles in Wasser von der Einstellung des Öles mit Alkali (Neutralitätsgrad) abhängt, so prüft man auch das Verhalten der wäßrigen Emulsion auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnten Alkalis, wobei stärker sulfonierte Öle klar werden.

Für die quantitative Analyse<sup>2)</sup> genügt die Bestimmung des Gesamtfettes, der organisch gebundenen Schwefelsäure, der Säurezahl und des an Fettsäuren gebundenen Alkalis. Die Gesamtfettbestimmung erfolgt durch Kochen des Öles mit verdünnter Mineralsäure und Aufnehmen des abgeschiedenen Fettes mit Äther. Verschiedene Spezialpräparate des Handels lassen sich auf diese Weise nicht zerlegen (z. B. Prästabitöl, Aviol sup. F., Baycolicker); man muß dann aus der Differenz von Flüchtigem und Asche von 100 den Fettgehalt annähernd ermitteln. Für die Bestimmung der organisch gebundenen Schwefelsäure, die ein Maß für die Sulfonierung abgibt, ist die maßanalytische Methode<sup>3)</sup> zu empfehlen, da sie bei genügender Genauigkeit einfacher und rascher auszuführen ist als die gravimetrische Methode. Die übliche Säurezahlbestimmung versagt, wenn es sich um ein Ammoniaköl handelt<sup>4)</sup>.

Die maßanalytische Bestimmung der organisch gebundenen Schwefelsäure liefert noch eine andere, für die Beurteilung der sulfonierten Öle wertvolle Analysenzahl, nämlich das an Fettsäuren gebundene Alkali. Die Summe der freien und der neutralisierten Carboxylgruppen einerseits und die organisch gebundene Schwefelsäure andererseits geben ein Maß für den Verlauf der Sulfonierung (einschließlich Vorgeschichte des Öles), während das Verhältnis der Säurezahl zu dem an Fettsäuren gebundenen Alkali Aufschluß über die Einstellung des Öles bei der Neutralisation gibt. Zu Vergleichen ist es zweckmäßig, die Analyseergebnisse auf die verseifbare Basis (Gesamtfett minus Unverseifbarem) zu beziehen.

Im folgenden sind zwei Fettlickerbeispiele angegeben, die den gebräuchlichsten Typen der Praxis entsprechen. Die meisten Fettlicker lassen sich in die beiden Gruppen: Seife als Emulgator und sulfoniertes Öl als Emulgator einordnen. Die erstere Gruppe ist durch höheren  $\text{p}_\text{H}$ -Wert und größere Empfindlichkeit gegen Säuren und Salze mehrwertiger Metalle (besonders Ca und Cr) von der letzteren Gruppe unterschieden.

<sup>1)</sup> Coll. 1931.

<sup>2)</sup> Über ausführliche Analyse siehe Einheitliche Untersuchungsmethoden der Wizöff (Stuttgart 1931).

<sup>3)</sup> R. Hardt, Chemische Umschau **36**, 295 (1929).

<sup>4)</sup> Vgl. A. T. Hough, J.I.S.L.T.C. **8**, 212 (1924); Coll. 1925, 105.



Beispiele:	1—2 %	Marseiller Seife
	1—2 %	Klauenöl (oder Rizinusöl)
	1/2—3 %	Eigelb
		etwas Ammoniak oder Borax
	1—3 %	sulfoniertes Öl
	1—2 %	Klauenöl
	1/2—2 %	Eigelb.

Was die verwendeten Seifen betrifft, so sind Seifen fester Fettsäuren (besonders Stearinsäure) zu vermeiden, da diese aus den Seifen durch Hydrolyse oder durch Einwirken der im Leder befindlichen Säuren frei gemacht werden, und zu Ausschlägen Anlaß geben können. Aus diesem Grunde werden aus stearinsäurefreien Triglyceriden oder aus Ölsäure bereitete Seifen mit Recht empfohlen. Ferner ist darauf zu achten, daß die Seife in Wasser klar löslich ist und daß diese Lösung gegen Phenolphthalein nur schwach alkalisch (rosa nicht rot) reagiert. Ein Alkaliüberschuß kann auf gefärbte Leder farbabziehend wirken und einen überneutralisierenden Einfluß auf das Leder ausüben. Lamb<sup>1)</sup> empfiehlt zur Selbstbereitung von Seifen aus Olivenöl oder Leinöl 19,5 % Ätzkali bzw. 14 % Ätznatron (Prozent vom Ölgewicht), für Seifen aus Klauenöl 19 % Ätzkali bzw. 13,5 % Ätznatron, und für Seifen aus Rizinusöl 18 % Ätzkali bzw. 13 % Ätznatron.

Seifenhaltige Fettlicker werden in der Weise bereitet, daß man eine mäßig verdünnte (ca. 30 %ige) Seifenlösung herstellt, in die kochendheiße Lösung das Öl allmählich unter Umrühren zulaufen läßt und diese Mischung nach kurzem weiteren Erhitzen in einem Emulgierapparat zu einer feinen Emulsion bringt. Als Emulgierapparat für kleinere Mengen wird ein Zylinder empfohlen, in den das Ölseifengemisch gebracht und durch Auf- und Abwärtsbewegen eines mit durchlöcherter Fußplatte versehenen Stempels innig durchmischt wird. Für größere Mengen und bei Herstellung von Vorratsmengen, die in abgekühltem Zustande salbenartige Konsistenz annehmen und sich gut aufbewahren lassen, ist eine der vielen mechanisch antreibbaren Mischapparate zweckmäßig. Ein Zusatz von Eigelb darf erst nach dem Abkühlen auf ca. 35° C gegeben werden. Degras, Moellon oder Wollfett werden vorwiegend für schwerere Chromoberleder (Rindbox) verwendet.

Sehr wichtig, besonders für seifenhaltige Fettlicker ist die Verwendung von weichem Wasser. Der Seifenverlust, der durch die Härte des Wassers bewirkt wird, beträgt ca. 12 Teile Seife pro 1 Teil CaO. Dazu kommt, daß die gebildeten Calcium- und Magnesiumseifen sich flockig abscheiden, die Fettaufnahme stören und fleckenbildend wirken.

Die Ausführung des Fettlickerns erfolgt stets im Faß. Sowohl die Leder, wie das Faß und der Fettlicker müssen warm sein. Eigelbfreie Fettlicker werden zweckmäßig bei 40—50° C verwendet (höhere Temperaturen sind vielfach üblich aber weder notwendig noch empfehlenswert). Die Dauer des Fettlickerns hängt von der Art und Vorbehandlung der Leder ab und schwankt meist zwischen 1/2 und 1 Stunde. Die nach beendigtem Fettlickern im Faß zurückbleibende Flüssigkeit soll fettfrei, das Fett also vollständig vom Leder aufgenommen sein.

<sup>1)</sup> M. C. Lamb, Die Chromlederfabrikation, Deutsche Bearbeitung von E. Mezey (Berlin 1925), S. 140.

Die Außenflächen des Leders sollen sich nicht fettig anfühlen, und das Wasser soll von der Narbenseite wie eine benetzende Flüssigkeit ablaufen.

Durch die Untersuchungen von A. F. Gallun jr.<sup>1)</sup> wurde die überraschende Tatsache bekannt, daß das Fett beim Fettlickern nur in die äußeren Leder-schichten dringt, ohne die mittlere Schicht zu erreichen. H. B. Merrill<sup>2)</sup> konnte diesen Befund bestätigen; er fand, daß beim Trocknen des Leders diese Verteilung erhalten bleibt. Vermehrte Fettmengen und verlängerte Fettungsdauer erhöhen — innerhalb der praktisch üblichen Grenzen — nur die von den Außenschichten des Leders aufgenommenen Fettmengen, ohne ein Eindringen in das Innere des Leders zu verursachen. Nach vierstündiger Fettlickerung war — bei Verwendung von 2,5 % sulfoniertem Klauenöl — das Maximum der Fettaufnahme erreicht. Der Neutralisationsgrad des Leders hat sich als wesentlich für die aufgenommenen Fettmengen erwiesen. Je mehr freie Säure (Schwefelsäure) im Leder verblieb, desto rascher erfolgte die Fettaufnahme, desto größer waren also die nach gleichen Zeiten aufgenommenen Fettmengen. Die Eindringtiefe in das Leder wird aber hierdurch nicht geändert<sup>3)</sup>.

Zumeist wird das Fettlickern unmittelbar nach dem Färben vorgenommen, so zwar, daß ein kleiner Rest der nahezu ausgezehrten Farbflotte im Faß verbleibt und der warme Fettlicker durch die hohle Achse zulaufen gelassen wird, oder daß die gefärbten, auf dem Bock abgetropften und zur Entfernung überschüssigen Wassers leicht ausgereckten Leder in einem mit heißer Luft oder Dampf angewärmten Faß einige Zeit ( $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde) laufen gelassen und dann mit dem warmen Fettlicker gefettet werden.

In manchen Fällen wird aber zuerst gefettet und dann gefärbt. Die Reihenfolge dieser Behandlungen richtet sich danach, ob man mit sauren oder substantiven oder basischen Farbstoffen färbt und ob man mit alkalischen, neutralen oder sauren Emulsionen fettlickert. Saure Farbstoffe würden durch einen alkalischen Fettlicker etwas abgezogen werden. Stark alkalische Fettlicker sind stets zu vermeiden. Schwarze Chromleder werden fast immer nach dem Färben gefettet, besonders wenn die Färbung mit sauren oder substantiven Farbstoffen erfolgt ist. Manchmal wird nach dem Fettlickern noch eine Nachfärbung z. B. mit Blauholzextrakt und Eisensalzen (auf der Tafel) gegeben. Bei farbigen Chromledern findet man beide Reihenfolgen bezüglich Färbens und Fettens in der Praxis.

Den bisher besprochenen Fettlickerungsmethoden war gemeinsam, daß das Leder nach beendiger Gerbung zur Fetzung gelangte. Es kam also die gegerbte Faser und zwar hauptsächlich die gegerbte Faser der Außenschichten des Leders mit dem Fettlicker in Berührung. Ein hiervon wesentlich verschiedenes Verfahren besteht darin, daß Gerbung und Fetzung gleichzeitig, also in gleicher Brühe erfolgt. Ein solches Verfahren läßt ein anderes, und vielleicht vorteilhafteres Endergebnis erwarten, denn die Hautfaser wird durch jede Gerbung in ihren natürlichen Eigenschaften (Zähigkeit, Festigkeit, Elastizität usw.) beeinträchtigt, und diese Beeinträchtigung der Faser wird durch eine mit der

<sup>1)</sup> J. A. Wilson, Lederfabrikation, 1. Aufl., Deutsche Ausgabe von H. Löwe (Leipzig 1925), S. 383.

<sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. **20**, 181 (1928); Coll. 1928, 276.

<sup>3)</sup> H. B. Merrill und J. G. Niedercorn, Ind. Eng. Chem. **21**, 364 (1929); Coll. 1929, 404.

Gerbung parallel laufende, gleichzeitige Fettung sehr wahrscheinlich vermindert. Man wird also ein widerstandskräftigeres und wohl auch volleres Leder erwarten dürfen. Man wird allerdings auch befürchten müssen, daß bei beträchtlicher Fettung der Innenschichten ein allzuweiches Leder ohne den gewünschten Stand und Griff entsteht. Eine Vorbedingung für die Anwendbarkeit eines Verfahrens zum gleichzeitigen Gerben und Fetten ist die Mischbarkeit von Gerbbrühe und Fettbrühe. Die üblichen basischen Chromsulfat- und Chromchloridbrühen geben mit Fettseifenemulsionen und mit zahlreichen sulfonierten Ölen Fällungen oder Trübungen; es hat sich aber gezeigt, daß hochsulfonierte Öle sich mit den üblichen Chrombrühen mischen lassen und daß die Blöße aus solchen Mischungen das Öl vollständig aufnimmt<sup>1)</sup>. Es hat sich ferner gezeigt, daß maskierte Chrombrühen, wie sie in einem früheren Abschnitte zur Angerbung empfohlen wurden, sich auch mit weniger hochsulfonierten Ölen, deren Fettungsvermögen größer ist als das der hochsulfonierten Öle, mischen lassen und daß solche Mischungen sich zum gleichzeitigen Gerben und Fettlickern eignen<sup>2)</sup>. Durch derartige Arbeitsweisen ergeben sich Möglichkeiten zur Erreichung neuer technischer Wirkungen.

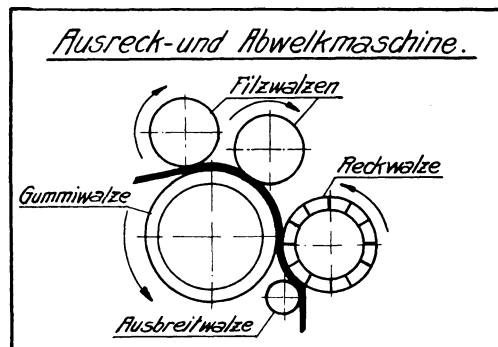
## 27. Kapitel.

## Das Trocknen und die Zurichtarbeiten.

Nach dem Fettlickern werden die Felle auf dem Bock abtropfen gelassen und mit der Maschine ausgereckt. Verwendet werden Tischausreckmaschinen (s. S. 267) oder Walzenausreckmaschinen (siehe Abb. 99). Das Ausrecken bezweckt die Entfernung auspreßbarer Flüssigkeit und das Glattstreichen des Narbens

Abb. 99.

Das Abpressen des Wassers wird durch zwei Filzwalzen besorgt. Bei geöffneter Stellung wird die Haut eingeworfen. Durch Betätigen des Fußtrittes schließt sich die Maschine. Die Haut wird zwecks Faltenverteilung erst zwischen einer Ausreckwalze und einem federnden Polster durchgeführt und dann durch die unter starkem Druck stehenden Filzwalzen abgepreßt. Die Umdrehungszahl der Preßwalze beträgt etwa 12/Min. Die Umdrehungszahl der Ausreckwalze beträgt etwa 200/Min.



(Beseitigung von Falten). Die Felle werden nun getrocknet. Ein Trocknen vor dem Fettlickern wäre unzumutbar, weil die ungefetteten, getrockneten Felle Feuchtigkeit nur unvollkommen aufnehmen und sich durch die folgenden Zurichtarbeiten nicht weich machen lassen würden. Es ist vorgeschlagen worden<sup>3)</sup>, diesen Übelstand dadurch zu vermeiden, daß man die Leder nach der Gerbung

<sup>1)</sup> C. Dreyfuß, Franz. Pat. 637441.

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Versuche.

<sup>3)</sup> R. H. Pickard, D. Jordan Lloyd und A. E. Counce, Engl. Pat. 243091 und 243438; Coll. 1929, 266 und 267.

und Neutralisierung mit Azeton behandelt und dann trocknet. Solche Leder nehmen nach beliebiger Lagerzeit wieder Wasser in wünschenswerter Menge auf und lassen sich dann färben, fettlickern und wie üblich weiterverarbeiten. Die Azetonbehandlung soll das Aufstapeln fertig gegerbter Leder ermöglichen, die bei Bestellungen rasch auf jeden gewünschten Farbton gefärbt werden können.

Vor dem Trocknen wird vielfach die Narbenseite des Leders mit einem Mineralöl mittels Schwamm leicht abgeölt. Dieses Abölen, für das gelegentlich auch tierische und pflanzliche Öle (z. B. Klauenöl, Rizinusöl oder Leinöl) benützt werden, hat neben einer nachfettenden Wirkung den Zweck, den Narben vor zu rascher Wasserabgabe zu schützen; denn beim ersten Trocknen soll das dichte Narbengewebe sein Wasser nur langsam und gleichmäßig abgeben, um die Reversibilität des Vorganges nicht zu beeinträchtigen und um eine Erhärtung des Narbens zu verhüten. Weiter hat das Abölen oder Einschmieren mit Fetten noch den Zweck einer Nachfettung jener Lederteile, die einer solchen zusätzlichen Fettung bedürfen. Beim Fettlickern im Faß nehmen die losen Stellen (Flanken, Hälse usw.) verhältnismäßig mehr Fett auf als die kernigen Stellen. Dieser Unterschied in der Fettaufnahme, der die natürliche und unerwünschte Verschiedenheit in Griff, Stand und Weichheit von Kern und Flanken noch verstärkt, läßt sich durch örtlich begrenzte Nachfettung auf der Tafel weitgehend ausgleichen. Aus diesem Grunde werden vielfach auch auf die Fleischseite Fettstoffe (z. B. Degras oder halb feste Ammoniakseifen tierischer oder pflanzlicher Fettsäuren) aufgetragen. Wichtig ist, daß bei Ledersorten, die im Verlauf der Zurichtung mit Leinöllacken oder Nitrozelluloseappreturen versehen werden, Mineralöle unter allen Umständen ausgeschaltet bleiben müssen. Auch der Fettlicker soll in diesen Fällen mineralölfrei sein, da sich die genannten Appreturmittel, ganz besonders aber die Kollodiumwolle, mit Mineralölen nicht vertragen. Lackleder, das vor dem Lackieren entfettet wird, braucht vorher nicht so ängstlich vor der Berührung mit Mineralölen bewahrt zu bleiben.

Was nun das Trocknen der gefärbten, gefettlickerten, ausgereckten und abgeölten Felle betrifft, so sind folgende allgemeine Gesichtspunkte zu beachten. Es empfiehlt sich, rasch und warm und nicht im Freien, sondern in Trockenräumen zu trocknen, die von einem warmen Luftstrom von beträchtlichem Wasseraufnahmevermögen durchströmt werden. Bewährt hat sich das Tunnel-trockenverfahren (s. Abb. 100), bei dem die Felle nach dem Gegenstromprinzip gegen die durchströmende Luft bewegt werden. Die Felle werden parallel zur Luftströmungsrichtung aufgehängt, so daß die Luft an ihnen vorbeistreicht. Die Felle sollen, ehe sie dem durch Ventilatoren erzeugten Luftzug ausgesetzt werden, durch und durch angewärmt und auf die Temperatur des Trockenraumes gebracht werden. Dadurch wird verhindert, daß die warmen Außenschichten, entsprechend ihrer höheren Dampfspannung, ihre Feuchtigkeit abgeben und antrocknen, ehe die kalte Mittelschicht ihr Wasser abzugeben vermag; die Wasserabgabe soll vielmehr gleichmäßig von allen Lederschichten erfolgen<sup>1)</sup>.

Die Temperatur soll in allen Teilen des Trockenschachts gleich sein, was durch zweckmäßige Radiatorenordnung zu erzielen ist. Es ist also zu vermeiden, daß sich die Luft während des Durchströmens durch den Trockenraum

<sup>1)</sup> Ch. Eberle, Coll. 1926, 342.

(infolge Wärmeabgabe zwecks Verdampfens der Feuchtigkeit) abkühlt. Warme, trockene Luft tritt ein, warme, feuchte Luft tritt aus. Die Geschwindigkeit der Lederbewegung, die Geschwindigkeit des Luftstroms und die Temperatur des Trockenraumes werden mit Rücksicht auf die zu trocknende Ledersorte gewählt und einander so angepaßt, daß das Leder mit dem gewünschten geringen Feuchtigkeitsgehalt den Trockenraum verläßt. Dieser Feuchtigkeitsgehalt muß wesentlich geringer sein als derjenige, den die Felle bei der Arbeit des Stollens aufweisen sollen. Es würde zu einem sehr unbefriedigenden Ergebnisse führen,

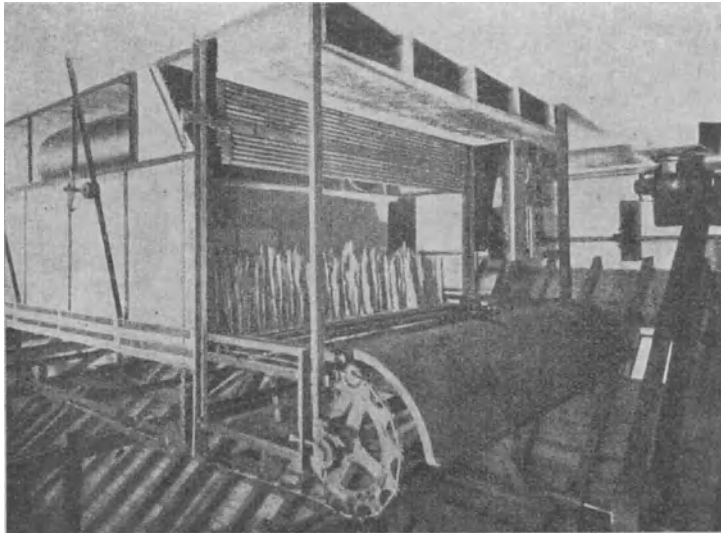


Abb. 100. Tunnel-Trocken-Apparat.

wollte man die Trocknung nur bis zu dem für das Stollen geeigneten Wassergehalt fortsetzen. Man würde dann weiche, losnarbige und wasserdurchlässige Leder erhalten, und es wäre unmöglich, in einem solchen Leder bei der Zurichtung das erwünschte Narbenbild herauszuarbeiten.

Eine Erklärung für die Notwendigkeit schärferen Trocknens und Wiederanfeuchtens des Leders vor dem Stollen kann nur vermutungsweise gegeben werden, und es kann nur auf die möglichen Ursachen hingewiesen werden, ohne daß Beweise hierfür vorliegen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Trocknen auf die Zusammensetzung der im Leder befindlichen Chromkomplexe einwirkt und daß es sich dabei um ähnliche Vorgänge handelt, wie beim Eintrocknen einer Chromsalzlösung (Bildung stark verolter anionischer Komplexe). Ferner wird durch ein scharfes Trocknen des Narbens ein dichtes Anliegen desselben an die benachbarten Teile des Coriums bewirkt. Die Narbenoberfläche wird etwas verkleinert und dadurch eine Festigung der Narbenschicht verursacht. Die Erreichung der gewünschten Festnarbigkeit bietet auch die Möglichkeit, bei der Zurichtung das gewünschte Narbenbild zu erzielen. Ferner wird durch scharfes Trocknen ein gewisser Grad von Unbenetzbarkeit des Narbens hervorgerufen, was ebenfalls für viele Zwecke erwünscht ist. Der für das Eindringen

von Deckfarben erforderliche Grad von Benetzbarkeit kann selbst bei scharfer Trocknung durch geeignete Vorbehandlung beim Färben und Fettlickern (z. B. durch Verwendung von Tamol beim Färben) gesichert werden.

Die Schwierigkeit des Trocknungsproblems besteht darin, daß man die Trocknungsgeschwindigkeit und den Durchtrochnungsgrad den nachfolgenden Zurichtungsarbeiten anpassen und auch den Einfluß berücksichtigen muß, den die vorhergegangenen Arbeiten der Wasserwerkstätte, der Gerbung und Fattung auf den Trocknungsvorgang ausüben. Die Beziehungen zwischen der geeigneten Trocknungsart und den anderen, dem Trocknen vorangehenden und nachfolgenden Arbeiten, sind derzeit nur empirisch feststellbar, und es ist nicht möglich, die für eine bestimmte Arbeitsweise (bei der Blößen- und Lederbereitung) günstigste Trockenart auf Grund theoretischer Betrachtungen festzulegen.

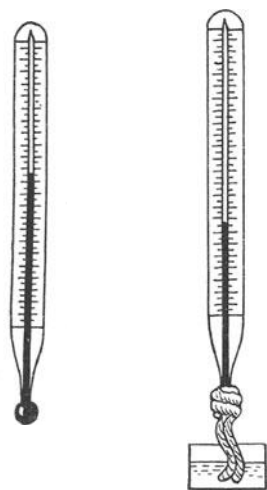


Abb. 101.

#### August'sches Psychrometer.

Ein mit feucht gehaltenem Stoff umgebenes Thermometer zeigt niedrigere Temperaturen an, als ein Vergleichsthermometer ohne feuchte Umhüllung. Die Temperaturerniedrigung wird durch die Verdunstungswärme verursacht, die der Umgebung des feuchten Stoffes also auch dem Quecksilber des Thermometers entzogen wird. Je trockener die umgebende Luft, desto rascher erfolgt die Verdunstung und desto tiefer sinkt das Quecksilber des Thermometers. Aus der Differenz der an den beiden Thermometern angezeigten Temperaturen läßt sich auf das Trockenungsvermögen der umgebenden Luft schließen.

Über den Luft- und Wärmebedarf beim Trocknen von Leder geben folgende Überlegungen Aufschluß: Das Trockenungsvermögen (T) von 1 cbm Luft ergibt sich aus der Differenz des maximalen Wasseraufnahmevermögens (max. F), vermindert um den vorhandenen Wassergehalt (absolute Feuchtigkeit = abs. F). Es ist also  $T = \text{max. F} - \text{abs. F}$ .

Man kann das Trockenungsvermögen der Luft direkt bestimmen, wenn man die Temperaturdifferenz der beiden im August'schen Psychrometer (s. Abb. 101) befindlichen Thermometer mit 0,64 multipliziert. Wird Luft von mäßigem Trockenungsvermögen auf höhere Temperatur gebracht, so wird das Trockenungsvermögen erheblich gesteigert.

Beispiel: Das Psychrometer zeigt als Temperatur der Außenluft  $20^{\circ}$ ; das mit feuchtem Stoff umwickelte zweite Thermometer zeigt  $15^{\circ}$ . Das Trockenungsvermögen beträgt demnach  $(20 - 15) \cdot 0,64 = 3,2 \text{ g H}_2\text{O pro cbm Luft}$ . Da der maximale Wassergehalt der (mit Wasserdampf gesättigten) Luft, wie Tab. 139 zeigt, bei  $20^{\circ}$   $17,2 \text{ g H}_2\text{O pro cbm Luft}$  beträgt, so ist die absolute Feuchtigkeit der Luft = abs.

$F = \text{max. F} - T = 17,2 - 3,2 = 14,0 \text{ g H}_2\text{O cbm Luft}$ . Wird nun diese Luft auf z. B.  $40^{\circ}$  erwärmt, so wächst max. F (siehe Tab. 139) auf  $50,8 \text{ g H}_2\text{O pro cbm}$ . Die absolute Feuchtigkeit ist unverändert geblieben; das Trockenungsvermögen  $T = \text{max. F} - \text{abs. F} = 50,8 - 14,0 = 36,8 \text{ g H}_2\text{O pro cbm}$ . Wenn man annimmt, daß in der Praxis 80 % dieses Trockenungsvermögens ausgenutzt werden (die Luft ist nicht vollständig mit Wasserdampf gesättigt, wenn sie den Trockenraum verläßt), so stehen  $36,8 \cdot \frac{80}{100} = 29,4 \text{ g H}_2\text{O pro cbm}$  für

Tabelle 139.

Wasseraufnahmevermögen der Luft bei verschiedenen Temperaturen.

Temp. <sup>o</sup>	g Wasser pro cbm	Temp. <sup>o</sup>	g Wasser pro cbm
0	4,9	30	30,1
2	5,6	32	33,5
4	6,4	34	37,3
6	7,3	36	41,4
8	8,3	38	45,9
10	9,3	40	50,8
12	10,6	42	56,1
14	12,0	44	61,9
16	13,6	46	68,2
18	15,3	48	75,0
20	17,2	50	82,4
22	19,3	52	90,4
24	21,6	54	99,1
25	22,9	56	108,4
26	24,2	58	118,5
28	27,0	60	129,3

Trocknungszwecke zur Verfügung. Um 1 kg Feuchtigkeit zu entfernen, braucht man also  $1000 : 29,4 = 34$  cbm Luft.

Angenommen, daß 10000 kg Falzgewicht mit einem Wassergehalt von 50 % getrocknet werden sollen und daß das getrocknete Leder 12 % Feuchtigkeit enthält, so ist eine Wasserabgabe von  $5000 - \frac{5000 \cdot 12}{100} = 4400$  kg nötig. Hierzu sind  $4400 \cdot 34 = \text{ca. } 150000$  cbm Luft erforderlich. Da 1 cbm Luft zur Erwärmung um 1° C 0,3 cal benötigt, so ergeben sich  $150000 \cdot 0,3 \cdot (40 - 20) = 900000$  cal. Hierzu kommen die zur Verdampfung des Wassers nötigen Kalorien (ca. 600 cal pro 1 kg H<sub>2</sub>O), entsprechend  $4400 \cdot 600 = 2,640000$  cal, in Summe also 3,740000 cal. Dies entspricht einem Kohlenverbrauch von  $\frac{3,740000}{6000} = 620$  kg (bei Annahme eines Heizwertes von 6000 cal pro 1 kg Kohle). Wenn sich der Trockenvorgang auf n-Stunden erstreckt, so beträgt die stündliche Kohlen-  
erfordernis  $\frac{620}{n}$  kg.

Die getrockneten Leder werden zweckmäßig in kühlen, etwas feuchten Räumen 1—2 Wochen lagern gelassen, ehe sie zur Zurichtung gelangen. Es handelt sich darum, daß das scharf getrocknete Leder wieder gleichmäßig durchfeuchtet werden muß, und daß die ersten Wassermengen von der stark ausgetrockneten Lederfaser nur langsam aufgenommen werden. Erst wenn durch eine gleichmäßige, langsame Wasseraufnahme aus feuchter Luft die Lederfaser zur weiteren Wasseraufnahme vorbereitet worden ist, soll das eigentliche Anfeuchten erfolgen. Dieses geschieht meist mit feuchten Sägespänen.

Man bringt die Leder paarweise, Narben auf Narben, in eine verschließbare Kiste, deren Boden mit feuchten Sägespänen bedeckt ist, streut weitere Säge-

späne darauf und füllt die Kiste, in der die Leder nun auf der Fleischseite von Sägespänen berührt werden sollen, auf diese Weise an. Die Sägespäne sollen rein und harzfrei und gleichmäßig durchfeuchtet sein. Die Leder bleiben in der Kiste, bis sie die für das Stollen geeignete Feuchtigkeit aufgenommen haben. Es ist besser, mit mäßig feuchten Sägespänen (35 % H<sub>2</sub>O) längere Zeit (12—48 Stunden) zu behandeln als durch feuchtere Sägespäne eine Zeitersparnis anzustreben.

Eine andere Anfeuchtungsmethode besteht darin, daß man die trockenen Leder paarweise durch lauwarmes Wasser zieht, dann in Haufen aufschichtet und mit wasserdichten Geweben bedeckt. Der entstehende Dunstraum führt zu gleichmäßiger Durchfeuchtung. Statt des Durchziehens durch Wasser kann man

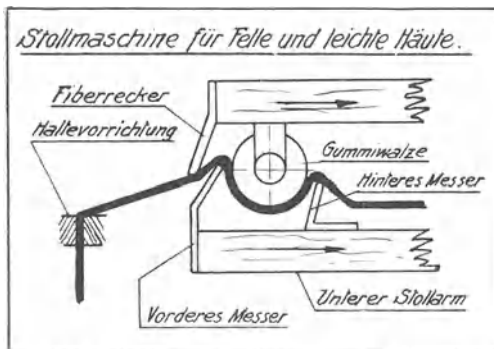
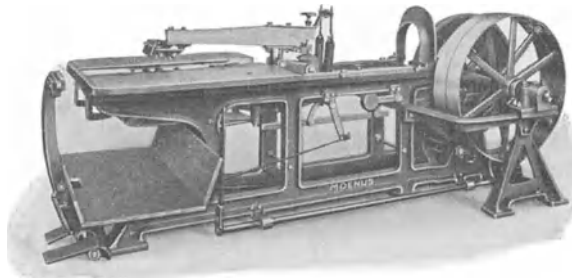


Abb. 102 und 102a.

Stollmaschine für leichte Leder.

Die horizontal gebaute Stollmaschine (System Weber) dient für Oberleder und Feinleder. Zwei Stollmesser, eine Gummiwalze und ein Vulkanfiberrecker bilden die Werkzeuge, die an zwei Holzarmen befestigt sind. Letztere werden durch einen Kurbeltrieb hin- und herbewegt und können durch eine Kurbel geöffnet und geschlossen werden. Das Leder wird durch eine Haltevorrichtung festgehalten, die Werkzeuge arbeiten von vorne nach rückwärts. Eine Fußregulierung gestattet, den Werkzeugeneingriff während der Arbeit zu verändern. Tourenzahl der Maschine 60—70/Min.

auch mit fein zerstäubtem Wasserstrahl anfeuchten. Diese Arbeitsweise gestattet auch eine mechanische Befeuchtung, so zwar, daß die Leder mit der Fleischseite nach außen auf endlosem Band in einen Apparat geleitet werden, der an mehreren Stellen eine Benetzung mit zerstäubtem Wasser besorgt.

Das Stollen wurde früher ausschließlich mit der Hand (unter Zuhilfenahme des Knies) ausgeführt; heute ist die Handarbeit größtenteils — aber nicht vollständig — durch Maschinenarbeit verdrängt. Einige Typen von Stollmaschinen sind aus den Abb. 102, 102a, 103 und 103a ersichtlich<sup>1)</sup>. Das Stollen erfordert Erfahrung und Geschicklichkeit; es ist gleichmäßiges Weichmachen unter Schonung

<sup>1)</sup> Ausführlicheres über Zurichtmaschinen sowie über Zurichtarbeiten im allgemeinen findet man in dem Buche M. C. Lamb, Lederfärbung und Lederzurichtung, Deutsche Ausgabe von L. Jablowski, 2. Aufl. (Berlin 1927). Auch auf die illustrierten Kataloge der Gerbereimaschinenfabriken sei verwiesen.



der empfindlichen Teile (Flanken) anzustreben. Bei ungenügender Feuchtigkeit läßt sich dieses Ziel nicht erreichen; bei übermäßiger Feuchtigkeit führt nachträgliches Trocknen wieder zu hartem Leder. In vielen Fällen wird zweimal gestollt, das erstemal etwas feuchter, das zweitemal etwas trockener. Nach dem ersten Stollen wird in gespanntem Zustand getrocknet.

Das Spannen bezweckt ein flaches Antrocknen, eine Höchstaube an Fläche und eine Erleichterung der Zurichtarbeiten, besonders was Narbenbildung bei Boxleder betrifft. Man kann die Leder auf Bretter oder — besser — auf Holzrahmen (mit Leisten oder mit Drahtgeflecht) in gespanntem Zustande auf-

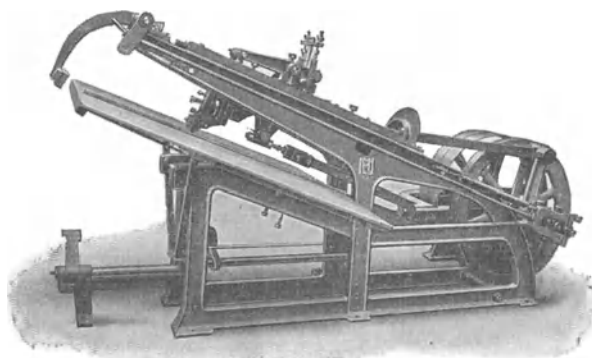


Abb. 103 und 103a.

#### Stollmaschine für schweres Leder.

Die Stollmaschine mit schräger Arbeitsbahn ist für schwere Lederarten geeignet. Als Werkzeuge dienen ein Stollmesser, ein Faltenverteiler und in dem mitbewegten Tisch ein durch zwei Stahlbacken gebildeter Schlitz. Das Leder wird um das Stollmesser in den Schlitz hindurchgezogen und dadurch weich gemacht. Eine Haltevorrichtung befestigt das Leder an der vorderen Tischkante, während die Werkzeuge sich in geschlossener Stellung von vorn nach hinten bewegen.



nageln und dadurch ein Schrumpfen während des Trocknens verhindern. Statt die Ränder in kurzen Abständen zu nageln, kann man sie auch durch Klammern federnd mit den Rahmen verbinden. Nach einem Patent von Schmidt in Detroit U.S.A. werden zweiteilige Rahmen verwendet und nach erfolgter Nagelung der Leder Keile zwischen die beiden Rahmenhälften getrieben und dadurch faltenlose Spannungen des Leders und gutes Maß erzielt. Nach einem anderen Verfahren der gleichen Firma werden die feuchten Felle mit einer Klebmasse auf eine glatte Unterlage befestigt, so daß das Antrocknen ohne Schrumpfung erfolgt und die Spannung gleichmäßig alle Teile des Leders betrifft (beim Nageln der Ränder werden die Randpartien stärker beansprucht als die Mitte); als weiterer Vorteil ist anzuführen, daß das Beschneiden der beim Nageln durchlochenden Ränder wegfällt.

Das Trocknen in gespanntem Zustande erfolgt in Trockenräumen oder Trockenapparaten mit Luftbewegung, wie z. B. nach dem Tunneltrockenverfahren, aber zweckmäßig bei mäßiger Temperatur (30—35<sup>0</sup> C).

Für die Art und Reihenfolge der nun folgenden Zurichtarbeiten lassen sich allgemein gültige Regeln schwer aufstellen. Lagerzeit, Feuchtigkeit der Lageräume, Anfeuchtungsgrad der Leder, mechanische Beanspruchung beim Stollen, Arbeitsweise und Spannung beim Ausbreiten auf Tafeln oder in Rahmen und schließlich die Trocknungsbedingungen beim zweiten Trocknen müssen aufeinander abgestimmt sein und müssen vor allen Dingen dem Zustande des Leders,

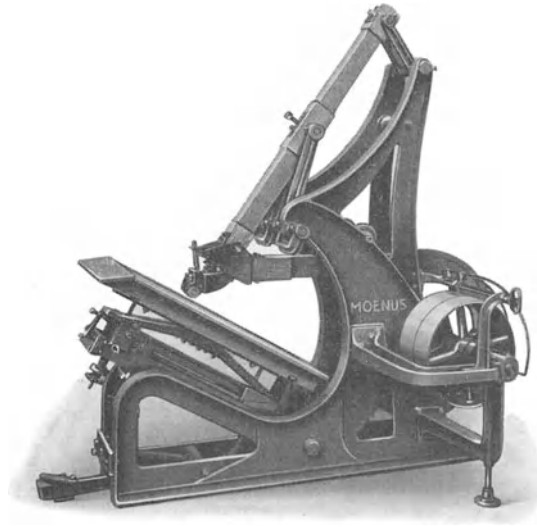


Abb. 104. Glanzstoßmaschine mit schräger Stoßbahn.

Das Gestell besteht aus Gußeisen, der Lenker, die Pleuelstange und die Tischfederung aus Holz. Die aus Glas oder Achat bestehende Rolle ist in einem drehbaren Werkzeughalter befestigt, der sich entweder selbsttätig an die Bahn anpaßt oder durch die Bedienung leicht einstellbar ist. Die Stoßbahn wird durch einen Fußtritt in ihre Arbeitsstellung gehoben und kann durch einen zweiten Hilfsfußtritt rasch gesenkt werden. Spindeln mit Handrädern oder Kurbeln sorgen für alle notwendigen Einstellungen.

in den es durch das erste Trocknen versetzt wurde, Rechnung tragen. In ihrer Gesamtheit bilden die mechanischen Arbeitsvorgänge einen nicht unwichtigen Teil der nur durch praktische Erfahrung erlernbaren Behandlung des Leders,

Möglicherweise findet die Tatsache, daß die Güte des von ein und derselben Fabrik erzeugten Leders bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen von der Jahreszeit abhängt, zum Teil dadurch eine Erklärung, daß die Feuchtigkeits- und Temperaturverhältnisse im Sommer und Winter verschieden sind und daß dadurch die Vorgänge der Wasserabgabe und Wasseraufnahme des Leders beeinflußt werden.

Die weiteren, schönen Glanz, gefälliges Aussehen oder charakteristische Beschaffenheit der Oberfläche anstrebenden Zurichtmethoden lassen sich in zwei Gruppen einteilen, von denen die erste alle jene Verfahren umfaßt, durch welche rein mechanisch mit Hilfe von Maschinen oder Werkzeugen der gewünschte Effekt erzielt wird. Dabei ist entscheidend, daß die natürliche Oberfläche des

Leders (Fleisch- oder Narbenseite) in ihrem durch Gerbung, Färbung und Fettung bedingten Zustand erhalten bleibt und daß im Verlaufe der Zurichtung keine oder nur sehr geringe Mengen von Appreturmitteln angewendet werden. Alle unappretierten oder nur geglänzten Ledersorten gehören hierher. Die nötigen Arbeitsvorgänge bestehen in Glanzstoßen, Kripeln, Pantoffeln, Bürsten, Rollen, Bügeln, Schleifen, Blanchieren und Abbimsen<sup>1)</sup>. Ihre Aufeinanderfolge richtet sich nach dem zu erzielenden Eindruck. Wenn überhaupt bei diesen Zurichtmethoden Appreturmittel verwendet werden, so nur in Form von farblosen oder mit Anilinfarbstoffen angefärbten Stoßglänzen, die nach dem Eintrocknen unter den Stößen der Glanzstoßmaschine dem Leder hohen Glanz verleihen und deren wirksame Bestandteile Blut, Blutalbumin, Eieralbumin, Kasein, Milch, Schellack (in alkalischer Lösung) sind oder aus Mischungen mehrerer dieser Stoffe bestehen. Auch Abkochungen von Leinsamen, isländischem Moos, Traganth u. dgl. werden verwendet. Weitere Zusätze, welche die Reibung beim Glanzstoßen vermindern sollen, sind Glycerin, Leinöl, lösliche Öle u. dgl. Schließlich setzt man dem „Glanz“ gewöhnlich noch etwas passenden Farbstoff und ein Konservierungsmittel (z. B. Phenol) zu. Die zahlreichen Glanzmittel des Handels und die noch viel zahlreicheren Geheimrezepte der Zurichtmeister sind sämtlich auf obigen Grundstoffen aufgebaut. Sie enthalten allerdings nicht selten auch unnötige Beimengungen und zeichnen sich mitunter durch eine sonderbare Kompliziertheit aus, wobei die gleichzeitige Verwendung zweier, sich gegenseitig unwirksam machender Stoffe, wie z. B. Ammoniak und Essigsäure, nicht zu den Seltenheiten gehört.

Die folgenden einfachen Beispiele mögen orientierend wirken:

pro Liter Glanzlösung: 5 g Eieralbumin, 0,1 l Milch, 5 g Anilinfarbstoff  
 oder (für schwarz): 30 g Blutalbumin, 3 g Glycerin, 3 g lösliches Öl, 10 g  
 Hämatin und 5 g Nigrosin  
 oder: 100 g frisches Rinderblut, 3 g Glycerin, Absud aus 10 g  
 Leinsamen und 5 g Anilinfarbstoff.

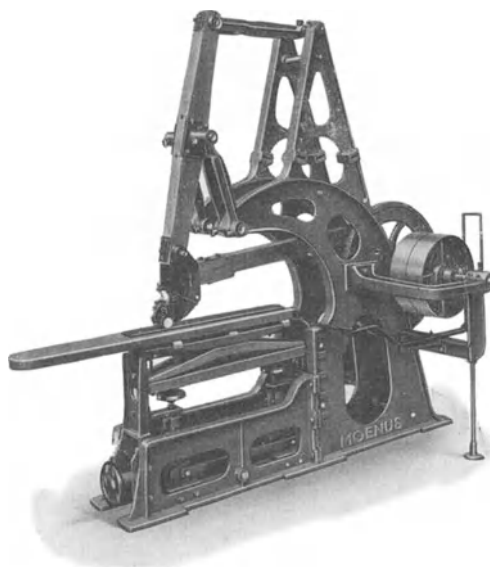


Abb. 105. Glanzstoßmaschine mit horizontaler Stoßbahn.

Der Fußtritt zum Heben und Senken der Stoßbahn ist zweiarmig ausgebildet, so daß mit ihm die Bahn sowohl gehoben wie gesenkt werden kann.

<sup>1)</sup> S. die Abb. 104—107. Bezüglich Einzelheiten sei neuerdings auf das Buch von M. C. Lamb (s. Fußnote S. 516) verwiesen.

Die Verwendung derartiger Mittel setzt voraus, daß der Narben vorher gereinigt wurde. Dies geschieht mit einer Lösung organischer Säuren (z. B. 1%ige Ameisensäure, Milchsäure oder Essigsäure) oder mit einem der zahlreichen, im Handel befindlichen Präparate. Es handelt sich um die Entfernung von Schmutz, Staub und Fettresten (vom Fettlickern) und bezweckt eine gleichmäßige Benetzbarkeit durch die Anglänztstoffe. Man reibt die betreffende Lösung mittels Bürste oder Tuch auf den Narben oder verwendet Maschinen, welche die gleiche Arbeit besorgen. Das daran anschließende Anglänzen geschieht mit der Hand unter Verwendung einer Bürste oder eines mit Plüsch überzogenen Beutels oder mit Maschine. Der Anstrich soll dünn erfolgen; verletzte Narbenstellen oder leicht

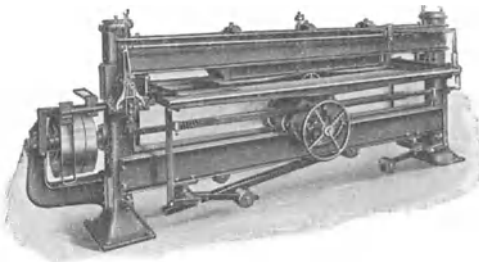


Abb. 106. Chagrinier- und Bügelmaschine System „Altera“.

In eine Walzenkarre ist eine Preßwalze unter kräftigem Federdruck gelagert. Sie übt einen in großen Grenzen regulierbaren Druck auf die mit Dampf oder Gas oder elektrisch heizbare Bügel- oder Narbenplatte aus. Diese ist durch eine Filzplatte und eine Lederdecke vor unmittelbarer Berührung mit der Preßwalze geschützt. In der Endstellung der Walzenkarre befindet sich der Tisch in gesenktem Zustand, um das Leder einlegen zu können. Durch Einrücken mittels Handstange wird die Walzenkarre in Bewegung gesetzt und die Pressung durchgeführt. Am anderen Ende des Maschinengestelles kommt die Walzenkarre wieder zum Stillstand.

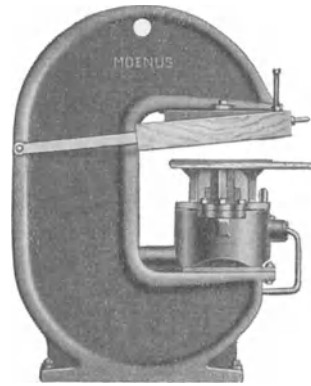


Abb. 107. Hydraulische Bügel- und Narbenpresse.

Diese Presse ist für Chromleder vorzuziehen. Der Preßdruck beträgt beim Bügeln 30–36 kg/cm<sup>2</sup>, beim Narbenpressen bis 52 kg/cm<sup>2</sup>. Dampfheizung wird bevorzugt. Erforderlich ist eine Preßpumpe, die zumeist drei Kolben besitzt.

abgepuffter Narben vertragen größere Glanzmengen. Nach dem Anglänzen wird getrocknet und dann mit der Maschine glanzgestoßen. Zumeist wird noch ein zweites Mal angeglänzt, wieder getrocknet und nochmals gestoßen.

Einen weitaus größeren Raum nehmen in der modernen Lederzurichtung die Verfahren der zweiten Gruppe ein, die mit den sogenannten Deckfarben arbeiten, bei denen also eine mehr oder weniger starke Schicht von Appreturmassen und Farbpigmenten auf die Lederoberfläche gebracht wird. In manchen Fällen geht dadurch der Ledercharakter verloren, und man hat es mit dem unvernünftigen Bestreben zu tun, einer schönen Narbenoberfläche das Aussehen einer minderwertigen Linoleumfläche zu geben. Diese Geschmacksverirrung ist nun größtenteils wieder überwunden, und man versteht es heute, die Vorteile der Deckfarben zu verwerten, ohne durch mißbräuchliche Anwendung den Ledercharakter des Fabrikates zu verwischen. Diese Vorteile der Deckfarben beruhen darin, daß kleine Hautfehler, Narbenbeschädigungen und vor allem Unterschiede im Farbton des Kerns und der Flanken verdeckt werden und daß dadurch der Verschnitt der Felle bei der weiteren Verarbeitung nutzbringender gestaltet

wird. Man kann die Kernstücke für stark beanspruchte Schuhteile und die Flankenstücke des gleichen Felles — da sie den gleichen Farbton aufweisen — für weniger stark beanspruchte Teile des gleichen Schuhs verwerten. Durch die Einführung der Deckfarben konnte das Sortiment für farbige Leder stark vermehrt werden (früher wurden etwa 15—20% der chromgaren Felle auf farbig, der Rest auf schwarz verarbeitet; heute ist es ungefähr umgekehrt).

Die Verwendung von Deckfarben richtet sich nach Art und Qualität der Leder. Die beste Qualität Chevreauleder wird im allgemeinen nicht mit Deckfarben behandelt, da man eine Beeinträchtigung des natürlichen Narbenbildes mit Recht vermeidet. Bei geringeren Qualitäten erweist sich eine Behandlung mit Deckfarben als vorteilhaft. Ganz allgemein werden Deckfarben angewendet bei Roßchevreaux und Schafchevreaux (Chevretten) und bei allen Boxarten für Schuhoberleder.

Der in jeder Deckfarbe vorhandene unlösliche Farbkörper (Pigment) verlangt die Mitwirkung eines Bindemittels, das die Haftfähigkeit der Deckfarbe am Leder besorgen soll. Bei den sogenannten wäßrigen Deckfarben (oder „Kaseinfarben“) besteht dieses Bindemittel aus den gleichen Stoffen, die für das Anglänzen von Oberleder (s. S. 519) angegeben wurden, nämlich aus Kasein, Albumin, Gelatine oder Schellack. Ferner muß die Deckfarbe ein „Weichmachungsmittel“ enthalten, welches dafür zu sorgen hat, daß die in mehr oder weniger dicker Schicht aufgetragene Deckfarbe sich bei mechanischer Beanspruchung des Leders der Zügigkeit desselben möglichst anpaßt. Als solche Weichmachungsmittel werden Glycerin und sulfonierte Öle (Klaunenöl, Ricinusöl oder Tran) verwendet. Als Lösungsmittel dient Wasser.

Das Auftragen der wäßrigen Deckfarbe erfolgt mit der Hand oder mit Spritzvorrichtung in mehrmaliger Wiederholung. Zwischen den einzelnen Aufträgen wird getrocknet und eventuell (wenn es sich um starke Deckung handelt) auch gebügelt oder gestoßen. Dadurch werden Glätte, Glanz und Griff günstig beeinflußt und eine Verminderung der Saugfähigkeit des Leders bewirkt. Im allgemeinen verzichtet man auf das Pressen oder Stoßen zwischen den Aufträgen, um ein angestrichenes Aussehen zu vermeiden; auch liegt die Gefahr des Narbenzugs vor, sofern die Leder ohne Schlußappretur gestoßen werden. Durch wiederholtes Auftragen der Deckfarbe wird die Wasserbeständigkeit erhöht; diese läßt aber — bei den wäßrigen Deckfarben — immer noch zu wünschen übrig und bildet den Hauptnachteil dieser Appreturmittel. Durch Härtung der als Bindemittel wirksamen Proteine mit Formaldehyd kann dieser Mangel gemildert werden. Man soll hierbei nicht die aufgetragene Deckfarbe direkt mit Formaldehyd bespritzen, sondern auf den Deckfarbenauftrag erst pigmentfreies Bindemittel und dann erst Formaldehyd einwirken lassen. Auch Chromalaun und Alkohol wurden zum Unlöslichmachen der Deckfarbenschicht vorgeschlagen. Allzustarkes Härten macht aber die Deckfarbenschicht spröde und bewirkt ein Abbröckeln derselben. Bis heute ist es noch nicht geglückt, die wäßrigen Deckfarben gegen Wasser vollständig unempfindlich zu machen; dieser Übelstand hat die Einführung der zweiten Art von Deckfarben, nämlich der Nitrozellulose- oder Kollodiumdeckfarben begünstigt.

Die Kollodiumdeckfarben bestehen aus einer Lösung von Kollodium in organischen Lösungsmitteln, mit Zusätzen von Farbkörpern (Pigmenten) und

Weichmachungsmitteln (Rizinusöl, hochsiedenden organischen Estern, Kampher u. dgl.). Die Kollodiumdeckfarben haben den Vorteil vollständiger Wasserbeständigkeit, aber den Nachteil, das Narbenbild zu verdecken, den Griff des Leders ungünstig zu beeinflussen und bei der späteren Behandlung des Leders mit Schuhappretur (Schuhcreme) eine mangelhafte Aufnahmefähigkeit für die Appretur zu verursachen; dadurch erhalten die mit Kollodiumdeckfarben behandelten Schuhe ein mattes, verschmutztes Aussehen. Im Gegensatz hierzu nimmt die netzartige Struktur der Schicht wäßriger Deckfarben die Schuhappreturen gut und unbegrenzt häufig auf. Ein weiterer Nachteil der Kollodiumfarben besteht in dem Verlust von wertvollen organischen Lösungsmitteln, wodurch die Deckfarbentechnik verteuert wird. Wenn also zu hoffen ist, daß die Kollodiumfarben bald durch wasserbeständige wäßrige Deckfarben verdrängt werden, so ist doch heute und in der nächsten Zukunft noch mit einer reichlichen Verwendung von Kollodiumfarben zu rechnen. Dies gilt besonders für die „Saffianzurichtung“ von Portefeuilleleder, aber auch für jene Chromoberleder, die mit starker Deckung versehen werden sollen, ferner für jene Chromleder, die in lichten Tönen, sogenannten Feintönen (beige und grau) gefärbt erscheinen sollen, und schließlich für besondere Ledersorten, wie z. B. für das sogenannte Nacocalf.

Durch Verwendung von Kollodiumdeckfarben erzielt man wasserdichte, mehr oder weniger glänzende, glatte und geschmeidige Überzüge, die durch Glanzstoßen, Bügeln usw. in gewünschter Weise beeinflußt werden können. Die Unvollkommenheit der Kollodiumdeckfarben und die Schwierigkeit ihrer Verwendung besteht darin, daß eine innige Verbindung dieser filmartig aus den Lösungsmittelgemischen auftrocknenden Farbschichten mit der Lederoberfläche nicht leicht erreichbar ist. Am besten gelingt dies bei Ledersorten mit erhöhter Oberflächenentwicklung (Spaltleder, angeschliffene Narbenleder). Bei gewöhnlichem Chromoberleder läßt sich die genannte Schwierigkeit vermindern, wenn man das Leder zuerst mit einer dünnflüssigen, pigmentfreien Mischung von Nitrozellulose, Weichmachungsmittel und viel Lösungsmittel versieht. Eine solche „grundierende“ Lösung dringt etwas tiefer in das Leder ein, trocknet nur langsam aus und vermittelt die Aufnahme und das Eindringen der darauf folgenden Kollodiumfarben, sofern diese auf die noch feuchte Oberfläche gespritzt werden. Ein so behandeltes Leder zeigt größere Haftfestigkeit der Kollodiumdeckfarbe als durch Spritzen auf trockenes, unvorbereitetes Leder erzielbar ist. Auch das Einreiben mit hochsiedendem Lösungsmittel allein verbessert das Bindevermögen der Kollodiumfarbe, wenn diese unmittelbar darauf aufgetragen wird. Ebenso hat sich eine Vorbehandlung mit pflanzlichen Gerbstoffen (Sumach) in diesem Sinne als wirksam erwiesen.

Bei der Verwendung von Kollodiumfarben ist auf Abschluß von Wasser (Feuchtigkeit) peinlich zu achten. Das Leder muß gut getrocknet sein, an den Luftdruckkompressoren der Spritzanlagen sind Wasserabscheider anzubringen, und das Spritzen in feuchter Luft ist zu vermeiden; selbstverständlich dürfen wäßrige Deckfarben und Kollodiumfarben nicht gleichzeitig gespritzt werden.

Bei einer weiteren Entwicklung der Kollodiumdeckfarben werden sich die Erfahrungen auf dem Gebiete der Lacke und Anstrichstoffe zweifellos als nützlich erweisen.

## 28. Kapitel.

## Gerbtheoretische Betrachtungen.

Um über „die“ Theorie der Chromgerbung berichten zu können, ist die Zeit noch nicht gekommen. Man muß sich damit begnügen, verschiedene Anschauungen über das Wesen der Chromgerbung klarzulegen und vergleichend zu prüfen, und man darf, wenn man eine bestimmte Gerbauffassung bevorzugt, nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß diese Entscheidung derzeit noch einen subjektiven Charakter trägt.

Die Besprechung der verschiedenen Auffassungen über das Wesen der Chromgerbung sei mit der Knapp'schen Umkleidungstheorie<sup>1)</sup> begonnen. Nach dieser Theorie ist eine Abscheidung von Chromhydroxyd oder stark basischem Chromsalz an der Oberfläche der Faser anzunehmen. Die Tatsache, daß mit zunehmendem Basizitätsgrad der Chromlösung die Abscheidung unlöslicher Chromverbindungen erleichtert wird (was sich z. B. in der Abnahme der Ausflockungszahl äußert) und daß parallel hiermit die an die Faser abgegebene Chrommenge wächst, steht im Einklang mit der Knapp'schen Theorie. Auch die viel später gemachte Beobachtung, daß chromgares Leder sich durch Seignettesalz vollständig entchromen, d. h. in Blöße zurückverwandeln läßt, kann als Stütze der Umkleidungstheorie aufgefaßt werden, wenn sie auch andere Gerbauffassungen nicht ausschließt. In gutem Einklang mit Knapps Gerbauffassung steht auch die Beobachtung von Chabrié<sup>2)</sup>, wonach kolloide Lösungen beim Durchfließen von Kapillaren den kolloid gelösten Stoff an die Wandungen der Kapillaren abgeben, diese also gewissermaßen im Knapp'schen Umkleidungsinne geben.

Die Knapp'sche Umkleidungstheorie konnte aber in ihrer ursprünglichen Form den durch Erfahrungen und Beobachtungen allmählich gesteigerten Anforderungen an eine Gerbtheorie nicht genügen. Der von ihrem Verfasser besonders betonte Vorzug, daß diese Theorie das Fehlen stöchiometrischer Verhältnisse zwischen Haut und Gerbstoff erklärt, verliert an Gewicht, da diese Nichtgesetzmäßigkeit auch bei vielen anderen Gerbtheorien verständlich erscheint. Die wesentliche Forderung der Theorie, daß es sich bei der Gerbung nur um eine Oberflächenerscheinung handelt, daß es nur auf eine Isolierung und auf ein Isoliertbleiben der Fasern ankommt, daß aber ein Eindringen des Gerbstoffs in die Faser, ein Durchreagieren mit dem Faserstoff nicht stattfindet, diese Forderung hat sich nicht aufrecht erhalten lassen. Es war aber erst dann möglich, diese Frage entscheidend zu beantworten, als es gelang, die Feinstruktur der Faser genauer zu erforschen. Dieser Fortschritt wurde mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie erzielt, und A. Küntze<sup>3)</sup> fand mit dieser Methode, daß der Gerbstoff ins Innere der Fibrille einzudringen vermag, daß er also mit der Mizelle „durchreagiert“ und dabei die optischen Konstanten der Mizelle verändert. Hiermit ist der Beweis erbracht, daß es sich bei der Gerbung um eine permutoide

<sup>1)</sup> Fr. Knapp, Natur und Wesen der Gerberei und des Leders 1858, Nachdruck: Coll. 1919, 133, 166.

<sup>2)</sup> Comptes rendues **115**, 57 (1892).

<sup>3)</sup> Coll. 1926, 176.

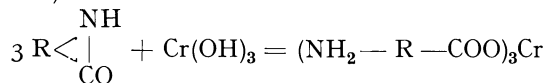
Reaktion (nach H. Freundlich<sup>1)</sup>) handelt und nicht um rein oberflächliche Abscheidungen des Gerbstoffs an der Außenseite der Fasern oder Fibrillen.

Mit dieser Erkenntnis stehen alle rein chemischen Gerbtheorien in Einklang, die eine Reaktion zwischen Faserkollagen und Gerbstoff annehmen; ferner ist hiermit die Gerbauffassung von Th. Körner<sup>2)</sup> in Übereinstimmung, wonach sich beim Gerben eine feste Lösung des Gerbstoffes im Hautkollagen bildet (das sehr geringe Diffusionsvermögen des Gerbstoffes soll — nach Körner — die Beständigkeit des Leders gegen Wasser erklären). Schließlich können auch jene Gerbtheorien aufrecht erhalten bleiben, welche primär eine Oberflächenwirkung (Adsorption) und sekundäre Veränderungen verschiedener Art annehmen, wobei auch ein allmähliches Eindringen des Gerbstoffes in die Faser eine Rolle spielt.

Von den rein chemischen Theorien ist die Salzbildungstheorie auch heute noch die am stärksten vertretene. Danach reagiert die Haut mit basischen oder sauren Gruppen je nach der Natur des gerbenden Stoffes. Für die Reaktion des Kollagens als Base stehen die primären Aminogruppen und andere basische Gruppen (besonders die der Diaminosäuren) zur Verfügung, während für die Reaktion des Kollagens als Säure die Carboxylgruppen und die Peptidgruppen in der tautomeren Form  $\left( \begin{array}{c} -\text{C}=\text{N}- \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)$  in Betracht gezogen werden.

Eine unnötige, von W. Fahrion<sup>3)</sup> stammende Komplizierung dieser Salzbildungstheorie nimmt an, daß die Haut erst einer Oxydation unterworfen werden müsse, ehe sie mit dem Gerbstoff unter Bildung des Ledersalzes reagiert. Diese Ansicht ist gerade für die Chromeinbadgerbung nicht haltbar; denn die Annahme, daß die Chromisalze oxydierend auf die Haut wirken und dabei in Chromosalze verwandelt werden, und daß erst die oxydierte Haut mit weiteren Chromisalzen Chromleder liefert, ist nicht ernst zu nehmen.

Besonders vertreten wird die einfache Salzbildungstheorie der Chromgerbung durch die amerikanischen Gerbereichemiker A. W. Thomas<sup>4)</sup> und J. A. Wilson<sup>5)</sup>. Diese nehmen schlechtweg an, daß die freien Carboxylgruppen des Kollagens mit Chromhydroxyd bzw. mit stark basischen Chromsalzen reagieren und daß dabei Chromkollagenate entstehen. Ganz abgesehen davon, daß das Vorkommen freier Carboxylgruppen im Kollagen nicht bewiesen ist, wird auch die Formulierung  $3 \text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} + \text{Cr}(\text{OH})_3 = (\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COO})_3\text{Cr} + 3 \text{H}_2\text{O}$  den Verlauf der Reaktion zwischen Kollagen und Chromhydroxyd nur dann befriedigend darstellen, wenn die Löslichkeit des angegebenen Chromsalzes wesentlich geringer ist als die der anderen möglichen Chromverbindungen (basische Chromsalze). Wilsons Schreibweise



<sup>1)</sup> Siehe H. Kautsky und G. Herzberg, Zeitschr. f. anorg. Ch. **147**, 81 (1925).

<sup>2)</sup> Th. Körner, Coll. 1905, 207.

<sup>3)</sup> W. Fahrion, Neuere Gerbmethoden und Gerbtheorien.

<sup>4)</sup> A. W. Thomas und Margaret Kelly, Ind. Eng. Chem. **13**, 31 (1921); **14**, 621 (1922); **15**, 1148 (1923); **16**, 800 (1924).

<sup>5)</sup> J. A. Wilson, The Chemistry of Leather Manufacture 1929. 2. Aufl. (New York 1929), 2. Band S. 666—697.



geht noch weiter; denn er faßt das Kollagen als Gelatineanhydrid auf (daher die  $\begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ < \\ \text{CO} \end{matrix}$ -Bindung) und nimmt an, daß diese Hauptvalenzbindung bei

der Einwirkung von Chromhydroxyd gespalten wird, um Salzbildung zu ermöglichen. Dies ist aber weder bewiesen noch genügend wahrscheinlich, um als Gerbauffassung dienen zu können. Unter der weiteren Annahme, daß das Äquivalentgewicht des Kollagens 750 beträgt (vgl. S. 125) und daß 1 Kollagenäquivalent sich mit  $\frac{1}{3}$  Cr verbindet, berechnet Wilson<sup>1)</sup> für Monochromkollagenat einen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 3,38% ( $750 : \frac{152}{6} = 100 : x; x = 3,38$ ). Dies stimmt nun mit demjenigen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt überein, den M. C. Lamb und A. Harvey<sup>2)</sup> als Minimum für satt gegerbte Chromleder angeben (3,4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , auf reines Kollagen bezogen). Wilson spricht deshalb ein von ihm hergestelltes Chromleder, das den doppelten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt aufweist, als Dichromkollagenat an, und Thomas und Kelly<sup>3)</sup> haben unter besonderen Gerbbedingungen Chromleder mit dem vier- bzw. achtfachen Chromgehalt erhalten, die sie als Tetra- bzw. Oktachromkollagenat bezeichnen. Daß es sich bei diesen je nach Wahl der Gerbbedingungen erzielten Chromgehalten um bestimmte Chromkollagenate handelt, sollte durch den Verlauf der Gerbkurven (Abhängigkeit der Chromaufnahme vom Chromgehalt der Gerblösung) wahrscheinlich gemacht werden; denn diese Kurven (siehe Abb. 108) zeigten bei dem Chromgehalt von Okta- bzw. Tetrachromkollagenat deutliche Richtungsänderungen.

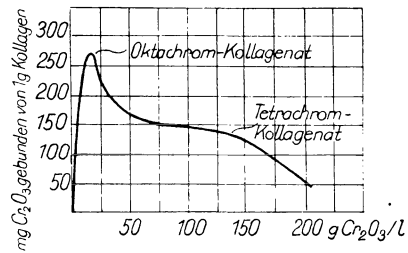


Abb. 108<sup>4)</sup>.  
Einfluß der Konzentration der Chrombrühe auf die aufgenommenen Chrommengen.

Die Bildung bestimmter Chromkollagenate ist damit aber nicht bewiesen und darf bezweifelt werden. Man müßte je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration, Basizität, Dauer und Temperatur der Gerbung) sehr viele Chromkollagenate annehmen, wenn man aus der Menge des gebundenen Cr auf die Bildung bestimmter Kollagenate schließen wollte.

Eine andere Theorie der Chromgerbung beruht auf dem Ausgleich der elektrischen Ladung von Haut und Gerbstoff. Für die pflanzliche Gerbung erschien diese von Procter und Wilson aufgestellte Theorie der gegenseitigen Fällung zweier entgegengesetzt geladenen Kolloide insofern annehmbar, als die Haut bei den  $p_H$ -Werten der Gerbbrühen (unter dem isoelektrischen Punkt des Kollagens, d. h. unter  $p_H = 5$ ) positiv geladen ist, während die pflanzlichen Gerbstoffe als schwache Säuren ein negativ geladenes kolloides Ion besitzen<sup>5)</sup>.

Auf die Chromgerbung ließ sich diese Gerbtheorie nicht ohne weiteres anwenden, da die gebräuchlichsten Chrombrühen rein kathodisch wandernde Chrom-

<sup>1)</sup> J.A.L.C.A. **12**, 108 (1917).

<sup>2)</sup> Coll. (London Edition) 1916, 201.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Entnommen aus A. W. Thomas und M. W. Kelly,

Ind. Eng. Chem. **14**, 922 (1922).

<sup>5)</sup> Vgl. S. 152.

komplexe besitzen, also ein Ladungsausgleich nicht gegeben ist. F. C. Thompson und W. R. Atkin<sup>1)</sup> haben zwar angenommen, daß auch in den basischen Chromsulfat- und Chromchloridbrühen negativ geladene Komplexe vorhanden sind. (Sie stützen sich dabei auf das Vorkommen solcher Komplexe in konzentrierten gekochten Lösungen und nehmen an, daß es genügt, wenn nur kleine Mengen solcher Komplexe vorhanden sind, da sie sich bei Verbrauch immer wieder nachbilden. Sie stützen sich ferner auf eine Arbeit von W. Pauli<sup>2)</sup>, der in Aluminiumsalzlösungen auch negative Komplexe fand.) Aber der Umstand, daß zahlreiche rein anodisch wandernde Chromkomplexe nicht gerben und daß Chrombrühen mit ausschließlich kathodisch wandernden Chromkomplexen eine starke Gerbwirkung aufweisen, spricht nicht für die Richtigkeit dieser Gerbauffassung. Daß es sowohl kationische wie anionische Chromkomplexe gibt, die gerbend wirken, daß es andererseits sowohl kationische wie anionische Chromkomplexe gibt, die keine Gerbwirkung aufweisen, und daß der Ladungssinn nicht von ausschlaggebender Bedeutung für die Gerbwirkung ist, geht aus Tabelle 140<sup>3)</sup> hervor:

Tabelle 140.

## Kationische Chromkomplexe ohne Gerbwirkung.

$[\text{Cr en}_3]^{+++} \text{Cl}_3'$	Triaethylendiaminchromichlorid.
$[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{en}_2 \end{array}]^+ \text{Cl}'$	Dichlorodiaethylendiaminchromichlorid.
$[\text{Cr}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{+++} \text{Cl}_3'$	Hexaharnstoffchromichlorid.
$[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{F}_2 \\ \text{Py}_4 \end{array}]^+ \text{NO}'_3$	Difluorotetrapyridinchrominitrat.
$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{en}_2\text{Cr} \quad \text{Cren}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right]^{+ \dots} \text{Br}_4'$	Tetraäthylendiamin-diol-dichromibromid
$\left[ \text{Cr} \left( \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO} \end{array} \right) \text{Cren}_2 \right]_3^{+ \dots} \text{Cl}_6'$	Hexaäthylendiamin-hexol-tetrachromichlorid.

## Anionische Chromkomplexe ohne Gerbwirkung.

$[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{---} (\text{NH}_4)_3^+$	Hexarhodanato-Ammoniumchromiat.
$[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{CNS})_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array}]' \text{NH}_4^+$	Tetrarhodanatodiammino-Ammoniumchromiat. (Reinecke's Salz)
$[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array}]' \text{Na}^+$	Dioxalatodiaquo-Natriumchromiat*).

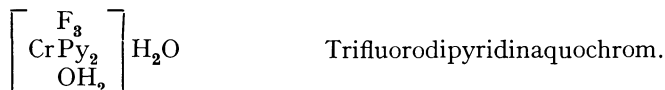
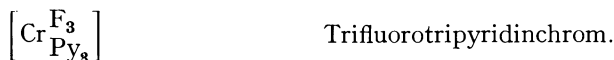
\*) Nur in Lösung nachgewiesen.

<sup>1)</sup> J.S.L.T.C. **6**, 207 (1922).

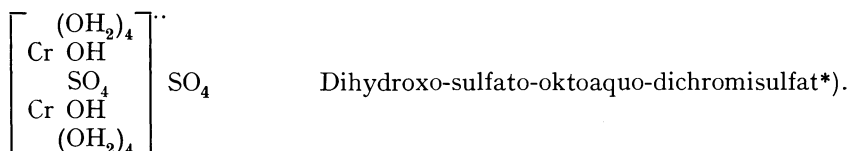
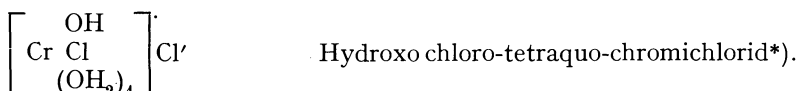
<sup>2)</sup> W. Pauli u. Mona Adolf. Koll. Ztschr. **29**, 281 (1921); Coll. 1924, 269.

<sup>3)</sup> Vgl. E. Stiasny, Zeitschr. f. angew. Chem. **37**, 916 (1924).

Ungeladene Chromkomplexe ohne Gerbwirkung.

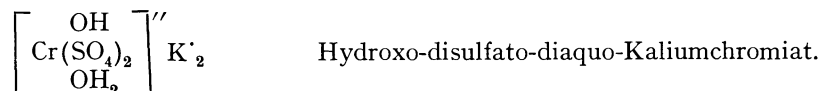
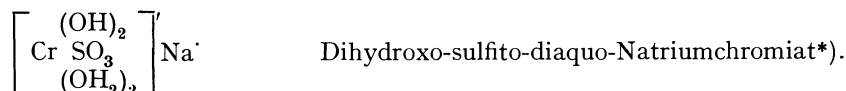
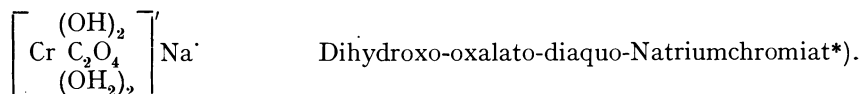


Kationische Chromkomplexe mit Gerbwirkung.



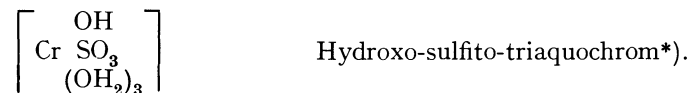
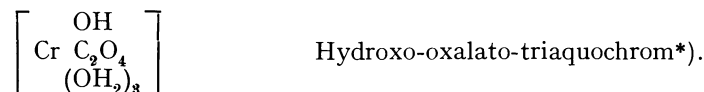
und andere basische Chromsalze; und zwar stets in veroltem Zustande.

Anionische Chromkomplexe mit Gerbwirkung.



in veroltem Zustande.

Ungeladene Chromsalze mit Gerbwirkung.



in veroltem Zustande.

\*) Nur in Lösung nachgewiesen.

Obgleich schon diese Zusammenstellung deutlich zeigt, daß positiv und negativ geladene Chromkomplexe gerbend oder auch nichtgerbend wirken können, daß also die Art der Ladung nicht von ausschlaggebender Bedeutung für das Zustandekommen der Gerbwirkung sein kann, so sollen doch einige Argumente mitgeteilt und kritisch besprochen werden, die als Stütze der Ladungsausgleichstheorie angesehen wurden. Es handelt sich um Gerbversuche mit Permutit und um die daraus gezogenen Schlußfolgerungen.

K. H. Gustavson<sup>1)</sup> hat gefunden, daß aus Chromsulfatlösungen zunehmender Basizität wachsende Chrommengen von Permutit aufgenommen werden. Er erklärt dies dadurch, daß mit zunehmender Basizität die Ladungsmengen pro 1 Cr abnehmen (s. Tabelle 141). Wenn man nun die Permutitgerbung als Austauschreaktion von Na (im Permutitgitter) gegen Cr (in der Chrombrühe) auffaßt, so werden 1 Na durch 1 Cr eines einfach geladenen Cr-Komplexes, aber 2 Na durch 1 Cr eines zweifach geladenen Cr-Komplexes und 3 Na durch 1 Cr eines dreifach geladenen Cr-Komplexes ersetzt. Dies führt zu der in Tabelle 138 angegebenen Gesetzmäßigkeit:

Tabelle 141.

$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \text{X}'_3$ 0 % basisch 3 Ladungen pro 1 Cr Austausch von 3 Na gegen 1 Cr	$[\text{Cr} \begin{matrix} \text{OH} \\ (\text{OH}_2)_5 \end{matrix}]^{2+} \text{X}'_2$ 33,3 % basisch 2 Ladungen pro 1 Cr Austausch von 2 Na gegen 1 Cr	$[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{matrix}]^+ \text{X}'$ 66,6 % basisch 1 Ladung pro 1 Cr Austausch von 1 Na gegen 1 Cr
---	--	---

Daß die Chromaufnahme mit wachsender Basizität der Chrombrühe zunimmt, stimmt also mit der Auffassung der Permutitgerbung als Austauschreaktion überein. Dies gilt aber nur für Chromsulfatbrühen, bei denen Gustavson auch das Verhältnis von Na (aus dem Permutit in Lösung gegangene Mengen) zu Cr (vom Permutit aufgenommene Mengen) bestimmte und bei 0 % basischen Chromsulfatlösungen (Hexaquochromsulfat) erwartungsgemäß 3 : 1 fand. Bei Chromchloridlösungen war aber das Ergebnis nicht der Theorie entsprechend; denn  $\frac{1}{3}$  basische Chromchloridlösungen, die einen zweiwertigen Chromkomplex enthalten, wie  $[\text{Cr} \begin{matrix} \text{OH} \\ (\text{OH}_2)_5 \end{matrix}]^{2+} \text{Cl}_2'$  zeigten ebenfalls ein Austauschverhältnis von 3 Na : 1 Cr. J. A. Wilson<sup>2)</sup> sucht diesen Befund durch die Annahme zu erklären, daß der Hydroxochromkomplex bei seiner Vereinigung mit dem Permutit die Hydroxogruppe verliert; diese sollte durch Wasser verdrängt werden und in ionogene Bindung übergehen. Diese Erklärung kann aber nicht befriedigen, denn Hydroxylgruppen haben eine außerordentliche Haftfestigkeit im Chromkomplex und es ist sehr unwahrscheinlich, daß Hydroxogruppen aus dem Komplex verdrängt wurden.

Versuche von F. Kinzer<sup>3)</sup> haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Chromsalzlösungen auf Permutit dieser durch die hydrolytisch gebildete freie Säure

<sup>1)</sup> I.A.L.C.A. 19, 446 (1924); J.I.S.L.T.C. 9, 239 (1925); Coll. 1928, 164.

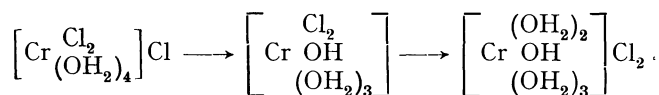
<sup>2)</sup> J. A. Wilson, The Chemistry of Leather Manufacture, 2. Aufl. S. 673.

<sup>3)</sup> Jahresbericht der V.A.G.D.A. 1930, S. 38.



lassen sich jedenfalls aus den Permutitversuchen auf das Wesen der Hautgerbung nicht ziehen.

Erwähnt sei noch die merkwürdige Tatsache, daß bei der Permutitgerbung mit Chromchloridbrühe alles Chlor in Lösung bleibt, gleichgültig ob man von Hexaquochromchlorid oder von Dichlorotetraquochromchlorid ausgeht<sup>1)</sup>. Es scheint also an der Grenzfläche Permutit-Lösung eine Umwandlung des Dichlorochromkomplexes in den Hexaquochromkomplex stattzufinden. Wahrscheinlich entzieht der Permutit der Lösung rasch die freie Säure, wodurch das Hydrolysen-gleichgewicht gestört und basische Chromchloride gebildet werden, von denen bekannt ist, daß sie — infolge Verdrängung des Cl durch H<sub>2</sub>O — bald chlorfreie Chromkomplexe bilden.



Andere Versuche, welche zur Klärung des Chemismus der Chromgerbung angestellt wurden, betreffen das Desaminokollagen und das mit pflanzlichen Gerbstoffen oder mit Chinon vorgegerbte Hautpulver. Bei der Chromgerbung von Desaminokollagen (aus Hautpulver, das mit salpetriger Säure behandelt, dann gewaschen, mit Alkohol entwässert und getrocknet wurde) fanden A. W. Thomas und S. B. Foster<sup>2)</sup>, sowie K. H. Gustavson<sup>3)</sup>, daß Desaminierung die Chromaufnahme aus kationischen und aus anionischen Chromkomplexen vermindert. Wenn — wie Wilson, Thomas und Gustavson annehmen — die Bindung kationischer Chromkomplexe durch die Carboxylgruppen des Kollagens erfolgt, so sollte Desaminierung keinen Einfluß auf diesen Vorgang ausüben. Daß sowohl kationische wie anionische Chromkomplexe in gleicher Weise Verringerung der Aufnahme erfahren, zeigt wieder deutlich, daß der Ladungssinn des Chromkomplexes keine ausschlaggebende Bedeutung besitzt. Wahrscheinlich ist die Verminderung der Chromaufnahme in beiden Fällen dadurch verursacht, daß bei der Desaminierung eine Veränderung der Struktur des Hautpulvers erfolgt, so zwar, daß die wirksame Oberfläche vermindert wird.

Auch die Ergebnisse von Versuchen, die Thomas und Kelly<sup>4)</sup> mit pflanzlich angegerbtem Hautpulver angestellt haben, um die Chromaufnahme mit der durch unvorbehandeltes Hautpulver zu vergleichen, können nicht als eine Stütze der Chromkollagenattheorie angesehen werden; denn die Verminderung der Chromaufnahme (aus 33% basischer Chromsulfatlösung) durch Vorbehandlung mit Mimosarindenlösung könnte darauf schließen lassen, daß pflanzlicher Gerbstoff und kationischer Chromkomplex durch die gleiche Gruppe im Kollagen gebunden werden. Die entgegengesetzte Ladung dieser beiden gerbenden Stoffe läßt dies aber nicht wahrscheinlich erscheinen, sofern man die Gerbung als hauptvalentigen Bindungsvorgang auffaßt. In diesem Falle wird man nämlich die pflanzliche Gerbung an den basischen Gruppen (—NH<sub>2</sub>) des Kollagens, die Gerbung mit kationischen Chromkomplexen an den sauren Gruppen (—COOH) des Kollagens

<sup>1)</sup> E. Stiasny u. F. Kinzer, Coll. 1931.

<sup>2)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 48, 489 (1926).

<sup>3)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 48, 2963 (1926).

<sup>4)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 48, 1312 (1926); Coll. 1927, 68.

lokalisieren, wie dies auch von den Anhängern der Salzbildungstheorie geschieht. Was für die pflanzliche Gerbung gesagt wurde, gilt auch für die Chinongerbung; Thomas und Kelly<sup>1)</sup> haben aber in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei der pflanzlichen Vorbehandlung gefunden, daß eine Vorbehandlung des Hautpulvers mit Chinon die Chromaufnahme bei der nachfolgenden Behandlung mit kationischen Chromkomplexen (33 % basische Chromsulfatlösung) verringert.

Gustavson hat umgekehrt Hautpulver erst mit Chrom angegerbt und dann pflanzlich nachgerbt und gefunden, daß die Vorgerbung mit kationischen Chromkomplexen eine Erhöhung der Aufnahme von pflanzlichem Gerbstoff bewirkt, während eine Vorgerbung mit anionischen Chromkomplexen eine entgegengesetzte Wirkung ausübt. Dies steht allerdings in Widerspruch mit zahlreichen anderen Beobachtungen, wonach das Bindungsvermögen für pflanzliche Gerbstoffe durch Chromieren des Hautpulvers (mit den üblichen kationischen Chrombrühen) verringert wird. Erwähnt sei auch die Beobachtung von J. T. Wood<sup>2)</sup>, wonach Gelatinegallerte nach der Behandlung mit basischer Chromchloridlösung genau so viel pflanzlichen Gerbstoff aufnimmt wie zuvor.

Die bei gleichzeitiger Gerbung mit Chromsalzen und pflanzlichen Gerbstoffen beobachtete Verminderung der Chromaufnahme<sup>3)</sup> führt Gustavson auf Bildung komplexer Verbindungen zwischen Chromsalz und pflanzlichem Gerbstoff zurück. Es ist nicht leicht, aus diesen widerspruchsvollen Beobachtungen ein klares Bild zu gewinnen.

Eindeutiger und deshalb bedeutungsvoller sind jene Arbeiten Gustavsons, die den Einfluß der Vorbehandlung von Kollagen mit Neutralsalzen auf die Chromaufnahme betreffen. Gustavson hat Hautpulver mit verschiedenen Neutralsalzen (meist molare Lösungen in 14-tägiger Einwirkung) vorbehandelt, dann mit Wasser gründlich gewaschen, mit Alkohol entwässert, getrocknet und dann mit Lösungen kationischer und anionischer Chromkomplexe gegerbt. Die Neutralsalzvorbereitung hatte den Zweck, dispergierend auf das Kollagen einzuwirken, d. h. die zwischen den Peptonen des Kollagens wirksamen Nebenvalenzen für die Bindung von Wasser und Neutralsalz in Anspruch zu nehmen. Die Neutralsalze erwiesen sich hierbei in der Reihenfolge der Hofmeister'schen Reihe wirksam. Bei der nachfolgenden Chromgerbung zeigten sich nun bei kationischen Chromkomplexen keine Unterschiede in der Chromaufnahme der verschieden vorbehandelten Hautpulver, während bei anionischen Chromkomplexen die Unterschiede in der Chromaufnahme sehr bedeutend waren. Mit zunehmender Dispergierung steigerte sich die Chromaufnahme. Dieselbe Erscheinung hatte Gustavson auch bei der pflanzlichen Gerbung beobachtet.

Gustavson schließt hieraus, daß anionische Chromkomplexe durch Nebenvalenzbetätigung des Chroms gerbend wirken. Durch die Vorbehandlung mit Neutralsalzen werden jene Atomgruppen im Kollagen, welche sich an dieser Nebenvalenzbindung beteiligen, in ihrer Nebenvalenzbetätigung beeinflußt, und dies macht sich dann in einer erhöhten Chromaufnahme geltend. Kationische Chromkomplexe wirken hauptvalentig (auf Carboxylgruppen im Kollagen) und zeigen deshalb keine Gerbbeinflussung durch Neutralsalzvorbereitung.

<sup>1)</sup> J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1312 (1926); Coll. 1927, 68.

<sup>2)</sup> Coll. 1908, 270.

<sup>3)</sup> Burton, J.A.L.C.A. **18**, 385 (1923).

Als eine Stütze für die Ansicht, daß sich kationische Chromkomplexe mit sauren Kollagengruppen und anionische Chromkomplexe mit basischen Kollagengruppen verbinden, betrachtet Gustavson auch die Verlegung des isoelektrischen Punktes des Kollagens durch die Chromgerbung. Gustavson fand nämlich, daß der I. P. des Kollagens durch Gerbung mit kationischen Chromkomplexen von  $p_H = 5$  auf  $p_H = 6-7$  erhöht, durch Gerbung mit anionischen Chromkomplexen von  $p_H = 5$  auf  $p_H = 3,8-4,8$  erniedrigt wird.

Die Ergebnisse der Versuche von Gustavson, Thomas und Kelly u. a. lassen sich auch mit der Ansicht vereinen, daß sowohl die Gerbung mit kationischen wie mit anionischen Chromsalzen, ebenso wie auch die pflanzliche Gerbung auf primärer Nebenvalenzbindung zwischen Kollagen und Gerbstoff beruht. In sämtlichen Fällen sind es wahrscheinlich die Hydroxylgruppen (Phenole der pflanzlichen Gerbstoffe, Hydroxo- oder Ol-Gruppen der Chromgerbstoffe), die für die Nebenvalenzbetätigung des Gerbstoffs in Betracht kommen, wobei in Analogie mit den Arbeiten Pfeiffers der Hydroxylwasserstoff für die Lokalisierung der Nebenvalenz in Betracht kommen dürfte. Im Kollagen wird man aber die Nebenvalenzbetätigung an verschiedenen Stellen annehmen müssen, je nachdem, ob kationische oder anionische Chromkomplexe oder pflanzliche Gerbstoffe darauf einwirken. Eine genaue Lokalisierung der Nebenvalenzbetätigung des Kollagens ist heute noch nicht möglich. Modellversuche könnten diese Frage ihrer Lösung näher bringen. Jedenfalls scheinen anionische Chromkomplexe — wie Gustavson zeigte — an den gleichen Stellen im Kollagen anzugreifen, die durch Neutralsalzeinwirkung eine Nebenvalenzverschiebung erfahren. Die pflanzliche Gerbung scheint an mehreren Stellen anzugreifen, was mit der wesentlich größeren Gerbstoffaufnahme und mit dem Umstand im Einklang steht, daß sowohl die kationische wie die anionische Chromgerbung durch pflanzliche Vorgerbung beeinflusst wird. Allerdings kann diese letztere Beobachtung auch dadurch erklärt werden, daß die Oberflächenentwicklung des Hautpulvers durch die pflanzliche Angerbung verringert und daß dadurch jede nachfolgende Gerbung beeinflusst wird.

Die Verlegung des isoelektrischen Punktes von Kollagen durch die Gerbung zwingt nicht zur Annahme, daß Aminogruppen oder andere basische Gruppen im Kollagen an der Bindung von pflanzlichen Gerbstoffen oder anionischen Chromkomplexen beteiligt sind oder daß es sich um Hauptvalenzbindungen handelt. Denn auch dann, wenn eine Nebenvalenzbindung an Carbonylsauerstoffen stattfindet, wird der I. P. der aus einem Protein durch Einwirkung negativ geladener Hydroxokomplexe (anorganischer oder organischer Natur) entstehenden Verbindungen niedriger sein als der I. P. des Ausgangsproteins.

Die Fähigkeit der Proteinabbauprodukte, Molekülverbindungen mit Stoffen verschiedener Art (Neutralsalze, Phenole, Amine usw.) zu bilden, führt zu der Deutung der Chromgerbuvorgänge als Nebenvalenzbetätigung zwischen Kollagen und Chromsalz. Hierbei kann es sich von seiten des Kollagens um Carbonylsauerstoffe oder Stickstoffatome als Träger der Nebenvalenz handeln, während bei der Chromgerbstoffkomponente die Nebenvalenzbetätigung vom Cr selbst (als Zentralatom eines komplexen Chromsalzes) oder von einem im Chromkomplex vorhandenen Bestandteil ausgehen kann. Jedenfalls wird die Nebenvalenzbetätigung von der Zusammensetzung des Chromgerbstoffes abhängig sein.



Diese Abhängigkeit wird natürlich nicht ausschließlich vom Ladungssinn und von der Ladungsgröße des Chromkomplexes bestimmt, sondern sie hängt auch von anderen konstitutiven Faktoren ab.

Wenn man annimmt, daß die Nebenvalenzbetätigung vom Chrom selbst ausgeht, so muß, da das Chrom in allen bisher bekannten Chromsalzen koordinativ gesättigt ist, durch Austritt eines an Chrom gebundenen Bestandteils z. B. einer Aquogruppe Platz und Nebenvalenzbetätigung für das Hautkollagen geschaffen werden, wobei die Frage noch offen bleibt, ob diese Nebenvalenzbetätigung an einem Stickstoff des Kollagens (Bildung einer Chromaminverbindung) oder an einem Carbonylsauerstoff des Kollagens (Bildung einer dem Hexaharnstoff-Chromchlorid verwandten Verbindung) erfolgt. Ein allzubeständiger Chromkomplex würde sich also zur Gerbung nicht eignen, weil ihm die Vorbedingung (Austritt eines Bestandteils zwecks koordinativer Bindung an die Haut) fehlt.

Manche Beobachtungen sprechen aber für die zweite der oben genannten Verbindungsmöglichkeiten, nämlich für eine Nebenvalenzbetätigung zwischen dem Hautkollagen und einem an Chrom koordinativ gebundenen Komplexbestandteil. Als solcher kommt vor allem die Hydroxylgruppe in Betracht; denn wir kennen keine gerbende Chromverbindung die nicht mindestens eine Hydroxylgruppe in komplexer Bindung mit dem Chrom besitzt (vgl. Tabelle 40, S. 527).

Wir kennen aber zahlreiche, nicht gerbende Chromverbindungen, denen eine solche Hydroxylgruppe fehlt. Daß der Sauerstoff einer im Chromkomplex vorhandenen Hydroxogruppe noch Nebenvalenz zu betätigen vermag, ist durch den Verolungsvorgang erwiesen.

Es ist ferner in Erwägung zu ziehen, ob der Sauerstoff einer Olgruppe noch weitere Nebenvalenz verfügbar hat. A priori darf dies als wahrscheinlich angenommen werden, da der Sauerstoff die Koordinationszahl 4 besitzt, und in den Olverbindungen diese Zahl noch nicht erreicht ist. Es ist aber auch möglich, daß es der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist, der in den Hydroxochromkomplexen und in den verolten Komplexen die Nebenvalenzbindung besorgt; hierfür sprechen zahlreiche Analogiefälle auf dem von P. Pfeiffer bearbeiteten Gebiete der organischen Molekülverbindungen, bei denen ebenfalls der H der OH-Gruppe die Verbindungsfähigkeit besitzt. Die Annahme einer Nebenvalenzbetätigung der Olgruppe wird ferner durch die Beobachtung gestützt, daß hochbasische und vollständig verolte Chromchloridlösungen noch ein ausgesprochenes Gerbvermögen aufweisen<sup>1)</sup>. Das gleiche gilt von gekochten, basischen Chromsulfatlösungen, die ebenfalls vollständig verolt sind. Für die üblichen Chromgerbbrühen, in denen neben verolten stets auch unverolte Hydroxylgruppen vorhanden sind, würde die Wirksamkeit dieser letzteren zur Erklärung der Gerbwirkung im Sinne der besprochenen Auffassung ausreichen.

Die Ansicht, daß der Hydroxylgruppe eine wesentliche Rolle bei dem Zustandekommen der Gerbung zukommt, gestattet auch für die pflanzliche Gerbung eine analoge Erklärung und wurde für diese in einer an Modellmaterial reichen Arbeit von K. Freudenberg<sup>2)</sup> zuerst in überzeugender Weise vertreten. Für

<sup>1)</sup> A. W. Fischer, Diplomarbeit, Darmstadt 1928.

<sup>2)</sup> Coll. 1921, 353.

die Chromgerbung verweist Freudenberg aber nur auf die Fähigkeit des  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , sich mit Stickstoff (in Aminen) und Sauerstoff (z. B. in Harnstoff) koordinativ abzusättigen. Eine Nebervalenzbetätigung des Hydroxylsauerstoffs oder des Hydroxylwasserstoffs im Chromkomplex basischer Chromsalze wird von Freudenberg nicht in Erwägung gezogen. Auch auf die von Y. H. Li<sup>1)</sup> und A. Rogers<sup>2)</sup> geäußerte Anschauung, daß der Hydroxylgruppe eine allgemeine Bedeutung für die Gerbvorgänge zukommt, sei hier hingewiesen.

Die Bildung von Nebervalenzverbindungen zwischen Kollagen und Chromkomplexen reicht aber für das Zustandekommen einer technisch brauchbaren Gerbwirkung nicht aus. Hierzu sind noch zwei Bedingungen zu erfüllen:

1. Eine Molekülgröße des Chromkomplexes, die in das Gebiet der semikolloiden Teilchengrößen hineinreicht und
2. die Fähigkeit sekundärer Veränderungen, die zur Irreversibilität des Gerbvorganges führen.

Die Molekülgröße ist eine Funktion des Basizitätsgrades und des Verolungsgrades. Bei den aus Natronlauge basisch gemachten Chromchloridlösungen hat N. Bjerrum<sup>3)</sup> gezeigt, daß man zu Molekulargewichten bis 1345 gelangt (s. S. 349). Bei den mit Soda basisch gemachten Chromsulfatlösungen (d. h. bei den technisch vorwiegend verwendeten Chrombrühen) wird man mit noch wesentlich höheren Molekulargewichten rechnen können, wie schon aus dem geringeren Membrandiffusionsvermögen dieser Lösungen hervorgeht. Es gilt nicht nur für die Chromgerbung, sondern auch für die pflanzliche Gerbung, daß Gerbwirkung erst bei genügender Molekülgröße zu erwarten ist, und daß die gleichen aktiven Gruppen in Verbindungen geringer Molekülgröße zur Gerbwirkung nicht ausreichen. Die Tatsache, daß alle technisch wertvollen Gerbstoffe (vom Formaldehyd, dessen Wirkung gesondert zu betrachten ist, abgesehen) in semikolloider Lösung vorhanden sind, und daß dies für die pflanzliche Gerbung ebenso wie für die Chrom-, Aluminium-, Eisen- und Fettgerbung sowie für die Gerbung mit synthetischen Gerbstoffen gilt, muß zu der Ansicht führen, daß dem Semikolloidcharakter, d. h. einer ansehnlichen Molekülgröße, eine wesentliche Bedeutung für das Zustandekommen der Gerbwirkung zukommt. Die folgende Tabelle zeigt diese Beziehungen für die Chromgerbung und für die pflanzliche Gerbung.

a) Einkernige Chromkomplexe	}	kristalloid, keine Gerbwirkung.
b) Phenolartige Nichtgerbstoffe (z. B. Gallussäure)		
a) Mehrkernige, teilweise verolte Chromkomplexe	}	semikolloid, starke Gerbwirkung.
b) Pflanzliche Gerbstoffe		
a) Vielkernige, vollständig verolte Chromkomplexe	}	kolloid, keine (geringe) Gerbwirkung.
b) Phlobaphene		

<sup>1)</sup> Y. H. Li, J.A.L.C.A. **22**, 380 (1927).

<sup>2)</sup> A. Rogers, J.A.L.C.A. **22**, 471 (1927).

<sup>3)</sup> N. Bjerrum, Studier over basiske Kromiforbindelser (Kopenhagen 1908). Studien über Chromchlorid I. Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 336 (1907); II, **59**, 581 (1907); III. **73**, 724 (1910).

Als weitere Bedingung für das Zustandekommen einer irreversiblen Gerbung wurde die Fähigkeit des Gerbstoffes, sekundäre Veränderungen an der Faser zu erleiden, genannt. Diese sekundären Veränderungen äußern sich beim Lagern des Leders in zunehmender Widerstandsfähigkeit gegen entgerbende Agentien. So wird Chromleder beim Lagern immer beständiger gegen Säuren, pflanzliches Leder immer beständiger gegen Wasser und schwache Alkalien. Beim chromgegerbten Leder lassen sich die Alterungserscheinungen befriedigend durch fortschreitende Verolung des adsorbierten (d. h. mit der Faser nebervalentig verbundenen) basischen Chromsalzes erklären; denn Verolung wird durch Wasserentziehung (beim trockenen Lagern) begünstigt und führt zu säurebeständigeren Komplexen. Es sind aber andere sekundäre Vorgänge rein physikalischer Art (Diffundieren in das Faserrinnere) oder chemischer Art (fortgesetzter Valenzausgleich mit dem Hautkollagen) oder kolloidchemischer Art (Umwandlung der Solform in die Gelform der Gerbstoffkolloide) nicht auszuschließen.

Diese Auffassung der Chromgerbung macht es verständlich, daß kationische und anionische Chromkomplexe gerben oder nicht gerben können, daß die Gerbwirkung sowohl von der Konstitution des Chromkomplexes (Beständigkeit, Nebervalenzbetätigung) als von der Molekülgröße (Semikolloidcharakter) abhängt und daß verschiedene Chromsalze sich in ihrer Gerbwirkung und in den Eigenschaften des erzielten Leders stark voneinander unterscheiden.

## 29. Kapitel.

### Analyse und Beurteilung des Chromleders.

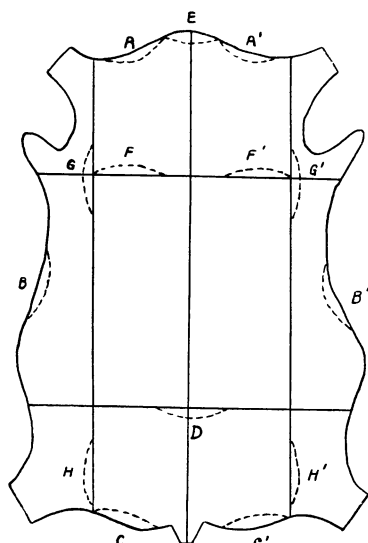
Die derzeit üblichen Untersuchungsmethoden gestatten nicht, aus den Analyseergebnissen auf die Güte des Chromleders zu schließen. Diese Erkenntnis muß den folgenden Ausführungen vorausgeschickt werden. Man kann also nicht sagen, ein gutes Boxkalbleder soll a % Cr, ein gutes Ziegenleder b % Cr usw. enthalten, sondern man findet im Handel erstklassige Ledersorten mit sehr verschiedenen Chromgehalten, und man findet minderwertige Sorten, die sich durch ihren Chromgehalt von erstklassigen nicht unterscheiden. Das gleiche kann auch für die anderen analytisch ermittelten Werte gesagt werden, sofern man sich mit einer Analyse des ganzen, ungeteilten Leders begnügt. Wertvollere Aufschlüsse wird man sehr wahrscheinlich erhalten, wenn man alle, im folgenden zu beschreibenden Einzelbestimmungen in dem Narbenspalt, dem Mittelspalt und dem Fleischspalt der Lederprobe gesondert vornimmt. Man wird dadurch über Unterschiede in den Eigenschaften guter und schlechter Leder jedenfalls besser unterrichtet, als wenn man sich ohne Rücksicht auf die Verteilungsart mit den mittleren Gehalten an Asche, Chrom, Fett usw. begnügt. Noch aufschlußreicher wird die Analyse, wenn man den Gehalt an freier (bzw. an Kollagen gebundener) Säure und den Basizitätsgrad des im Leder vorhandenen Chromsalzes in den einzelnen Lederschichten bestimmt. Eine genaue Ermittlung der Zusammensetzung der im Leder enthaltenen Chromkomplexe, ihrer Größe, ihres Verolungsgrades usw. ist leider derzeit noch nicht möglich.

Die gebräuchlichsten Analysemethoden betreffen die Ermittlung von Wasser, Fett, Asche, Chrom und Säure. Außerdem werden Sulfat, Chlor, Alkalisalze und sonstige lösliche Stoffe (Zucker, pflanzliche Gerbstoffe usw.) ermittelt. Vorausgeschickt seien die wichtigen Bestimmungen für die Probenahme.

### Die Chromlederanalyse.

Probenahme: In Ermangelung einer anderen Vorschrift seien hierfür die Angaben der A.L.C.A. wiedergegeben<sup>1)</sup>.

Die Stellen in der Haut, denen die Proben zu entnehmen sind, sind in der Abb. 109 wiedergegeben und müssen genau eingehalten werden, während die Führung des Schnittes in der Abbildung nur angedeutet ist. Von den halbmondförmigen Stücken, die eine Länge von etwa 20 cm und eine Breite von 5 cm haben, werden die unbeschnittenen Ränder in einer Breite von ca. 1 cm entfernt. Besteht die Partie aus 12 oder mehr Stücken, so wird pro Stück nur eine Probe genommen. Liegen weniger als 12 Stücke der Partie vor, so können pro Stück mehr als eine Probe genommen werden, vorausgesetzt, daß von jedem Stück die gleiche Anzahl von Proben genommen wird. Gleiche Gewichte von jeder Probe sollen vereinigt werden und bilden zusammen das Muster für die Analyse.



Ganze Haut	A, B, C, A' B' C'
Hälften	A, B, C und A' B' C'
Kern	C, C', D
Hals	E, F, F'
Flanken	B, G, H und B' G' H'

Abb. 109.

Vorbereitung des Musters für die Analyse: Die Lederstücke werden mit einem scharfen Messer oder geeignetem Instrument in kleine Stücke geschnitten und in einem verschlossenen Glase aufbewahrt.

Feuchtigkeit: 5—10 g des zerkleinerten Leders werden in einem Wägegläschen bei 100—105<sup>0</sup> bis zur Gewichtskonstanz (16 Stunden) getrocknet.

Fett, Schwefel, lösliche Stoffe: 15—20 g des zerkleinerten, luftgetrocknenen Leders werden in einem Soxhlet ca. 4 Stunden (etwa 25 Abheberungen) mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, dann das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 100—105<sup>0</sup> getrocknet<sup>2)</sup>.

Enthält das Leder Schwefel (z. B. bei Zweibadleder), so geht dieser mit dem Fett teilweise in Lösung. Man verwendet dann Schwefelkohlenstoff als

<sup>1)</sup> By-Laws and Methods of Sampling and Analysis, The American Leather Chemists Association (Mai 1930).

<sup>2)</sup> Es ist darauf zu achten, daß die Trockentemperatur etwas über 100<sup>0</sup> liegt, um die Spuren Feuchtigkeit aus dem Fett zu entfernen (siehe auch Woodroffe, J.I.S.L.T.C. **12**, 569 (1928); Coll. 1930, 186).

Lösungsmittel, bestimmt die Summe von Fett und Schwefel und bringt letzteren in Abzug. Zur Schwefelbestimmung übergießt man den gewogenen Rückstand mit rauchender Salpetersäure, läßt über Nacht stehen und dampft am Wasserbad zur Trockne ein. Dann nimmt man mit etwas Wasser auf, verdampft abermals zur Trockne, löst den Rückstand in heißem Wasser, filtriert und bestimmt in der Lösung die Schwefelsäure nach Ansäuern mit HCl durch Fällen mit Bariumchlorid.

Das entfettete Leder wird durch Trocknen bei 100—105° vom Lösungsmittel befreit, mit kaltem Wasser übergossen, über Nacht stehen gelassen und andern Tags mit kochendem Wasser ausgelaugt. Die Auszüge werden in einem Maßkolben gesammelt und in aliquoten Teilen der Gesamtrückstand, Salze, Zucker und pflanzliche Gerbstoffe bestimmt.

Asche und Chrom: ca. 3 g des zerkleinerten Leders werden in einem Wäggläschen abgewogen und in einem tarierten Platintiegel derart verascht, daß jeweils nur kleine Ledermengen über ganz kleiner Flamme langsam verkohlt und dann bei Rotglut des schräg gestellten Tiegels verascht werden; man läßt erkalten und gibt eine neue Portion Leder zu und glüht zum Schluß die Asche so lange, bis keine Kohlepartikelchen mehr zu sehen sind, läßt erkalten und wägt.

Die Asche wird mit 4 g eines Gemisches aus gleichen Teilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und pulverisiertem Boraxglas (frei von Eisen und Aluminium) gut gemischt und 30 Minuten im Schmelzen gehalten. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in so viel heißes Wasser in einem Becherglas, daß er gerade davon bedeckt wird. Wenn sich der Schmelzkuchen von der Tiegelwandung gelöst hat, entfernt man den Tiegel und spült ihn mit heißem Wasser und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure ab. Nach dem Abkühlen säuert man mit konzentrierter Salzsäure an, fügt 2—3 Tropfen Schwefelsäure zu und kocht 2 Minuten auf. Ist die Lösung vollständig klar, so versetzt man mit Ammoniak in geringem Überschuß, kocht 2 Minuten und filtriert von etwa vorhandenem Eisen- und Aluminiumhydroxyd in einen 500 ccm Maßkolben. Man wäscht gut mit heißem Wasser nach, kühlt auf 20° C ab, füllt zur Marke auf und bestimmt in 100 ccm der Lösung das Chrom jodometrisch (s. S. 406).

Sollte sich die Schmelze nicht klar in Säure lösen, so fügt man 3—4 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu, kocht 2 Minuten, filtriert und wäscht dreimal mit heißem Wasser nach. Das Filter wird verascht und die Asche wie oben aufgeschlossen, gelöst, mit dem ersten Filtrat vereinigt und wie oben weiter behandelt.

Sollte die Lösung auch dann noch nicht klar sein, so kann dies von Bariumsulfat herrühren, welches abfiltriert, gewaschen, geblüht und gewogen wird.

Der mit Ammoniak gefällte Niederschlag wird geblüht und als  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen.

An Stelle des Gemisches von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Borax kann die Lederasche auch mit Eschkamischung (1 Teil  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1 Teil  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 2 Teile MgO) aufgeschlossen werden. Dabei erhitzt man den Tiegel auf Dunkelrotglut, wobei die Masse etwas zusammensintert, jedoch nicht ins Schmelzen gerät.

Freie und gebundene Säure: Im Chromleder sind Säurereste in verschiedener Bindungsweise enthalten; nämlich an Chrom komplex gebunden

an Chrom ionogen gebunden, an Wasserstoff bzw. Protein gebunden (sogenannte freie Säure) und an Alkali oder Calcium, Magnesium u. dgl. gebunden. Man wird annehmen dürfen, daß die an Chromkomplex gebundenen mit den ionogen gebundenen Säureresten und diese mit der freien Säure in einem Gleichgewicht stehen. Es erscheint daher a priori unwahrscheinlich, eine Methode zu finden, welche eine quantitative Unterscheidung der genannten Säureanteile gestattet. Eine völlig befriedigende Methode zur Differenzierung der im Chromleder befindlichen Säuremengen ist jedenfalls nicht bekannt.

Von den vorgeschlagenen Säurebestimmungsmethoden seien die folgenden ausgewählt:

Bestimmung der freien und an Chrom gebundenen Säure nach Meunier<sup>1)</sup>: 5 g in kleine Stücke zerschnittenes Leder werden in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen mit 50 ccm n/5 Natriumbikarbonatlösung und 50 ccm destilliertem Wasser 3 Stunden geschüttelt; dann gießt man die Flüssigkeit in einen 250 ccm Maßkolben, schüttelt das Leder eine weitere Stunde mit 75 ccm destilliertem Wasser, das man wieder in den Maßkolben gießt und wiederholt das Schütteln ein drittes Mal mit 50 ccm destilliertem Wasser, das man ebenfalls in den Maßkolben bringt. Nach dem Auffüllen zur Marke titriert man den Bikarbonatüberschuß mit Säure zurück. Als Indikator ist Methylorange oder Bromphenolblau zu verwenden. Der Verbrauch an Bikarbonat wird auf Säure umgerechnet und in Prozenten des Leders angegeben. Es empfiehlt sich, das Leder vor dieser Bestimmung zu entfetten.

Die Meunier'sche Methode hat sich u. a. zur Kontrolle des Neutralisierens von Chromleder gut bewährt.

Säurebestimmung in Chromleder nach der provisorischen Methode der A.L.C.A:

a) Gesamt-SO<sub>4</sub>: 1 g Leder wird in einem 250 ccm Maßkolben mit 200 ccm n/10 Primärphosphatlösung (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oder NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt. Man mischt gut durch, filtriert durch ein Faltenfilter und verwirft die ersten 20—25 ccm. 200 ccm des Filtrats werden in einem 600 ccm Becherglas mit 5 ccm Salzsäure (1 : 1) zum Sieden erhitzt und kochend mit 20 ccm 1%iger Bariumchloridlösung tropfenweise versetzt. Nach 3stündigem Absitzen wird der Bariumsulfatniederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen.

b) Alkalisulfate: 1 g Leder wird wie bei a, aber unter Verwendung von destilliertem Wasser an Stelle der Phosphatlösung ausgelaugt. 150 ccm des Filtrates werden wie oben mit Bariumchlorid gefällt; weitere 50 ccm des Filtrates titriert man mit n/100 NaOH gegen Methylorange. Beide Ergebnisse werden auf SO<sub>4</sub> umgerechnet. Durch Subtraktion des Titrationsergebnisses von dem Ergebnisse der Bariumchloridfällung erhält man den Gehalt an Alkalisulfaten (als SO<sub>4</sub>).

Die Summe der freien und der an Chrom gebundenen Säure ergibt sich dann aus der Differenz der beiden nach a und b ermittelten Werte.

<sup>1)</sup> L. Meunier, Le Cuir 1923, 4; Coll. 1924, 78.

Basizität des Chromsalzes auf der Faser: Diese wird aus dem Verhältnis des Chromgehaltes des Leders zu dem Säuregehalt (freie und an Chrom gebundene Säure) berechnet und nach Schorlemmer in Prozenten angegeben.

Das Gesamt-SO<sub>4</sub> kann auch nach folgender Methode bestimmt<sup>1)</sup>:

3 g des zerkleinerten Leders werden allmählich in 50 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen und über Nacht stehen gelassen. (Enthält das Leder Schwefel, z. B. Zweibadleder, so entfettet man vorher mit Schwefelkohlenstoff.) Am anderen Tage verdampft man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand in heißem Wasser auf und verdampft abermals zur Trockne. Der Rückstand wird in heißem Wasser gelöst, filtriert und in einem 250 ccm Maßkolben zur Marke aufgefüllt. In 100 ccm der Lösung fällt man die Schwefelsäure nach Ansäuern mit Salzsäure mit Bariumchlorid.

Soll eine Gesamtchlorbestimmung im Leder ausgeführt werden, so schließt man mit rauchender Salpetersäure in der Kälte auf, verdünnt stark mit Wasser, neutralisiert mit chlorfreier Sodalösung gegen Phenolphthalein und titriert die mit Essigsäure angesäuerte und mit einigen Tropfen Kaliumchromat versetzte Lösung mit n/10 AgNO<sub>3</sub>.

In jenen Fällen, wo unzerstörte organische Substanz störend wirkt, empfiehlt es sich, die mit Soda alkalisch gemachte Lösung einzudampfen, zu verkohlen, den Rückstand mit heißem Wasser auszuwaschen und in der Lösung wie oben das Cl zu bestimmen.

Von anderen vorgeschlagenen Methoden seien erwähnt:

Die Pyridinmethode von K. H. Gustavson<sup>2)</sup>. Das zerkleinerte Chromleder wird mit 4%iger Pyridinlösung geschüttelt und nachgewaschen; es wird erwartet, daß nur freie und an Alkali gebundene Säure in Lösung geht. Im zurückgebliebenen Leder wird das an Chrom gebundene SO<sub>4</sub> mit der Phosphatmethode (s. o.) bestimmt.

Die Diffusionsmethode von K. H. Gustavson<sup>3)</sup>. Das zerkleinerte Chromleder wird mit Wasser geschüttelt und die ausgelaugte Säure fortlaufend gegen Methylorange titriert.

Die Methode von Merrill, Niedercorn und Quark<sup>4)</sup>. Das zerkleinerte Chromleder (2 g) wird 1 Stunde mit Wasser (100 ccm) geschüttelt, dann über Nacht stehen gelassen und mit n/50 NaOH gegen Methylorange auf lachsfarbig (p<sub>H</sub> = 5.3) titriert; dann wird zwei Tage lang geschüttelt und immer wieder auf p<sub>H</sub> = 5.3 titriert. Die Gesamttitration entspricht der freien Säure. Im gewaschenen Leder wird sodann das an Chrom gebundene SO<sub>4</sub> mit der Phosphatmethode (s. o.) bestimmt.

Die Methode von Mudd und Pebody<sup>5)</sup>. Das Chromleder wird mit Wasser am Rückflußkühler gekocht und der p<sub>H</sub>-Wert des wäßrigen Auszuges gemessen.

Die Methode von Thomas und Frieden<sup>6)</sup>. 1 g Chromleder wird mit 200 ccm n/10 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> zwei Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt und in einem

1) E. Stiasny, Der Gerber **27**, 235 (1901).

2) J.A.L.C.A. **22**, 60 (1927).

3) J.A.L.C.A. **21**, 559 (1926).

4) J.A.L.C.A. **23**, 187 (1928); Coll. 1930, 91.

5) J.I.S.L.T.C. **13**, 205 (1929).

6) Coll. 1930, 188.

aliquoten Teil der Lösung eine Bariumchloridfällung vorgenommen (Gesamtschwefelsäure). Eine zweite Lederprobe wird ebenso, aber mit Wasser anstatt mit Phosphatlösung behandelt. Hierbei wird die freie und die an Alkali gebundene Säure bestimmt. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergibt die an Chrom gebundene Säure.

Außer den genannten analytischen Bestimmungen spielt noch die Kochprobe bzw. die Ermittlung der Schrumpfungstemperatur eine wichtige Rolle bei der Untersuchung des Chromleders. Über diese beiden Bestimmungen ist schon im 25. Kapitel berichtet worden.

Alle diese Untersuchungsmethoden sind fast ausschließlich für die Betriebskontrolle und für den laboratoriumsmäßigen Vergleich verschiedener Fabrikerzeugnisse von Interesse. Für die Beurteilung des Chromleders im Handel kommt nur das Aussehen und das Verhalten bei verschiedenen manuellen Beanspruchungen in Betracht. Glanz, Farbe, Narbenbildung, Gleichmäßigkeit des Narbenbildes im Kern, in den Flanken und am Hals, loser oder anliegender Narben, Mastfalten, Blutadern, Gleichmäßigkeit der Färbung und Fleckenreinheit usw. sind für die Bewertung wichtig. Ferner die Zügigkeit, die gummiartige Elastizität, die Narbenfestigkeit bei starker Dehnung (Schlüsselprobe), der Widerstand gegen Zerreißen einer mit Schere oder Messer angeschnittenen Probe, der Widerstand einer gefalteten Stelle gegen schwachen Druck (Prüfung auf „Stand“ des Leders) usw. Zur mechanischen Lederprüfung gehört auch die Bestimmung der Reißfestigkeit mit Hilfe des Schopper-Apparates. Es handelt sich hierbei nicht nur um die Festigkeit des Leders (Lederfaser), sondern auch um die der Appreturschichten (besonders Lack- und Deckfarben). Auch das mikroskopische Bild des Lederschnittes gibt diesbezügliche Aufschlüsse. Schließlich gehört zur Beurteilung des Leders auch sein Verhalten bei der jeweiligen Verarbeitung. Auf alle diese Eigenschaften haben die Art der Rohware, die Arbeiten der Wasserwerkstätte, die Gerbung und alle Arbeiten der Zurichtung (einschließlich Trocknen) Einfluß. In das Geheimnis dieser Beziehungen einzudringen ist eine Aufgabe, die nur durch gemeinsame, rastlose Arbeit des Praktikers und des Gerbereichemikers gelöst werden kann.



## Anhang.

Im Anhang sollen einige Aufklärungen gegeben werden, die zum Verständnis des Buches nötig sind.

Als Einleitung seien einige physiko-chemische Grundbegriffe erläutert, deren Kenntnis bei zahlreichen gerbereichemischen Betrachtungen vorausgesetzt wird.

### Einleitung.

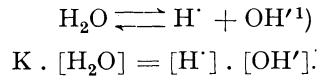
Säuren, Basen und Salze sind in wässriger Lösung mehr oder weniger weitgehend in elektrisch geladene Anteile (Ionen) gespalten. Auf der Bildung dieser Ionen beruht die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit ermittelt man den Widerstand, den die Elektrolytlösung dem elektrischen Strom entgegensetzt. Bezieht man diesen Widerstand auf zwei quadratische Elektrodenplatten von 1 qcm Fläche und 1 cm Entfernung, so erhält man den spezifischen Widerstand, und aus dem reziproken Wert desselben die spezifische Leitfähigkeit. Die Menge der in einer Elektrolytlösung vorhandenen Ionen hängen von der Natur des Elektrolyten sowie von der Konzentration und Temperatur der Lösung ab. Mit zunehmender Konzentration wächst die zwischen den Elektroden befindliche Ionenmenge und deshalb auch die Leitfähigkeit. Es besteht aber keine genaue Proportionalität zwischen Konzentration und Leitfähigkeit. Eine verdünnte Lösung leitet *relativ besser* als eine konzentriertere. Bei schwachen Elektrolyten, d. h. solchen, deren Leitfähigkeit in molaren Lösungen nur gering ist, erklärt man dies durch unvollständige elektrische Dissoziation und durch Zunahme der Ionenbildung mit wachsender Verdünnung. Bei starken Elektrolyten muß man als wesentlichen Faktor annehmen, daß durch die Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen eine Hemmung der Ionenbeweglichkeit stattfindet und daß diese Hemmung mit wachsender Verdünnung abnimmt.

Für schwache Elektrolyte wird das Gleichgewicht zwischen ungespaltenen Molekülen und Ionen durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt. Dieses sagt, daß die molaren Konzentrationen von zwei aufeinander wirkenden Stoffen in einem bestimmten Verhältnis stehen zu den molaren Konzentrationen der bei der Reaktion entstehenden Produkte. Dieses Verhältnis wird für den Vorgang  $a + b = c + d$  durch die Gleichung  $K[a] \cdot [b] = [c] \cdot [d]$  ausgedrückt, worin  $K$  den Affinitätsfaktor und die eingeklammerten Größen die molaren Konzentrationen (d. h. die Konzentrationen in Molen pro Liter) der betreffenden Stoffe bedeuten. Auf die Gleichung der elektrolytischen Dissoziation schwacher Elektrolyte  $AB = A' + B'$  ( $AB$  = undissoziierter Anteil,  $A'$  und  $B'$  = Ionen) angewendet, ergibt sich  $K \cdot [AB] = [A'] \cdot [B']$ . Hier ist  $K$  die Dissoziationskonstante des Stoffes  $AB$ ; es ist also  $K = \frac{[A'] \cdot [B']}{[AB]}$ .

Die starken Elektrolyte gehorchen dem Massenwirkungsgesetz nicht.

Auf Grund dieser Ausführungen seien nun die Ionisationsverhältnisse in Wasser, Säuren und Basen erläutert, der  $p_H$ -Begriff und das Wesen eines Puffers erklärt, sowie die wichtigsten  $p_H$ -Bestimmungsmethoden besprochen.

In Wasser und in allen wäßrigen Lösungen sind Wasserstoffionen und Hydroxylionen enthalten. Die Menge dieser Ionen wird durch das Massenwirkungsgesetz geregelt, welches — in Anwendung auf den vorliegenden Fall. — besagt, daß das Produkt der molaren Konzentration der  $H'$  und  $OH'$  für eine bestimmte Temperatur konstant ist. Man nennt diese Konstante die Dissoziationskonstante des Wassers:



Da die Ionisierung des Wassers nur geringfügig ist (etwa ein Zehnmillionstel der Moleküle sind ionisiert), so kann man die Konzentration der weit überwiegenden nichtionisierten Wassermoleküle als konstant ansehen und für  $K[H_2O]$  die Konstante  $K_w$  einsetzen. Es ist demnach  $[H'] \cdot [OH'] = K_w =$  Ionenprodukt des Wassers.

$$K_w \text{ beträgt bei } 18^0 \text{ C } 0,73 \cdot 10^{-14}$$

$$,, \quad 22^0 \text{ C } \quad 1 \cdot 10^{-14}$$

Daraus ergibt sich, da in reinem Wasser  $[H'] = [OH'] = \sqrt{K_w}$ ,  
für  $[H'] = 0,86 \cdot 10^{-7}$  (bei  $18^0 \text{ C}$ )  
 $= 1 \cdot 10^{-7}$  (bei  $22^0 \text{ C}$ ).

In allen neutralen wäßrigen Lösungen ist  $[H'] = [OH'] = 10^{-7}$  (bei  $22^0 \text{ C}$ )  
,, ,, sauren ,, ,, ,,  $[H'] > 10^{-7} > [OH']$   
,, ,, alkalischen ,, ,, ,,  $[H'] < 10^{-7} < [OH']$ .

Es genügt, in irgendeiner wäßrigen Lösung die Wasserstoffionenkonzentration  $[H']$  anzugeben, sei es, daß man es mit der Lösung einer Säure, eines Alkalis oder eines Salzes zu tun hat. Nach der Gleichung  $[OH'] = \frac{K_w}{[H']}$  kann man sich stets die Hydroxylionenkonzentration daraus berechnen.

Es hat sich nun als bequem erwiesen, statt der Wasserstoffionenkonzentration nach einem Vorschlage von S. P. L. Sørensen den  $p_H$ -Wert der Lösung anzugeben, wobei man unter  $p_H$  (= Wasserstoffexponent) den negativen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration versteht.

Ist also  $[H'] = 10^{-7}$ , so ist  $p_H = -\log 10^{-7} = 7$ .

Man wird demnach sagen können: In neutralen Lösungen ist  $p_H = 7$ ; in sauren Lösungen ist  $p_H < 7$ ; in alkalischen Lösungen ist  $p_H > 7$ .

Zur gegenseitigen Umrechnung von  $[H']$  und  $p_H$  dient Tabelle 142.

<sup>1)</sup> Da das Wasserstoffion hydratisiert ist, so sollte man stets statt  $H'$  schreiben:  $H_3O'$ , z. B.  $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O' + OH'$ ; zur Vereinfachung wird im folgenden die unhydratisierte Form des Wasserstoffions beibehalten.

Tabelle 142.

Logarithmentafel für die Umrechnung von H in  $p_H$  und umgekehrt.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	00	04	08	11	15	18	20	23	26	28
2	30	32	34	36	38	40	42	43	45	46
3	48	49	51	52	53	54	56	57	58	59
4	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
5	70	71	72	72	73	74	75	76	76	77
6	78	79	79	80	81	81	82	83	83	84
7	85	85	86	86	87	88	88	89	89	90
8	90	91	91	92	92	93	93	94	94	95
9	95	96	96	97	97	98	98	99	99	99

1. Beispiel:  $[H'] = 2 \cdot 10^{-3}$ 

$$p_H = -\log 2 \cdot 10^{-3} = -[\log 2 - 3] = 3 - \log 2 = 2,7.$$

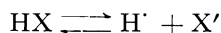
2. Beispiel:  $p_H = 4,4$ 

$$[H'] = 10^{-4,4} = 10^{-5+0,6} = 10^{0,6} \cdot 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-5}$$

Bei starken Säuren ergeben sich  $[H']$  und  $p_H$  direkt aus der Konzentration (Molarität) der Lösung.

In einer n/l	HCl ist	$[H'] = 1$	und	$p_H = 0$
„ „ n/10	„ „ „	$= 10^{-1}$	„	$p_H = 1$
„ „ n/100	„ „ „	$= 10^{-2}$	„	$p_H = 2$
„ „ n/1000	„ „ „	$= 10^{-3}$	„	$p_H = 3$
				usw.

Bei schwachen Säuren ergeben sich  $[H']$  und  $p_H$  aus dem Massenwirkungsgesetz nach folgender Überlegung:



$$K \cdot [HX] = [H'] \cdot [X'] = [H']^2$$

$$[H'] = \sqrt{K \cdot [HX]}.$$

Unter K versteht man die Dissoziationskonstante der Säure. Diese gibt ein Maß für die Stärke der Säure; K ist um so kleiner, je schwächer die Säure ist.

Am Beispiele der Essigsäure ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) soll die Berechnung von  $[H']$  aus der molaren Säurekonzentration gezeigt werden. Bei Säuren von so niedriger Dissoziationskonstante kann  $[HX]$  gleich gesetzt werden der molaren Gesamtkonzentration, denn  $[H'] = [X']$  bilden nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtkonzentration.

Es ist also z. B. in einer n/10 Essigsäure:

$$[H'] = \sqrt{K \cdot [HX]} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$p_H = -\log [H'] = 3 - \log 1,34 = 2,87.$$

Analog liegen die Verhältnisse bei starken und schwachen Basen, nur hat man hier die direkt erhaltenen Werte für  $[OH']$  bzw.  $p_{OH}$  in  $[H']$  bzw.  $p_H$  umzurechnen.

Beispiel für starke Basen:

In einer  $n/1$  KOH ist  $[\text{OH}'] = 1$  und  $p_{\text{OH}} = 0$ ;  
 folglich  $[\text{H}'] = \frac{10^{-14}}{1} = 10^{-14}$  und  $p_{\text{H}} = 14$   
 „  $n/10$  KOH ist  $[\text{OH}'] = 10^{-1}$  und  $p_{\text{OH}} = 1$ ;  
 folglich  $[\text{H}'] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$  und  $p_{\text{H}} = 13$   
 „  $n/100$  KOH ist  $[\text{OH}'] = 10^{-2}$  und  $p_{\text{OH}} = 2$ ;  
 folglich  $[\text{H}'] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$  und  $p_{\text{H}} = 12$   
 „  $n/1000$  KOH ist  $[\text{OH}'] = 10^{-3}$  und  $p_{\text{OH}} = 3$ ;  
 folglich  $[\text{H}'] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$  und  $p_{\text{H}} = 11$   
 usw.

Beispiel für schwache Basen:

Für  $n/1$   $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) gilt:

$$K \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4'] \cdot [\text{OH}'] = [\text{OH}']^2;$$

$$[\text{OH}'] = \sqrt{K \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = \sqrt{18 \cdot 10^{-6}} = 4,2 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}'] = \frac{10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^{-12}$$

$$p_{\text{H}} = -\log [\text{H}'] = 12 - \log 2,4 = 11,62.$$

Der  $p_{\text{H}}$ -Wert einer starken oder schwachen Säure oder Base läßt sich also nach den obigen Ausführungen für jede Konzentration leicht berechnen. Bei schwachen Säuren und Basen ist hierfür nur die Kenntnis der Dissoziationskonstante erforderlich. Tabelle 143 enthält die Dissoziationskonstanten der gerbereitechnisch in Betracht kommenden Säuren und Basen.

Tabelle 144 enthält die  $p_{\text{H}}$ -Werte einiger Säuren bei verschiedenen Konzentrationen.

Es ist wesentlich, zwischen der Azidität einer Lösung und ihrem Säuregehalt zu unterscheiden. Die Azidität, d. h. die Wasserstoffionenkonzentration oder der  $p_{\text{H}}$ -Wert einer Lösung zeigt die aktuellen, d. h. im ionisierten Zustande vorhandenen Wasserstoffionen an. Der Säuregehalt, den man z. B. durch Titration ermittelt, gibt außer diesen aktuellen auch die potentiellen Wasserstoffionen an, wobei man unter potentiellen Wasserstoffionen diejenigen zu verstehen hat, die bei Ionisation des undissoziierten Anteils, also bei Störung des Ionisierungsgleichgewichtes (durch Entfernung von Wasserstoffionen) entstehen können.

In verdünnten Lösungen starker Säuren gibt es nur aktuelle Wasserstoffionen, in den Lösungen schwacher Säuren ist nur ein kleiner Bruchteil der Säure ionisiert; die Hauptmenge der Säure enthält potentielle Wasserstoffionen, die erst aktuell werden, wenn Wasserstoffionen der Lösung entzogen werden, wie dies z. B. bei der Titration mit Alkali geschieht.

Tabelle 143.  
Dissoziationskonstanten einiger Säuren.

Name der Säure	Temp.	K <sup>1)</sup>	pK <sup>2)</sup>
A. Säuren:			
Borsäure . . . . .	25	6,6 · 10 <sup>-10</sup>	9,18
Kohlensäure, 1. Stufe . . . . .	18	3,04 · 10 <sup>-7</sup>	6,52
„ 2. „ . . . . .	18	6 · 10 <sup>-11</sup>	10,22
Phosphorsäure, 1. Stufe . . . . .	25	1,1 · 10 <sup>-2</sup>	1,96
„ 2. „ . . . . .	25	1,95 · 10 <sup>-7</sup>	6,7
„ 3. „ . . . . .	25	3,6 · 10 <sup>-13</sup>	12,44
Schwefelsäure, 2. Stufe . . . . .	25	2,4 · 10 <sup>-2</sup>	1,62
Schweflige Säure, 1. Stufe . . . . .	18	1,7 · 10 <sup>-2</sup>	1,77
„ 2. „ . . . . .	15	1 · 10 <sup>-7</sup>	7,00
Schwefelwasserstoff, 1. Stufe . . . . .	18	5,7 · 10 <sup>-8</sup>	7,24
„ 2. „ . . . . .	18	1,2 · 10 <sup>-15</sup>	14,92
Ameisensäure . . . . .	18	2,05 · 10 <sup>-4</sup>	3,69
n-Buttersäure . . . . .	25	1,53 · 10 <sup>-5</sup>	4,82
Zitronensäure, 1. Stufe . . . . .	25	8,2 · 10 <sup>-4</sup>	3,09
„ 2. „ . . . . .	18	5 · 10 <sup>-5</sup>	4,30
„ 3. „ . . . . .	18	1,8 · 10 <sup>-6</sup>	5,74
Essigsäure . . . . .	25	1,86 · 10 <sup>-5</sup>	4,73
Glykokoll . . . . .	25	3,4 · 10 <sup>-10</sup>	9,47
Milchsäure . . . . .	25	1,55 · 10 <sup>-4</sup>	3,81
Oxalsäure, 1. Stufe . . . . .	25	3,8 · 10 <sup>-2</sup>	1,42
„ 2. „ . . . . .	18	3,5 · 10 <sup>-5</sup>	4,46
Trichloressigsäure . . . . .	18	1,3 · 10 <sup>-1</sup>	0,89
Weinsäure, 1. Stufe . . . . .	25	9,7 · 10 <sup>-4</sup>	3,01
„ 2. „ . . . . .	18	9 · 10 <sup>-5</sup>	4,05
Gallussäure . . . . .	25	4 · 10 <sup>-5</sup>	4,40
Phenol . . . . .	25	1,3 · 10 <sup>-10</sup>	9,89
Salicylsäure . . . . .	25	1,06 · 10 <sup>-3</sup>	2,97
B. Basen:			
Ammoniak . . . . .	18	1,75 · 10 <sup>-5</sup>	4,76
Glykokoll . . . . .	25	2,7 · 10 <sup>-12</sup>	11,57
Anilin . . . . .	25	3 · 10 <sup>-10</sup>	9,52
Pyridin . . . . .	25	2,3 · 10 <sup>-9</sup>	8,64
„ . . . . .	15	1,25 · 10 <sup>-9</sup>	8,90

Was für die Unterscheidung zwischen Azidität und Säuregehalt gesagt wurde, gilt in analoger Weise für die Unterscheidung von Alkalität und Basengehalt. Die Alkalität zeigt die aktuellen OH-Ionen an; die Lösungen schwacher Basen enthalten aber überwiegend potentielle OH-Ionen (im undissoziierten Anteil). Durch Titration werden aktuelle und potentielle OH-Ionen, d. h. der gesamte Basengehalt bestimmt.

Für alle Reaktionen, bei denen Wasserstoffionen oder Hydroxylionen verbraucht werden, ist die Gesamtmenge der beteiligten Säure oder Base maßgebend. Für jene Wirkungen aber, bei denen kein Verbrauch an Wasserstoffionen oder Hydroxylionen stattfindet, kommen nur die aktuellen Ionen, d. h. die Azidität bzw. Alkalität der Lösung in Betracht. Zu diesen letzteren Wir-

<sup>1)</sup> K = Dissoziationskonstante.

<sup>2)</sup> pK = negativer Logarithmus von K.

Tabelle 144.  $p_H$ -Werte verschiedener Säuren für

Normalität	Salzsäure HCl	Salpetersäure HNO <sub>3</sub>	Schwefelsäure H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Oxalsäure H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Salicylsäure HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> H	Phosphorsäure H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Weinsäure CHOH-COOH   CHOH-COOH
Äqui- valent	36,47	63,02	49,045	63,025	138,05	32,69	75,025
0,001	3,00	3,00	3,00		3,22		
0,002	2,70	2,70	2,70		3,00		3,15
0,003	2,52	2,53	2,52		2,89	3,05	
0,004	2,40	2,40	2,42		2,80		3,00
0,005	2,30	2,30	2,34		2,72		
0,006	2,22	2,22	2,27		2,68	2,77	2,89
0,007	2,15	2,15	2,20		2,66		
0,008	2,10	2,10	2,15	2,42	2,62		2,80
0,009	2,05	2,05	2,11		2,58	2,64	
0,010	2,00	2,00	2,07	2,33	2,55		2,74
0,02	1,70	1,70	1,80	2,06			2,57
0,03	1,54	1,52	1,66			2,23	
0,04	1,41	1,41	1,54	1,80			2,41
0,05	1,32	1,31	1,46				
0,06	1,24	1,23	1,38	1,66		2,00	2,30
0,07	1,17	1,17	1,32				
0,08	1,12	1,11	1,28				2,24
0,09	1,07	1,06	1,24			1,89	
0,10	1,02	1,02	1,19				2,18
0,2	0,74	0,73	0,92				2,00
0,3	0,57	0,57	0,76			1,55	
0,4	0,45	0,45	0,64				1,85
0,5	0,36	0,36	0,55				
0,6	0,28		0,47			1,34	1,77
0,7	0,23		0,41				
0,8	0,18		0,36				1,70
0,9	0,13		0,30			1,21	
1,0	0,10	0,07	0,27				1,68
2,0	— 0,14	— 0,17	— 0,01				1,54
3,0						0,76	
4,0			— 0,20				1,38
5,0							
6,0						0,49	

kungen gehören die Geschmackswirkung, das Quellungsvermögen und zahlreiche katalytische Beeinflussungen von Vorgängen, wie z. B. die Esterverseifung, die Rohrzuckerinversion, die Zerlegung des Diazoessigesters u. v. a.

Eine wichtige Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich bei der Besprechung der gerbereitechnisch wichtigen Pufferwirkungen. Unter einem Puffer versteht man einen Stoff oder ein Stoffgemisch, dessen  $p_H$ -Wert durch Verdünnung und durch Säurezusatz bzw. Alkalizusatz nur wenig geändert wird.

Gemische schwacher Säuren mit ihren Salzen oder schwacher Basen mit ihren Salzen bilden typische Beispiele für Puffer und sollen hier besprochen werden.

verschiedene Normalität bei 25° C.

Zitronensäure $C_3H_4(OH)(COOH)_2 + H_2O$	Ameisensäure HCOOH	Milchsäure $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$	Gallussäure $3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 1$ $C_6H_8(OH)_4$ $COOH + H_2O$	Essigsäure $CH_3COOH$	n-Buttersäure $CH_3COOH$ $CH_2CH_3$	Borsäure $H_3BO_3$
70,03	46,02	90,05	188,06	60,03	88,06	20,615
	3,44	3,51	3,72	3,89	3,96	
	3,27	3,34	3,57	3,74	3,77	
3,22	3,18	3,25	3,49	3,64	3,70	6,10
	3,10	3,18	3,43	3,58	3,62	
	3,05	3,12	3,38	3,52	3,57	
3,05	3,00	3,08	3,34	3,49	3,54	
	2,96	3,05	3,31	3,46	3,49	
	2,93	3,01	3,27	3,42	3,47	
2,92	2,90	2,98	3,25	3,40	3,44	
	2,87	2,96	3,23	3,38	3,42	
	2,72	2,80	3,09	3,22	3,27	
2,60	2,62	2,70	3,00	3,14	3,18	5,58
	2,55	2,63	2,92	3,08	3,11	
	2,49	2,58	2,87	3,02	3,07	
2,43	2,46	2,54	2,82	2,99	3,02	
	2,42	2,52	2,79	2,96	3,01	
	2,40	2,48	2,75	2,92	2,97	
2,33	2,38	2,47	2,73	2,90	2,95	
	2,35	2,43	2,70	2,89	2,92	
	2,19	2,27	2,55	2,74	2,76	
2,04	2,11	2,18	2,46	2,68	2,68	5,10
	2,04	2,14	2,40	2,62	2,62	
	1,98	2,10	2,35	2,55	2,57	
1,92	1,94	2,05	2,32	2,52	2,53	
	1,90	2,01	2,28	2,50	2,52	
	1,87	1,98	2,25	2,47	2,48	
1,85	1,84	1,97	2,21	2,44	2,44	
	1,82	1,96	2,20	2,43	2,40	
	1,69	1,80		2,22	2,27	
1,57						4,66
1,44						

In einem Gemisch von Essigsäure und Natriumazetat gilt für die Essigsäure das Massenwirkungsgesetz:

$$K \cdot [C_2H_4O_2] = [H'] \cdot [C_2H_3O_2']$$

Zum Unterschied von reinen Essigsäurelösungen ist hier  $[C_2H_3O_2']$  nicht gleich, sondern größer als  $[H']$ , was durch den Natriumazetatzusatz bedingt ist.

In der Gleichung

$$[H'] = \frac{K \cdot [C_2H_4O_2]}{[C_2H_3O_2']}$$

darf man  $[C_2H_4O_2]$  gleich setzen der Gesamteessigsäurekonzentration. Man

pfl egt auch — in weniger weitgehender Annäherung<sup>1)</sup> —  $[C_2H_3O_2']$  gleichzusetzen der Konzentration des zugesetzten Natriumazetats. Man erhält dann

$$[H^+] = K \cdot \frac{\text{Mole Essigsäure/l}}{\text{Mole Natriumacetat/l}} = K \cdot \frac{\text{Mole Essigsäure}}{\text{Mole Natriumacetat}}$$

Beispiel: In einer Essigsäurelösung wird soviel festes Natriumazetat gelöst, daß die Lösung in bezug auf Essigsäure  $n/10$ , in bezug auf Natriumazetat  $n/2$  geworden ist.

$$\text{Dann ist} \quad [H^+] = K \cdot \frac{0,1}{0,5} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{5} = 3,6 \cdot 10^{-6}$$

und  $p_H = 6 - \log 3,6 = 5,44$ .

Durch den Zusatz von Natriumazetat wurde der  $p_H$ -Wert der  $n/10$  Essigsäure von 2,87 (s. S. 543) auf 5,44 erhöht. Dies bedeutet eine wesentliche, im Geschmack, im Quellungsvermögen, in der katalytischen Wirksamkeit usw. stark in Erscheinung tretende Aziditätsverring erung (Pufferung).

Durch Verdünnung ändert sich die Azidität des Puffers nicht merklich; denn in der Gleichung  $[H^+] = K \cdot \frac{[C_2H_4O_2]}{[C_2H_3O_2']}$  verringert sich beim Verdünnen die Konzentration der Gesamtessigsäure in nahezu gleichem Maße wie die Konzentration der Azetationen<sup>2)</sup>. Zähler und Nenner werden also fast gleichmäßig vermindert und der Quotient bleibt fast gleich.

Der Einfluß von Säurezusatz zeigt sich aus folgendem Beispiel:

Zu 1 l des obigen Puffers aus  $n/10$  Essigsäure und  $n/2$  Natriumazetat werden 10 ccm  $n/1$  Salzsäure gegeben. Durch diesen Salzsäurezusatz wird eine äquivalente Menge Azetat in Essigsäure verwandelt. Es sind dann nicht 0,5 Mole, sondern — da 10  $\mu$ cm  $n/1$  HCl  $1/100$  Mol entsprechen — 0,49 Mole Azetat, und nicht 0,1, sondern 0,11 Mole Essigsäure vorhanden. In der Gleichung

$$[H^+] = K \cdot \frac{[C_2H_4O_2]}{[C_2H_3O_2']}$$

wird also

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,11}{0,49} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,224 = 4,03 \cdot 10^{-6} \text{ und } p_H = 6 - \log 4,03 = 5,40.$$

Durch den Salzsäurezusatz ist also der  $p_H$ -Wert des Puffers nur wenig (von 5,44 auf 5,40) gesunken. Hätte man die gleiche Salzsäuremenge zu 1 l Wasser gegeben, so würde  $p_H = 2$  erreicht worden sein.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei einem alkalischen Puffer, z. B. bei einem Gemische von Ammoniak und Ammoniumchlorid:

$$K \cdot [NH_4OH] = [OH'] \cdot [NH_4^+]$$

$$[OH'] = K \cdot \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K \cdot \frac{\text{Mole Ammoniak}}{\text{Mole Ammonchlorid}}$$

<sup>1)</sup> Nach Kohlrausch ist Natriumacetat in  $n/10$  Lösung nur zu 79%, in  $n/100$  Lösung zu 87% ionisiert (Landolt-Börnstein, Physik. Chem. Tabellen Bd. II, S. 1080, 1922; siehe auch K. Wolf, Coll. 1926, 312). Bei genauen Berechnungen darf dieser Umstand nicht vernachlässigt werden (siehe auch W. R. Atkin und F. C. Thompson, J.S.L.T.C. 1920, 145).

<sup>2)</sup> Letztere verringert sich etwas weniger, weil die Ionisation des Natriumazetats durch Verdünnung etwas fortschreitet [s. Fußnote 1)].



Hat man zu einer Ammoniaklösung soviel Ammonchlorid zugesetzt, daß die Lösung in bezug auf Ammoniak  $n/1$  und in bezug auf Ammonchlorid  $2n$  geworden ist, so ist

$$[\text{OH}'] = K \cdot \frac{1}{2} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5 = 0,9 \cdot 10^{-5}$$

Es ist also  $p_{\text{OH}} = 5 - \log 0,9 = 4,95$  und  $p_{\text{H}} = 9,05$

Durch den Zusatz von Ammonchlorid ist also der  $p_{\text{H}}$ -Wert der  $n/1$  Ammoniaklösung von 11,6 (s. S. 544) auf 9,05 gesunken. Dies äußert sich ebenfalls in einem verringerten Quellvermögen, verringerter katalytischer Wirksamkeit usw.

Verdünnung wirkt ebensowenig auf den  $p_{\text{H}}$ -Wert dieses alkalischen Puffers ein, wie es für den sauren Puffer (s. S. 548) gezeigt wurde.

Die puffernde Wirkung bei Alkalizusatz sei an folgendem gerbereitechnisch interessierenden Beispiel erläutert.

Zu einem Liter des soeben besprochenen Ammoniak-Ammonchloridpuffers ( $n/1 \text{ NH}_4\text{OH}$  und  $2n \text{ NH}_4\text{Cl}$ ) werden  $5,6 \text{ g} = 0,2$  Gramm-Äquivalente  $\text{CaO}$  (in Form von Kalkmilch) zugesetzt unter Volumvermehrung auf  $1100 \text{ ccm}$ . Da der zugesetzte Kalk mit Ammonchlorid nach der Gleichung  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{ NH}_4\text{Cl} = 2 \text{ NH}_4\text{OH} + \text{CaCl}_2$  reagiert, so wird die Ammoniakkonzentration erhöht, die Ammonchloridkonzentration erniedrigt werden. Vor dem Kalkzusatz war  $[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{1 \text{ Mol}}{1 \text{ l}}$ ; nach dem Kalkzusatz ist  $[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{1 + 0,2 \text{ Mole}}{1,1 \text{ l}} = 1,1$ .  $[\text{NH}_4\text{Cl}]$

war vor dem Kalkzusatz  $\frac{2 \text{ Mole}}{1 \text{ l}}$  und nach dem Kalkzusatz  $\frac{2 - 0,2 \text{ Mole}}{1,1 \text{ l}} = 1,64$ .

Werden diese beiden Werte in die Gleichung  $[\text{OH}'] = K \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$  eingesetzt, so erhält man:

$$[\text{OH}'] = K \cdot \frac{1,1}{1,64} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,67 = 1,2 \cdot 10^{-5},$$

$$p_{\text{OH}} = 5 - \log 1,2 = 4,9 \text{ und } p_{\text{H}} = 9,1.$$

Durch den Kalkzusatz ist also der  $p_{\text{H}}$ -Wert des Puffers nur unbedeutend (von 9,05 auf 9,1) erhöht worden. Wäre die gleiche Kalkmenge (Löslichkeit vorausgesetzt) zu  $1 \text{ l}$  Wasser (anstatt Puffer) zugesetzt worden, so hätte sich der  $p_{\text{H}}$ -Wert 12,7 ergeben. Durch den Puffer wurde also die Alkalität von  $p_{\text{H}} = 12,7$  auf  $p_{\text{H}} = 9,1$  gemildert.

Die Art der puffernden Wirkung ergibt sich aus ihrem Chemismus, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

Alkalisalze schwacher Säuren puffern gegen Säuren, aber nicht gegen Alkalien. Wird z. B. Natriumazetat zu Salzsäure zugesetzt, so bildet sich der schwache Elektrolyt Essigsäure; bei weiterem Zusatz von Natriumazetat entsteht der oben erläuterte Essigsäure-Natriumazetatpuffer. Wird Natriumazetat zu Natronlauge zugesetzt, so zeigt sich keine Pufferwirkung, weil die beiden Stoffe starke Elektrolyte sind, die keinen Einfluß aufeinander ausüben.

Ammonsalze starker Säuren puffern gegen Alkalien, aber nicht gegen Säuren. Wird z. B. Ammonchlorid zu Natronlauge zugesetzt, so bildet sich der schwache Elektrolyt Ammoniak; bei weiterem Zusatz von Ammonchlorid entsteht der oben erläuterte Ammoniak-Ammonchlorid-Puffer. Wird Ammonchlorid zu Salz-

säure zugesetzt, so zeigt sich keine Pufferwirkung, weil die beiden Stoffe starke Elektrolyte sind, die keinen Einfluß aufeinander ausüben.

Ammonsalze schwacher Säuren puffern gegen Säuren und gegen Alkalien. Wird z. B. Ammonacetat zu Salzsäure zugesetzt, so puffert das Azetat, so wie es beim Natriumazetat gezeigt wurde. Wird Ammonazetat zu Natronlauge zugesetzt, so puffert das Ammonsalz, so wie es beim Ammonchlorid gezeigt wurde.

Nach beiden Seiten, d. h. gegen Säuren und Basen puffern auch die Gemische von schwachen Säuren mit ihren Alkalisalzen. Hierbei wirkt z. B. Salzsäure auf das Alkalisalz der schwachen Säure und wird in die betreffende schwache Säure umgewandelt, während Natronlauge auf die schwache Säure wirkt und unter Bildung von Alkalisalz verbraucht wird.

Ebenso wirkt ein Gemisch von Ammoniak und Ammonsalzen starker Säuren puffernd nach beiden Seiten. Denn hier wirkt Salzsäure auf das Ammoniak und wird unter Bildung von Ammonsalz verbraucht, während Natronlauge auf das Ammonsalz einwirkt und dabei in die schwache Base Ammoniak umgewandelt wird.

Diese Dinge scheinen selbstverständlich zu sein; ihre Außerachtlassung hat aber schon zu manchen Irrtümern geführt.

Ebenso muß die Konzentration des Puffers beachtet werden. Je konzentrierter der Puffer, desto stärker ist seine Wirkung. Die Puffermenge muß der zu puffernden Säure- bzw. Alkalimenge angepaßt sein, denn man kann z. B. nicht mit einer kleinen Natriumazetatmenge große Salzsäuremengen abpuffern (wenn die Reaktion  $\text{Na} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2' + \text{H} \cdot \text{Cl}' = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{Na} \cdot \text{Cl}'$  zuende ist, hört die puffernde Wirkung auf). Das gleiche gilt z. B. auch für die Reaktion  $\text{Na} \cdot \text{OH}' + \text{NH}_4 \cdot \text{Cl}' = \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na} \cdot \text{Cl}'$ , so daß eine bestimmte Menge Ammonsalz nur eine bestimmte Menge Natronlauge abzupuffern vermag; ein weiterer Zusatz von Natronlauge bleibt ungepuffert. Solche Überlegungen sind von praktischem Interesse, wenn man z. B. den Ammonsalzgehalt eines tryptischen Beizpräparates in Anpassung an den Kalkgehalt der zu beizenden Blößen festsetzen will. Tabelle 145 enthält die  $p_{\text{H}}$ -Werte einiger gebräuchlicher Puffergemische.

Tabelle 145.  $p_{\text{H}}$ -Werte einiger Puffergemische.  
Glykokollmischungen.

Glykokoll ccm	HCl ccm	$p_{\text{H}}$ bei 18°	NaOH ccm	$p_{\text{H}}$ bei 18°
0,0	10,0	1,04	10,0	13,1
1,0	9,0	1,15	9,0	12,97
2,0	8,0	1,25	8,0	12,86
3,0	7,0	1,42	7,0	12,67
4,0	6,0	1,64	6,0	12,40
5,0	5,0	1,93	5,0	11,3
6,0	4,0	2,28	4,0	10,14
7,0	3,0	2,61	3,0	9,71
8,0	2,0	2,92	2,0	9,36
9,0	1,0	3,34	1,0	8,93
9,5	0,5	3,68	0,5	8,58
9,75	0,25	3,99	0,25	8,24
9,9	0,1	4,41	0,1	7,81
10,0	0,0	6,1	0,0	6,1

## Phosphatmischungen.

Sek. Natrium- phosphat ccm	Prim. Kalium- phosphat ccm	pH bei 18°
10,0	0,0	8,30
9,9	0,1	8,17
9,75	0,25	8,04
9,5	0,5	7,86
9,0	1,0	7,65
8,0	2,0	7,35
7,0	3,0	7,15
6,0	4,0	6,98
5,0	5,0	6,81
4,0	6,0	6,64
3,0	7,0	6,47
2,0	8,0	6,24
1,0	9,0	5,91
0,5	9,5	5,60
0,25	9,75	5,30
0,1	9,9	4,98
0,0	10,0	4,53

## Citratmischungen.

Citrat ccm	HCl ccm	pH bei 18°	NaOH ccm	pH bei 18°
10,0	0,0	4,96	0,0	4,96
9,5	0,5	4,89	0,5	5,02
9,0	1,0	4,83	1,0	5,11
8,0	2,0	4,65	2,0	5,31
7,0	3,0	4,45	3,0	5,57
6,0	4,0	4,16	4,0	5,97
5,5	4,5	3,95	4,5	6,33
5,0	5,0	3,69	5,0	ca. 8—10
4,75	5,25	3,53	5,25	ca. 11,8
4,5	5,5	3,36	5,5	12,07
4,0	6,0	2,97	6,0	12,36
3,33	6,67	2,27		
3,0	7,0	1,92		
2,0	8,0	1,42		
1,0	9,0	1,17		
0,0	10,0	1,04		

## Puffermischung aus Natriumazetat mit Essigsäure (beide n/5).

Essigsäure n/5 ccm	Na-Azetat n/5 ccm	pH	Essigsäure n/5 ccm	Na-Azetat n/5 ccm	pH
18,5	1,5	3,6	8,0	12,0	4,8
17,6	2,4	3,8	5,9	14,1	5,0
16,4	3,6	4,0	4,2	15,8	5,2
14,7	5,3	4,2	2,9	17,1	5,4
12,6	7,4	4,4	1,9	18,1	5,6
10,2	9,8	4,6			

## Boratmischungen.

Borat ccm	HCl ccm	p <sub>H</sub> bei 18°	NaOH ccm	p <sub>H</sub> bei 18°
10,0	0,0	9,24	0,0	9,24
9,0	1,0	9,09	1,0	9,36
8,0	2,0	8,91	2,0	9,50
7,0	3,0	8,68	3,0	9,68
6,0	4,0	8,29	4,0	9,97
5,75	4,25	8,14	—	—
5,5	4,5	7,94	—	—
5,25	4,75	7,62	—	—
5,0	5,0	6,55	5,0	11,08
4,75	5,25	2,37	—	—
4,0	—	—	6,0	12,38

## Puffermischungen aus Essigsäure und Lauge bei 18°.

Essigsäure n/10 ccm	NaOH n/10 ccm	p <sub>H</sub>
100	—	2,87
100	10	3,80
<b>100</b>	<b>50</b>	<b>4,75</b>
100	90	5,70
100	95	6,03
100	100	8,87
100	101	11,00

## Puffermischungen aus Ammoniak und Salzsäure bei 18°.

NH <sub>3</sub> n/10 ccm	HCl n/10 ccm	p <sub>H</sub>
100	—	11,27
100	10	10,34
100	50	9,39
100	90	8,44
100	95	8,11
100	100	5,27

Bequem ist auch die folgende Zusammenstellung (s. Tab. 146), aus der man die p<sub>H</sub>-Werte für Lösungen solcher Salze entnehmen kann, die aus einer schwachen Base und einer starken Säure bestehen. Mit abnehmender Stärke der Base (abnehmende Dissoziationskonstante) wächst die Azidität der Salzlösung (abnehmende p<sub>H</sub>-Werte). Die gleiche Zusammenstellung gilt für Salze einer schwachen Säure und einer starken Base. In diesem Falle bedeutet K die Dissoziationskonstante der Säure und die anderen Zahlen die p<sub>OH</sub>-Werte der Lösungen. Durch Subtraktion dieser Werte von 14 erhält man die p<sub>H</sub>-Werte.

Tabelle 146.

K Dissoziationskonstante	n/1	n/10	n/100	n/1000
$\infty$	7	7	7	7
$10^{-2}$	6	6,5	6,9	7,0
$10^{-4}$	5	5,5	6,0	7,0
$10^{-6}$	4	4,5	5,0	6,0
$10^{-8}$	3	3,5	4,0	4,5
$10^{-10}$	2	2,5	3,0	3,6
$10^{-12}$	1,02	1,6	2,0	3,0

Bestimmung der Azidität oder Alkalität von Lösungen.

Zur  $p_H$ -Bestimmung von Lösungen verwendet man kolorimetrische und elektrometrische Methoden. Die kolorimetrischen Methoden sind einfacher in der Ausführung; sie vermeiden apparative Schwierigkeiten und kommen daher für Fabriklaboratorien und für die Betriebskontrolle in erster Linie in Betracht. Sie beruhen auf der Eigenschaft mancher Farbstoffe in bestimmten  $p_H$ -Bereichen Farbänderungen zu erfahren. Man nennt solche Farbstoffe Indikatoren und verwendet sie nicht nur zur Bestimmung der Azidität bzw. Alkalität, d. h. der Konzentration aktueller Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen ( $p_H$ -Wert), sondern auch zur Bestimmung des Gesamtsäuregehalts bzw. Alkaligehalts, d. h. der Summe von aktuellen und potentiellen Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen (siehe S. 544).

Kolorimetrische oder Indikatormethode zur  $p_H$ -Bestimmung.

Man bestimmt in einer Vorprüfung den  $p_H$ -Bereich der vorliegenden Lösung, indem man die Farbe nach Zusatz einiger Indikatoren beobachtet. Die folgende Zusammenstellung (nach Sørensen) gibt hierbei den gewünschten Aufschluß. (S. Tab. 147.)

Tabelle 147.

Indikator	Konzentration und Lösungsmittel des Indikators	$p_H$ -Bereich	Farbumschlag
Methylviolett	0,01 %; $H_2O$	0,1—3,2	grün—blau—violett —rotviolett
Methylorange	0,02 %; Alkohol 50 %ig	3,3—4,4	rot—orange—gelb
Methylrot	0,02 %; Alkohol 50 %ig	4,0—6,5	rot—gelb
p-Nitrophenol	0,04 %; Alkohol 6 %ig	6—6,7	farblos—gelb
Rosolsäure	0,01 %; $H_2O$	6,9—8,0	gelbrosa—rot
Phenolphthalein	0,05 %; Alkohol 50 %ig	8,3—10,5	farblos—rot
Alizarin gelb R	0,1 %; $H_2O$	10,1—12,1	gelb—rot

Hat man den  $p_H$ -Bereich ermittelt, so wählt man aus den Puffertabellen (s. S. 550—552) jene Puffergemische, die in dem betreffenden  $p_H$ -Bereich gute Pufferung zeigen. Man gibt nun zu 10 ccm der zu prüfenden Lösung soviel von dem geeigneten Indikator zu, wie zur deutlichen Färbung nötig ist und

vergleicht diese Farbe mit Pufferlösungen von abgestuftem Verhältnis der Pufferkomponenten, nachdem man zu diesen Pufferlösungen den gleichen Indikator im gleichen Volumverhältnis (z. B. 2 Tropfen je 10 ccm Lösung) wie bei der zu prüfenden Lösung zugesetzt hat. Zum genauen Vergleich der beiden Färbungen eignet sich der Walpole'sche Komparator (s. Abb. 110), der auch bei mäßiger Eigenfarbe der zu prüfenden Lösung zu brauchbaren  $p_H$ -Werten führt.

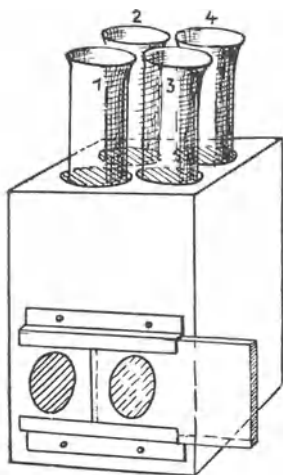


Abb. 110.

Gläschen 1 enthält die zu prüfende Lösung + Indikator.

Gläschen 2 enthält Wasser.

Gläschen 3 enthält die Vergleichs-Pufferlösung + Indikator.

Gläschen 4 enthält die zu prüfende Lösung ohne Indikator.

Gläschen 3 wird solange durch Pufferlösungen anderer Komponentenverhältnisse ausgetauscht, bis Farbgleichheit zwischen 1, 2 einerseits und 3, 4 andererseits besteht. Der aus Tabellen entnehmbare  $p_H$ -Wert der gleichfarbigen Pufferlösung ist auch der  $p_H$ -Wert der untersuchten Lösung.

Bei Lösungen, die an sich (ohne Indikatorzusatz) farblos sind, können die Gläschen 2 und 4 weggelassen werden. Der Vergleich der Färbungen wird häufig erleichtert, wenn man ein Glas in der Komplementärfarbe des Indikators und eine Mattscheibe vorschaltet.

Eine andere, für die meisten Zwecke der Betriebskontrolle genügend genaue Methode, ist die mit Hilfe des Wulff'schen Apparates. Durch-

sichtige kleine Folien, die mit Indikatoren gefärbt sind, werden in die zu messende Lösung eine Minute lang eingetaucht und die entstandene Färbung der Folie mit einer Farbskala verglichen, welche den  $p_H$ -Wert angibt. Mit dieser raschen und bequemen Methode lassen sich auch trübe Brühen und solche mit starker Eigenfärbung befriedigend messen.

Etwas kostspieliger, aber sehr bequem ist das Arbeiten mit dem Hellige-Komparator (s. Abb. 111). Bei diesem vergleicht man die Indikatorfärbung der zu prüfenden Flüssigkeit mit gefärbten Gläsern, die kranzartig auf einer drehbaren Scheibe befestigt sind und den  $p_H$ -Bereich eines Indikators in Abstufungen von 0,2 umfassen. Mehrere solcher Scheiben und die dazu gehörigen Indikatorlösungen ermöglichen eine rasche  $p_H$ -Bestimmung. Der Vergleich mit gefärbten Gläsern hat sich gegenüber einer älteren Methode gut bewährt, bei der in zugeschmolzenen Röhrchen Pufferlösungen mit Indikatorzusatz zum Vergleich verwendet wurden; diese Lösungen erwiesen sich als nicht haltbar, während die gefärbten Gläser ihren Farbton unverändert beibehalten.

Von anderen Methoden und Apparaten, die in den letzten Jahren, dem zunehmenden Bedarf entsprechend, in wachsender Zahl empfohlen wurden, sei das Doppelkeilkolorimeter nach Bjerrum-Arrhenius genannt.

Das Doppelkeilkolorimeter (s. Abb. 112) besteht aus zwei zueinander passenden keilförmigen Glasgefäßen, deren eines mit angesäuertem, deren anderes mit alkalisch gemachtem Wasser gefüllt werden. Beide werden mit dem jeweils geeigneten Indikator versetzt und geben beim Durchschauen durch eine an

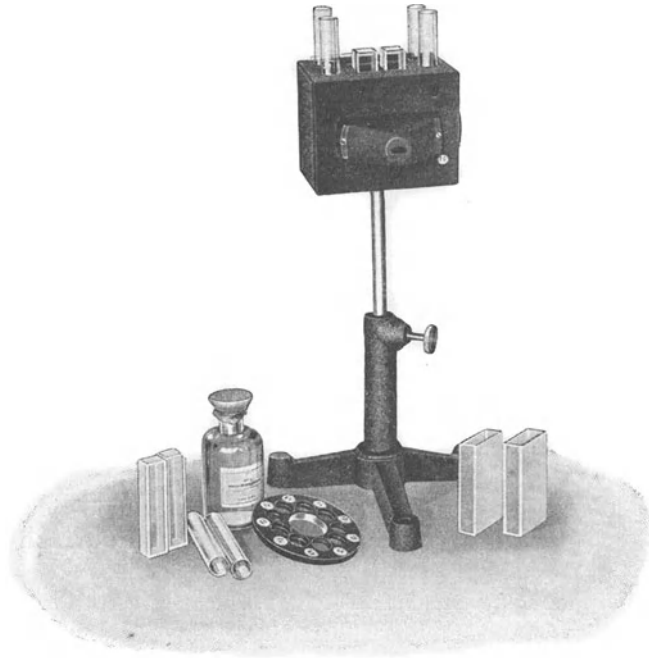


Abb. 111. Hellige Komparator.

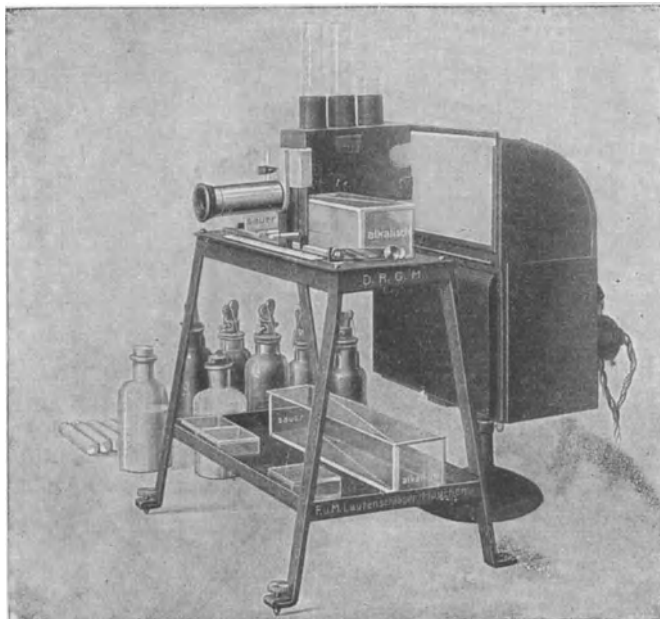


Abb. 112. Doppelkeilkolorimeter.

einem beweglichen Schlitten angebrachte optische Vorrichtung einen Farbton, der am einen Ende die Farbe des Indikators in saurem Gebiet, am anderen Ende die Farbe des Indikators im alkalischen Gebiet und in den Zwischenstellungen dazwischenliegende Farbtöne anzeigt; die diesen Farbtönen entsprechenden  $p_H$ -Werte sind ablesbar. Die mit dem gleichen Indikator versetzte zu prüfende Lösung wird in eine Öffnung des Schlittens gebracht, so daß man ihre Färbung mit der Farbe der verschiedenen Stellen des Doppelkeiles vergleichen kann. Die Stelle der Farbübereinstimmung zeigt den  $p_H$ -Wert der Lösung an. Für verschiedene  $p_H$ -Bereiche sind verschiedene Indikatoren vorgesehen. Der Vorteil des Apparates besteht darin, daß man Vergleichsfarben von stetig — und nicht sprunghaft — wechselndem Farbton zur Verfügung hat.

Über potentiometrische  $p_H$ -Bestimmung siehe Gerbereitechnisches Taschenbuch<sup>1)</sup>.

Zu S. 6: Mitotische Zellteilung.

Das Wachstum des Organismus beruht auf der Vermehrungstätigkeit der Zellen. Man unterscheidet zwei Arten des Auseinandertretens der Zellelemente zu zwei gesonderten Gruppen, aus denen dann neue Zellindividuen entstehen: 1. die direkte Zell- und Kernteilung, 2. die sogenannte mitotische Zellteilung. Bei der direkten Zellteilung findet lediglich eine Abschnürung des Zelleibes und Zellkerns in zwei mehr oder weniger gleichgroße Hälften statt. Diese Form der Zellteilung spielt im Organismus der höheren Tiere eine nur untergeordnete Rolle.

Verwickelter ist das Geschehen bei der mitotischen Zellteilung. Sie unterscheidet sich von der einfachen Form dadurch, daß der Kern vor der Teilung eine grundlegende Umgestaltung erfährt, die zur Bildung von Fäden (griechisch Mitos) und zu eigentümlichen sternartigen Figuren führt. Die Anzahl der Fäden (Chromosome), die bei dem Zellzerfall in Erscheinung tritt, ist für die gleiche Tierart dieselbe. Nachdem sich diese Kernsegmente sternförmig angeordnet haben (Mutterstern), spalten sich die Fäden der Länge nach und die Tochterfäden wandern geschlossen, zu Tochtersternen vereinigt, nach entgegengesetzten Richtungen. Die Fäden der Tochtersterne verschmelzen daraufhin wieder und bilden einen Ruhekern. Diese Chromosome werden als die Träger der individuellen Erbmasse angesehen. Gleich nach dem Auseinandertreten der Tochtersterne in Richtung der beiden Pole der Zelle schnürt sich der Protoplasmaleib der alten Zelle im Äquator zusammen. Es entstehen zwei vollständig voneinander unabhängige Zellen.

Zu S. 55: Fäulnis.

Fäulnis wird durch aerobe Bakterien eingeleitet und durch anaerobe Bakterien weiterentwickelt. (Aerobe Bakterien sind solche, welche nur bei Gegenwart von Luft gedeihen, anaerobe entwickeln sich besonders bei sehr niedrigen Sauerstoffdrücken.) Ferner ist eine Unterscheidung in proteolytische und peptolytische Bakterien zu beachten. Die proteolytischen Bakterien bzw. die von ihnen gebildeten Fermente vermögen komplizierte Proteine anzugreifen und in einfachere Bausteine (Peptone) aufzuspalten. Die peptolytischen Bakterien vermögen nur Peptone in noch einfachere Stoffe (einfache Peptide und Aminosäuren) zu zerlegen. Aus dem Gesagten ergibt sich folgendes Schema für den Fäulnisvorgang, wobei die wichtigsten Fäulnisbakterien mitangeführt sind.

<sup>1)</sup> 2. Aufl. S. 5—14.



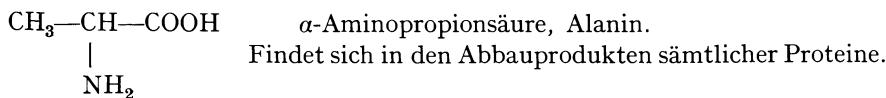
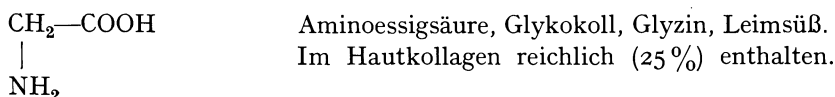
## Fäulnis-Schema.

I. Aerobe Bakterien	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Proteolytische Bakterien; z. B. Proteus vulgaris, Bac. subtilis.} \\ \text{Peptolytische Bakterien; z. B. Bac. coli, Streptococcus pyrogenes, Proteusarten.} \end{array} \right.$
II. Anaerobe Bakterien	
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Proteolytische Bakterien; z. B. Bac. putrificus, Bac. putides gracilis.} \\ \text{Peptolytische Bakterien; z. B. Diplococcus magnus anaerobens.} \end{array} \right.$

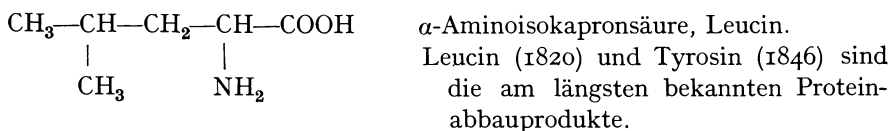
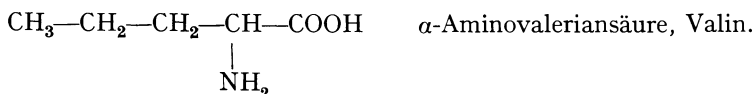
Zu S. 67: Einführende und ergänzende Bemerkungen über Proteine.

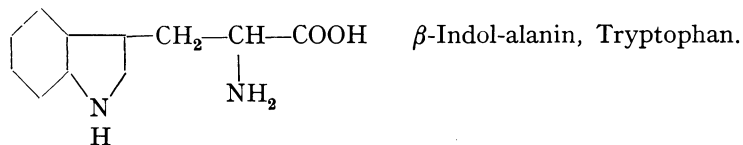
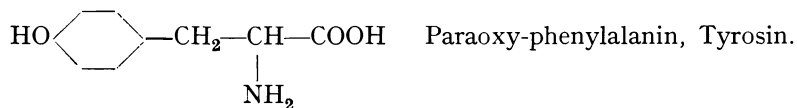
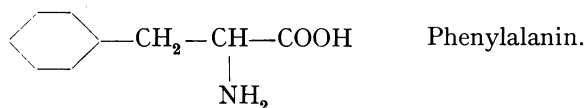
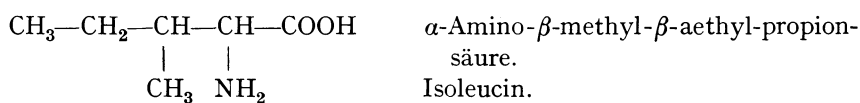
Die Ergebnisse der Elementaranalyse schwanken bei verschiedenen Proteinen nur wenig (50—55 % C, 6,5—7,5 % H, 14—19 % N, 0—6 % S, 20—30 % O) und geben nur geringen Aufschluß über die sehr wesentlichen Verschiedenheiten der einzelnen Proteine. Einen besseren Einblick in die Zusammensetzung der Proteine gewinnt man durch das Studium der Abbauprodukte, die man bei der Einwirkung von Säuren, Alkalien und Fermenten auf die Proteine erhält. Am besten bekannt sind die Endprodukte dieses Abbaus, die man z. B. bei mehrstündigem Kochen mit 25 %iger Schwefelsäure oder mit konzentrierter Salzsäure erhält und die sämtlich in die Klasse der  $\alpha$ -Aminosäuren (oder deren Umwandlungsprodukte) gehören. Die wichtigsten dieser Abbauprodukte, von denen heute etwa 25 bekannt sind, seien hier zusammengestellt. Ihnen allen ist — mit Ausnahme der an erster Stelle stehenden Verbindung (Glykokoll) ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gemeinsam, weshalb diese Stoffe in rechtsdrehender, linksdrehender und razemischer Form vorkommen können. In der Natur ist stets nur eine optisch aktive Form vertreten, und für die Angreifbarkeit der Proteine durch Fermente ist gerade diese in der Natur vorkommende Form wesentlich.

## Monoamino-monocarbonsäuren.

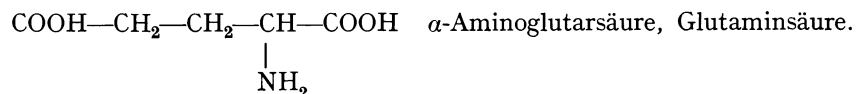
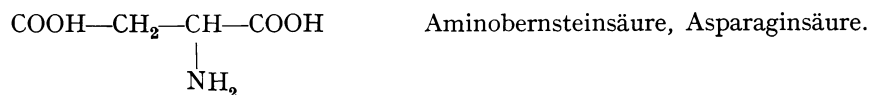


Vom Alanin lassen sich alle anderen Abbauprodukte ableiten.

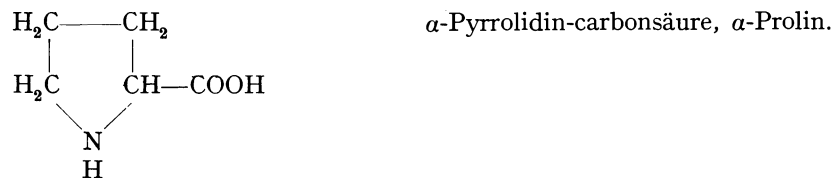




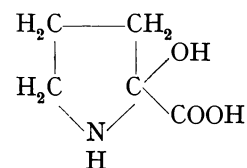
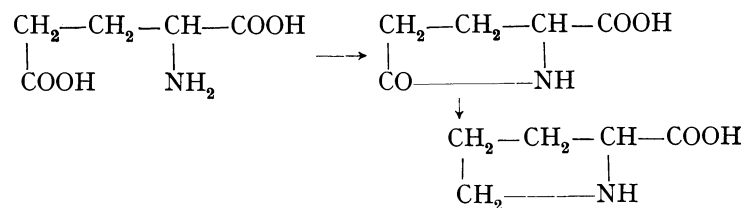
$\alpha$ -Amino-dicarbon-s\u00e4uren.



Pyrrolidin-carbons\u00e4uren.



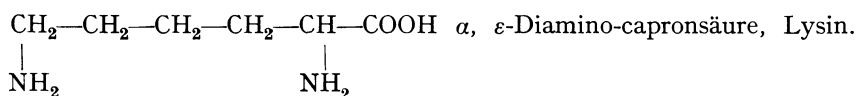
Das  $\alpha$ -Prolin l\u00e4\u00dft sich aus Glutamins\u00e4ure ableiten durch Wasserabspaltung (Ringbildung) und Reduktion:



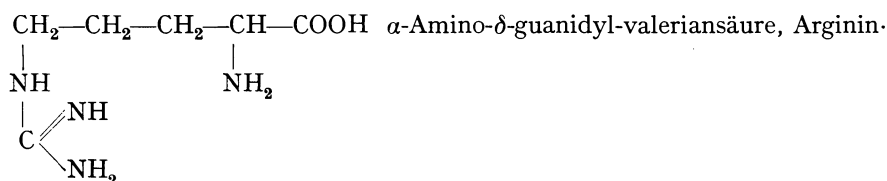
Oxyprolin

## Hexonbasen.

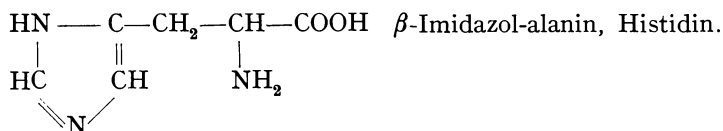
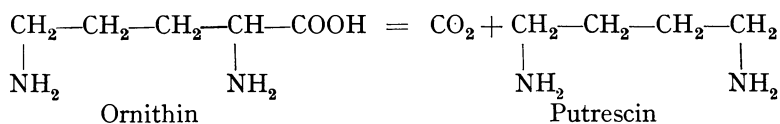
Hierzu gehören  $\alpha$ -Aminosäuren, die noch eine zweite basische Gruppe enthalten und 6 C-Atome im Molekül aufweisen.



Das Lysin ist wahrscheinlich nur mit der  $\alpha$ -Aminogruppe im Protein peptidartig verankert. Die  $\varepsilon$ -Aminogruppe scheint frei zu sein; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Protein wird diese Aminogruppe angegriffen, so daß bei der Hydrolyse der Desaminoproteine kein Lysin gebildet wird<sup>1)</sup>.

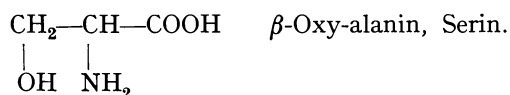


Beim Erhitzen von Arginin mit Baryt wird Harnstoff abgespalten und das Ornithin ( $\alpha$ -,  $\delta$ -Diaminovaleriansäure) gebildet. Das Ornithin, das ebenfalls als Abbauprodukt von Proteinen auftritt, spaltet bei Fäulnis  $\text{CO}_2$  ab und geht in Putrescin (Tetramethylendiamin) über.

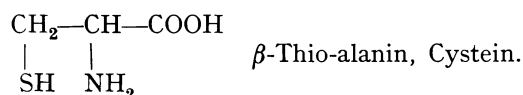


Histidin gibt mit Diazobenzolsulfosäure und Soda eine blutrote Färbung, die mit verdünnten Säuren in gelb und mit Alkali wieder in rot umschlägt (Imidazolreaktion)<sup>2)</sup>. Auch die Haut gibt diese Reaktion<sup>3)</sup>.

## Oxy-Aminosäuren



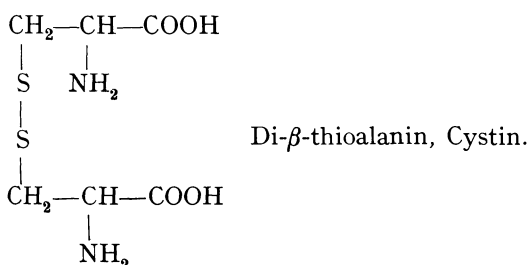
## Thioaminosäuren.



<sup>1)</sup> Z. Skraup, Monatshefte f. Chem. **27**, 653 (1906) und **28**, 447 (1907).

<sup>2)</sup> A. Pauly, Zeitschr. f. physiol. Chem. **42**, 508 (1904).

<sup>3)</sup> O. Gerngroß, Coll. 1920, 10.



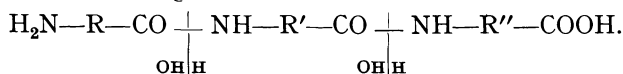
Zu diesen Aminosäuren kommt als regelmäßiges Abbauprodukt noch das Ammoniak.

Es fragt sich nun, wie diese Aminosäuren  
von der allgemeinen Formel:  $\text{R—CH—COOH}$



im Protein miteinander verknüpft sind. Daß sie miteinander verbunden, und nicht etwa bloß in Mischung vorhanden sind, geht nicht nur aus den physikalischen Eigenschaften der Proteine, sondern auch aus ihrem Verhalten gegen Formaldehyd und salpetrige Säure hervor; denn diese beiden Stoffe greifen freie Aminosäuren an und würden auf ein Gemisch von Aminosäuren ganz anders wirken, als sie es bei der Einwirkung auf Proteine tun.

Emil Fischer hat die schon von E. Kühne und F. Hofmeister vermutete peptidartige“ Bindung  $\text{—CO—NH—}$  nachgewiesen. Die Aufspaltung solcher „Peptidbindungen“ beim hydrolytischen Abbau von Proteinen zu Aminosäuren zeigt folgende Formulierung:



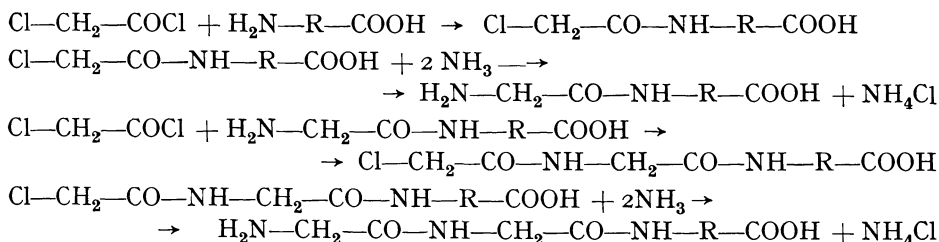
Bewiesen wurde diese Bindungsweise durch die Synthese von Peptiden, d. h. von Gebilden mit peptidartig verknüpften Aminosäuren. Auf zwei Wegen gelang es E. Fischer, Peptide und Polypeptide zu synthetisieren.

1. Durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Aminosäuren und Einwirkung von Ammoniak auf das Reaktionsprodukt.

2. Durch Einwirkung von Aminosäurechloriden (mit acetylierter Aminogruppe) auf Aminosäuren und Verseifung der acetylierten Aminogruppe.

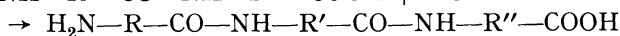
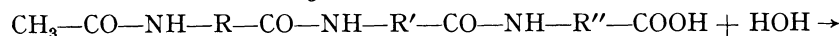
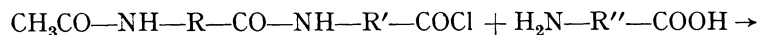
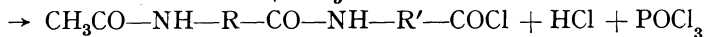
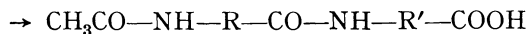
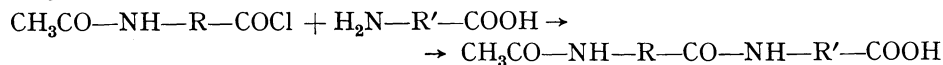
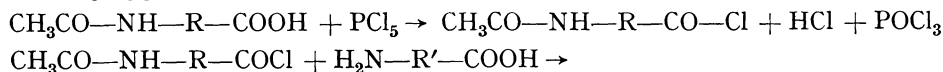
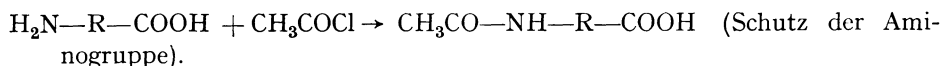
Beispiele für die Anwendung dieser Aufbauprinzipien zur Herstellung von Tripeptiden:

Zu 1.



Hier wird der Glycinrest ( $\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—CO—}$ ) wiederholt an die Aminogruppe der anderen Komponente angelagert.

Zu 2.



Hier erfolgt die Anlagerung beliebiger Aminosäuren an die Carboxylgruppe der anderen Komponente.

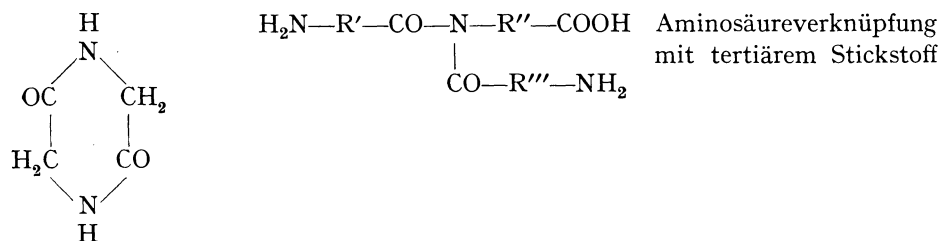
Auf diese Weise konnten durch E. Fischer und andere Forscher bis zu 19 Aminosäuren zu Polypeptiden vereinigt werden. Diese Polypeptide hatten die Eigenschaften einfacher (niedrig molekularer) Proteine (Peptone). Sie verhielten sich beim Abbau mit Säuren oder Alkalien genau wie die natürlichen Peptone. Es darf also mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß in den natürlichen Proteinen Peptidbindungen eine wesentliche Verknüpfungsart der vorhandenen Aminosäuren darstellen.

Man könnte mit dieser Annahme allein, also ohne andere Bindungsarten zu Hilfe zu nehmen, die große Mannigfaltigkeit der in der Natur vorkommenden Proteine erklären, denn die Zahl der möglichen Isomeren beträgt:

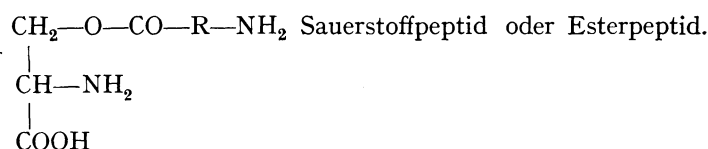
bei 5 verschiedenen Aminosäuren	120,
„ 7 „ „	5040,
„ 10 „ „	3,6 Millionen,

wobei eine Aminosäure nur einmal im Protein angenommen ist und wobei die optischen Isomeriemöglichkeiten nicht mitgezählt sind. —

Zur Verdeutlichung der S. 67 angeführten Bindungsmöglichkeiten (von Aminosäuren im Protein) seien die folgenden Formelbeispiele gegeben:



Diketopiperazin



Zu S. 83 und 137:

Titrationenkurven geben ein Bild über die  $p_H$ -Änderungen während der Titration einer Flüssigkeit mit Alkali bzw. Säure. Die Titrationenkurven starker und schwacher Säuren (mit NaOH) bzw. starker und schwacher Basen (mit HCl) zeigen wichtige Gesetzmäßigkeiten, die für die Wahl des geeigneten Indikators wesentlich sind. Ebenso zeigen die Titrationenkurven mehrbasischer Säuren bzw. mehrsauriger Basen wissenswerte Gesetzmäßigkeiten.

In den folgenden Kurvenbildern sind auf der Abszissenachse die zugesetzten Kubikzentimeter Titerflüssigkeit (NaOH bzw. HCl) und auf der Ordinatenachse die durch den jeweiligen Zusatz verursachten  $p_H$ -Werte aufgetragen. Bei der Titration starker Säuren (Basen) ergibt sich der  $p_H$ -Wert direkt aus der Konzentration des noch unneutralisierten Anteils.

Beispiel: 100 ccm  $n/10$  HCl werden mit  $n/1$  NaOH titriert. (Die durch die Titration verursachte Volumvermehrung soll vernachlässigt werden.)

Vor Beginn der Titration ist . . . . .	$[H^+] = 10^{-1}$	$p_H = 1$
Nach Zusatz von 1 ccm $n/1$ NaOH ist (da noch 90 ccm $n/10$ HCl unneutralisiert geblieben sind) . . . . .	$[H^+] = 0,9 \cdot 10^{-1}$ $= 9 \cdot 10^{-2}$	$p_H = 1,05$
Nach Zusatz von 5 ccm $n/1$ NaOH ist . . . .	$[H^+] = 5 \cdot 10^{-2}$	$p_H = 1,4$
Nach Zusatz von 9 ccm $n/1$ NaOH ist . . . .	$[H^+] = 1 \cdot 10^{-2}$	$p_H = 2$
Nach Zusatz von 9,9 ccm $n/1$ NaOH ist . . . .	$[H^+] = 1 \cdot 10^{-3}$	$p_H = 3$
Nach Zusatz von 10 ccm $n/1$ NaOH ist Neutralisation eingetreten, folglich . . . . .	$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$	$p_H = 7$
Nach Zusatz von 10,1 ccm $n/1$ NaOH ist neben NaCl 0,1 ccm $n/1$ NaOH in ca 100 ccm Flüssigkeit als Alkaliüberschuß vorhanden, folglich ist . . . . .	$[OH'] = 1 \cdot 10^{-3}$ $[H^+] = 1 \cdot 10^{-11}$	$p_H = 11$
Nach Zusatz von 11 ccm $n/1$ NaOH ist . . . .	$[OH'] = 1 \cdot 10^{-2}$ $[H^+] = 1 \cdot 10^{-12}$	$p_H = 12$

Die Titrationenkurve der Salzsäure (Abb. 113) zeigt also ein anfängliches sanftes Ansteigen, dann ein plötzliches Ansteigen zwischen  $p_H = 3$  und  $p_H = 11$  und schließlich ein allmähliches Abflachen bei größerem Alkaliüberschuß. Zur Erkennung des Endpunktes werden alle Indikatoren geeignet sein, deren Farbumschlagpunkt zwischen  $p_H = 3$  und  $p_H = 11$  liegt. Man wird also ebensogut Methylorange ( $p_H = 3,3-4,4$ ) wie Phenolphthalein ( $p_H = 8,3-10,5$ ) verwenden können.

Die Titration einer starken Base (z. B. NaOH) mit HCl führt zu einer ganz ähnlichen (gegengleichen) Kurve (s. Abb. 114).

Bei der Titration einer schwachen Säure ergeben sich die  $p_H$ -Werte nicht ganz so einfach; es gilt für die Säure (vor Beginn der Titration) das Massenwirkungsgesetz  $[H^+] = \sqrt{K \cdot [HX]}$  und für die während der Titration entstehenden Säuresalzgemische die Pufferformel:  $[H^+] = K \cdot \frac{[HX]}{[X']}$ .

Beispiel: Eine Lösung von 10 ccm n/l Essigsäure + 90 ccm Wasser wird mit n/l NaOH titriert.

$$\text{Vor Beginn der Titration ist } [H^+] = \sqrt{K \cdot [HX]} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} \\ = 1,34 \cdot 10^{-3} \quad p_H = 2,87$$

$$\text{Nach Zusatz von 1 ccm n/l NaOH ist } [H^+] = K \cdot \frac{[HX]}{[X^']} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{9 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-2}} \\ = 1,62 \cdot 10^{-4} \quad p_H = 3,8$$

$$\text{Nach Zusatz von 5 ccm n/l NaOH ist } [H^+] = K \cdot \frac{[HX]}{[X^']} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \\ = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad p_H = 4,75$$

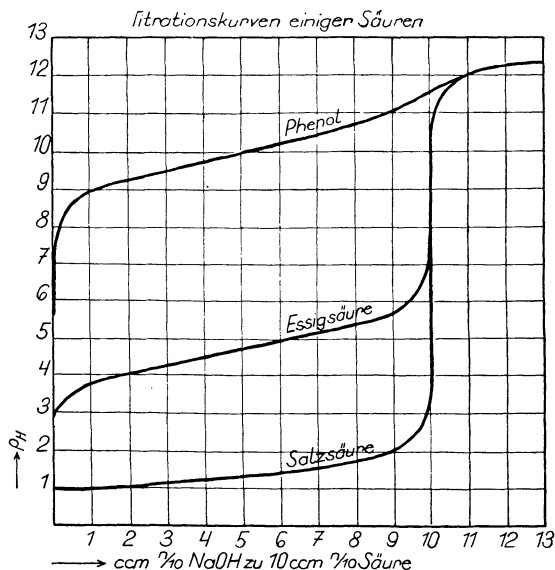


Abb. 113.

$$\text{Nach Zusatz von 9 ccm n/l NaOH ist } [H^+] = K \cdot \frac{[HX]}{[X^']} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-2}}{9 \cdot 10^{-2}} \\ = 2 \cdot 10^{-6} \quad p_H = 5,7$$

$$\text{Nach Zusatz von 9,9 ccm n/l NaOH ist } [H^+] = K \cdot \frac{[HX]}{[X^']} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 \cdot 10^{-2}}{9,9 \cdot 10^{-2}} \\ = 1,82 \cdot 10^{-7} \quad p_H = 6,87$$

Nach Zusatz von 10 ccm n/l NaOH ist Neutralisation eingetreten; die entstandene Natriumazetatlösung besitzt (infolge Hydrolyse) eine Alkalität von

$$[OH^+] = 10^{-5}; \quad [H^+] = 10^{-9} \quad p_H = 9$$

Nach Zusatz von 10,1 ccm n/l NaOH ist ein Überschuß von 0,1 ccm n/l NaOH in ca. 100 ccm Flüssigkeit vorhanden, entsprechend

$$[OH^+] = 1 \cdot 10^{-3}; \quad [H^+] = 10^{-11} \quad p_H = 11$$

Weiterer Zusatz von n/l NaOH führt zu gleichen  $p_H$ -Änderungen wie bei Salzsäure.

Die Titrationskurve der Essigsäure (Abb. 113) beginnt also bei einem höheren  $p_H$ -Wert als die HCl-Kurve; der Neutralitätspunkt ( $p_H = 7$ ) wird schon vor Zusatz der äquivalenten NaOH-Menge erreicht, und der maßgebende  $p_H$ -Sprung bei Zusatz der äquivalenten NaOH-Menge liegt zwischen  $p_H = 8$  und  $p_H = 11$ . Es muß also mit Phenolphthalein (und zwar auf ein deutliches Rot) titriert werden. Indikatoren mit Farbumschlag unter  $p_H = 8$  (Methylorange, Methylrot, Lackmus usw.) sind ungeeignet.

Die Titration einer schwachen Base (z. B. Ammoniak) mit HCl führt zu einer ganz ähnlichen (gegengleichen) Kurve (Abb. 113); der geeignete Indikator

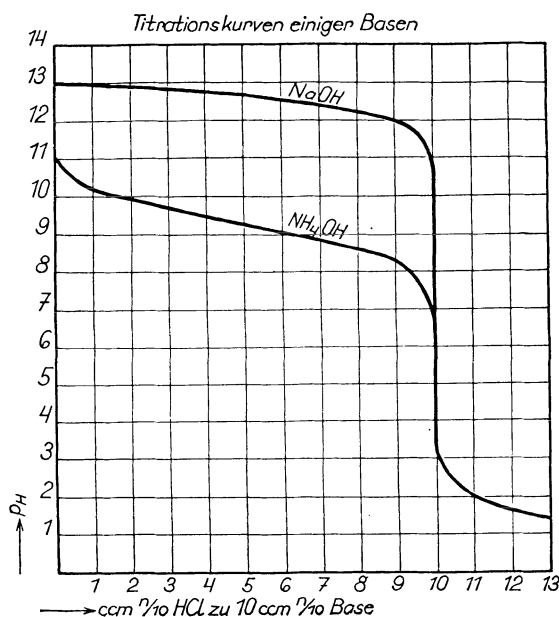


Abb. 114.

muß seinen Umschlagspunkt in saurem Gebiete haben. Je schwächer die zu titrierende Säure bzw. Base ist, desto allmählicher verläuft die Titrationskurve, desto undeutlicher wird der  $p_H$ -Sprung bei Zusatz der äquivalenten Titerflüssigkeitsmenge. Ein deutlicher Farbumschlag wird bei sehr schwachen Säuren oder Basen überhaupt nicht zu erwarten sein und man wird auf einen Vergleichston titrieren müssen, den ein geeignet gewählter Puffer von bekanntem  $p_H$ -Wert liefert, wenn das Verhältnis von Indikatormenge zu Flüssigkeitsvolumen das gleiche ist wie bei der zu titrierenden Lösung. Abb. 113 zeigt die Titrationskurve von Phenol (als Beispiel für eine sehr schwache Säure).

Aus der Titrationskurve einer schwachen Säure (Base) läßt sich die Dissoziationskonstante der Säure (Base) direkt entnehmen. Die Dissoziationskonstante ist nämlich gleich der Wasserstoffionenkonzentration der zur Hälfte neutralisierten Säure (Base). Hat man z. B. 10 ccm einer  $n/10$ -Säure und setzt man 5 ccm  $n/10$  NaOH zu, so erhält man ein Gemisch äquimolarer Mengen von Säure



und Salz. Für ein solches Gemisch gilt nach dem Massenwirkungsgesetz  $K = \frac{[H'] \cdot [X']}{[HX]}$ , und da  $[X'] = [HX]$ , so ist  $K = [H']$ . Analoges gilt für die

Bestimmung der Basendissoziationskonstante. Bei amphoteren Stoffen, zu denen die Aminosäuren und die Proteine gehören, lassen sich auf diese Weise sehr bequem die Werte für  $K_s$  (Säuredissoziationskonstante) und  $K_b$  (Basendissoziationskonstante) ermitteln. Tabelle 148 enthält die Werte für eine Reihe von Aminosäuren und Peptide. Die gleiche Tabelle enthält auch die aus den beiden Dissoziationskonstanten berechneten Werte für den  $p_H$ -Wert der isoelektrischen Punkte (I. P.). Diese Berechnung ergibt sich aus folgender Überlegung:

$$K_s = \frac{[RCOO'] \cdot [H']}{[RCOOH]} \quad (\text{RCOOH und RNH}_3\text{OH sind nur verschiedene Ausdrucksweisen des gleichen Stoffes, der einmal als Säure und das andere Mal als Base betrachtet wird.})$$

$$K_b = \frac{[RNH_3'] \cdot [OH']}{[RNH_3OH]}$$

Im I. P. ist  $[RCOO'] = [RNH_3']$ ; folglich  $\frac{K_s}{K_b} = \frac{[RCOO'] \cdot [H']}{[RNH_3'] \cdot [OH']} = \frac{[H']}{[OH']}$ .

Setzt man für  $[OH'] = \frac{K_w}{[H']}$  (siehe Anhang S. 542), so erhält man:  $\frac{K_s}{K_b} = \frac{[H']^2}{K_w}$ .

Hieraus ergibt sich für die Wasserstoffionenkonzentration beim I. P.:

$$[H'] = \sqrt{K_w \cdot \frac{K_s}{K_b}}. \quad \text{Der } p_H\text{-Wert des I. P. ist dann: } p_{Hi} = -\log \sqrt{K_w \cdot \frac{K_s}{K_b}}$$

$$= -\frac{1}{2} (\log K_w + \log K_s - \log K_b) = \frac{1}{2} (14 + p_{Ks} - p_{Kb}).$$

Der I. P. der Proteine läßt sich auch noch auf andere Arten bestimmen, wobei aber stets der S. 133 erläuterte Einfluß des zugesetzten Elektrolyts (Puffers) auf den ermittelten  $p_{Hi}$ -Wert beachtet werden muß. So z. B. kataphoretisch, indem man durch Pufferung stufenweise Änderung des  $p_H$ -wertes der Proteinlösung verursacht und jene Azidität ermittelt, bei welcher keine Wanderung im elektrischen Felde stattfindet. Man verwendet für solche Versuche zweckmäßig eine U-Röhre, in welche die gepufferte Proteinlösung gebracht und mit einer Leitflüssigkeit (KCl oder  $ZnCl_2$ ) überschichtet ist. In die Leitflüssigkeit tauchen die Elektroden ein. Zur Vermeidung hydrostatischer Störungen und zur Fernhaltung elektrolytischer Produkte ist der Apparat von K. Landsteiner und W. Pauli<sup>1)</sup> zu empfehlen.

Ferner werden folgende Merkmale des I. P. zu dessen Bestimmung bei Proteinen herangezogen: Beim I. P. tritt ein Minimum der Viskosität (bei Solen) und des Quellungsgrades (bei Gelen) auf; ferner ein Maximum der Ausflockbarkeit durch Elektrolyte und ein Maximum der Fällbarkeit durch Alkohol.

<sup>1)</sup> W. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide S. 152; siehe auch Coll. 1925, 207.

Tabelle 148.  
 $K_s$ ,  $K_b$  und  $P_{Hi}$  von Aminosäuren<sup>1)</sup> und Peptiden<sup>2)</sup>.

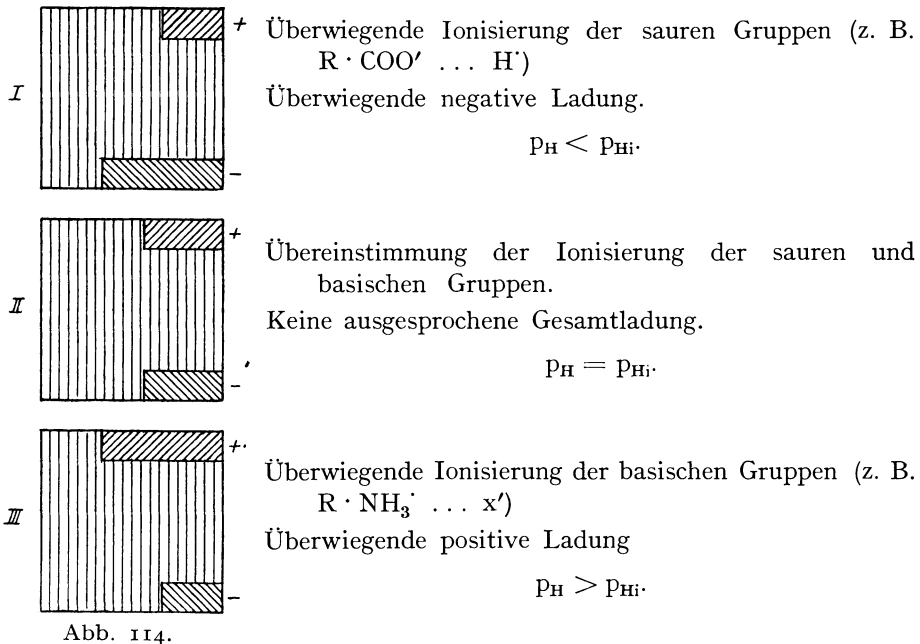
	$K_s$	$K_b$	$P_{Hi}$
Glykokoll . . . . .	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	6,08
Alanin . . . . .	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	6,04
Valin . . . . .	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	6,0
Leucin . . . . .	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	6,0
Phenylalanin . . . . .	$7,5 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-13}$	5,4
Tyrosin . . . . .	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	5,7
Asparaginsäure . . . . .	$7,0 \cdot 10^{-11}$		
	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-12}$	2,8
	$2 \cdot 10^{-10}$		
Glutaminsäure . . . . .	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	3,2
	$2,5 \cdot 10^{-10}$		
Lysin . . . . .	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	9,9
		$1,0 \cdot 10^{-12}$	
Histidin . . . . .	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	7,74
		$2,9 \cdot 10^{-13}$	
Arginin . . . . .	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-6}$	9,0
		$1,5 \cdot 10^{-12}$	
Tryptophan . . . . .	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	5,86
Prolin . . . . .	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$	6,3
Oxyprolin . . . . .	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$8,3 \cdot 10^{-13}$	5,8
Glycylglycin (Dipeptid) . . . . .	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,35 \cdot 10^{-11}$	5,66
Diglycylglycin (Tripeptid) . . . . .	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-11}$	5,50
Triglycylglycin (Tetrapeptid) . . . . .	$1,78 \cdot 10^{-8}$	$1,12 \cdot 10^{-11}$	5,4
Tetraglycylglycin (Pentapeptid) . . . . .	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,12 \cdot 10^{-11}$	5,38
Pentaglycylglycin (Hexapeptid) . . . . .	$2,51 \cdot 10^{-8}$	$1,12 \cdot 10^{-11}$	5,32

### Zu S. 131: Über den Isoelektrischen Punkt.

Unter dem Isoelektrischen Punkt versteht man jenen Zustand eines amphoteren Elektrolyten, bei dem positive und negative Ladung (der kationisch und anionisch dissoziierten Gruppen) sich das Gleichgewicht halten, so daß keine ausgesprochene Gesamtladung vorhanden ist. Ist  $K_s$  (die Dissoziationskonstante als Säure) größer als  $K_b$  (die Dissoziationskonstante als Base), wie dies bei den meisten Aminosäuren und den meisten Proteinen der Fall ist, so kann man durch Säurezusatz die Ionisierung der basischen Gruppen so erhöhen und die Ionisierung der sauren Gruppen so zurückdrängen, daß der I. P. erreicht wird. Der durch diesen Säurezusatz verursachte  $p_{Hi}$ -Wert ist der  $p_{Hi}$ -Wert des I. P. ( $p_{Hi}$ ). Bei vermehrtem Säurezusatz tritt ein Überwiegen der Ionisierung der basischen Gruppen und damit ein Überwiegen der positiven Ladung auf. Folgende, von W. Pauli stammende (s. Abb. 114) Formulierung macht dies anschaulich; es bedeuten  $///////$  den Anteil ionisierter basischer Gruppen,  $///////$  den Anteil ionisierter saurer Gruppen und  $|||||||$  den nicht ionisierten Anteil. Der Übergang von I über II nach III erfolgt durch Säurezusatz.

<sup>1)</sup> Nach einer Zusammenstellung P. L. Kirk und C. L. A. Schmidt (Univ. of Californ. public. in Physiol. **7**, 57 [1929]), entnommen aus W. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), S. 376.

<sup>2)</sup> E. Stiasny und H. Scotti, Ber. **63**, 2983 (1930).



Der zur Erreichung des isoelektrischen Punktes erforderliche Ausgleich der positiven und negativen Ladung kann auch durch Zusätze anderer Elektrolyte erreicht werden. Zusatz von Säure bzw. Alkali stellt nur einen Sonderfall der Beeinflussung der Ladungsverhältnisse vor. Ein isoelektrischer Zustand kann demnach bei verschiedenen  $p_H$ -Werten zustande kommen (s. S. 134).

Zu S. 134:

Wendet man die Zwitterionentheorie der amphoterer Stoffe auf Proteine an<sup>1)</sup>, so erhält der isoelektrische Punkt der Proteine noch eine besondere Bedeutung<sup>2)</sup>. Es wird nämlich dann der I. P. nicht allein durch ein Minimum der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Proteinteilchen, sondern auch durch das stärkere Auftreten von Anziehungskräften zwischen positiven und negativen Gruppen verschiedener Proteinteilchen gekennzeichnet. Diese Anziehungskräfte sind für die Neigung zur Ausflockung und Strukturbildung wichtig. Sie können durch Neutralsalze vermindert werden, indem die Anionen der Neutralsalze an elektropositive Proteingruppen, die Kationen an elektronegative Gruppen angelagert werden, ohne daß dadurch die Gesamtladung des Proteins geändert wird.

Zu S. 153: Molekülverbindungen.

Beispiele für Molekülverbindungen, die durch Nebenvaleanzbetätigung am Sauerstoff der einen Komponente und am Wasserstoff der anderen Komponenten zustandekommen<sup>3)</sup>:

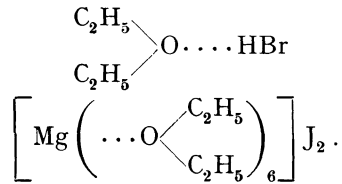
<sup>1)</sup> N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chem. **104**, 147 (1923); L. Ebert, Zeitschr. f. physik. Chem. **121**, 385 (1926).

<sup>2)</sup> H. H. Weber, Biochem. Zeitschr. **218**, 1 (1930).

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. (Stuttgart 1927).

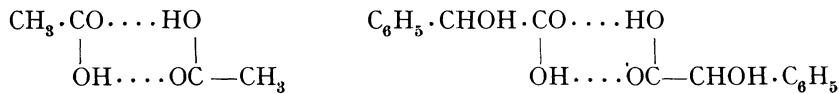
1. Äther gibt mit Säuren, Salzen und Metallalkylen Molekülverbindungen.

Beispiele:

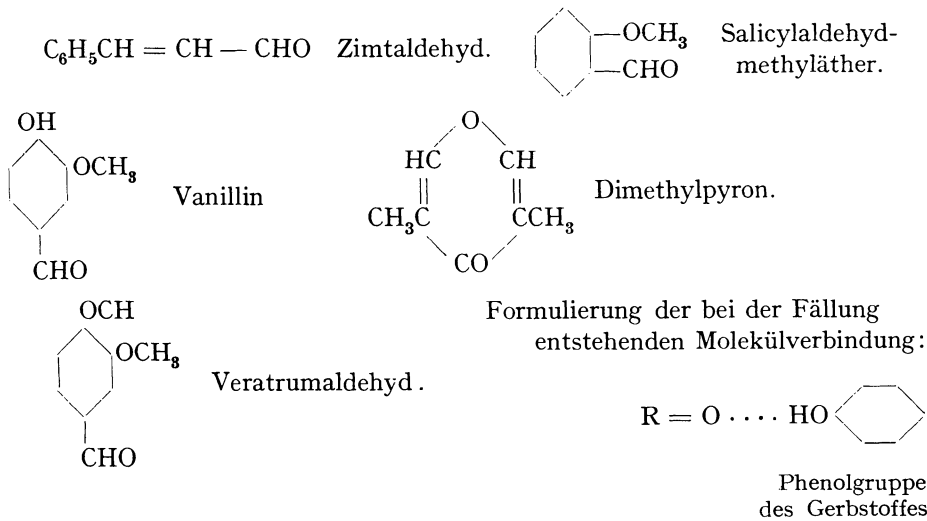


2. Essigsäure, Mandelsäure und zahlreiche andere organische Säuren neigen zur Bildung dimolekularer Formen.

Beispiele:



3. Manche stickstofffreie Substanzen geben mit pflanzlichen Gerbstoffen Fällungen<sup>1)</sup>:



Zu S. 166: Kolloidchemische Grundbegriffe.

Die kolloidchemische Betrachtungsweise<sup>2)</sup> gründet sich auf die Erkenntnis, daß die Eigenschaften eines Stoffes nicht nur von seiner chemischen Konstitution, sondern auch von seinem Zerteilungsgrade abhängen. Man unterscheidet — nach Wo. Ostwald — grobe Zerteilungen (grobdisperse Systeme) mit Teilchengrößen bis herab zu  $0,1 \mu$ , kolloide Zerteilungen mit Teilchengrößen zwischen

<sup>1)</sup> K. Freudenberg, Coll. 1921, 354.

<sup>2)</sup> Zur Einführung seien folgende Bücher empfohlen: Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 9.—10. Aufl. (Dresden 1927); R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1922); H. Freundlich, Grundzüge der Kolloidchemie (Leipzig 1924), Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beihefte **32**, 1—113 (1930).

0,1  $\mu$  und 1  $\mu\mu$  und molekulare Zerteilungen von 1  $\mu\mu$  abwärts. Der kolloide Zerteilungsgrad bringt gewisse Eigentümlichkeiten mit sich, die neben den durch die Konstitution bedingten Eigenschaften vorhanden sind. Hierzu gehören das sehr geringe Diffusions- und Dialysiervermögen, die Brown'sche Bewegung, die mangelnde Sedimentierfähigkeit, die Fähigkeit, durch Ultrafilter, aber nicht durch gewöhnliche Filter vom Lösungsmittel (Zerteilungsmittel) abtrennbar zu sein, und das mangelhafte Vermögen, makroskopische Kristalle zu bilden. Für den kolloiden Zustand ist es gleichgültig, ob die Einzelteilchen fest, flüssig oder gasförmig, ob sie amorph oder ultramikrokristallin sind; wesentlich ist nur die Teilchengröße. Alle Stoffe können in jedem Zerteilungsgrade, also auch im kolloiden Zustande vorkommend gedacht werden. Von kolloiden Stoffen zu sprechen, ist dann entschuldbar, wenn diese Stoffe nur in kolloider Zerteilung bekannt sind, wie dies z. B. bei den Proteinen, den pflanzlichen Gerbstoffen und manchen anderen Körperklassen der Fall ist. Kolloide Teilchengrößen können durch einzelne Riesenmoleküle (z. B. Hämoglobin) zustande kommen (Eukolloide), oder durch Zusammenlagerung zahlreicher kleiner Einzelmoleküle oder Einzelatome (z. B. kolloide Metalle).

Die Gasgesetze gelten auch für kolloide Zerteilungen; die tatsächlich gefundenen, sehr geringen osmotischen Drucke kolloider Lösungen erklären sich durch die geringe Zahl von Einzelteilchen, die in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen enthalten sind (Einstein). Die bei Gasen und echten Lösungen erwarteten Drucke setzen nämlich das Vorhandensein von  $6,06 \cdot 10^{23}$  Einzelteilchen pro 1 g Molekül (d. i. die Lohschmidt-Avogadro'sche Zahl) voraus. In einer kolloiden Gold- oder Schwefellösung sind aber viele Tausende Moleküle (bzw. Atome) zu Einzelteilchen vereinigt, so daß die Zahl dieser Einzelteilchen bei äquivalenter Gesamtmenge wesentlich verringert ist. Daß die Gasgesetze auch für kolloide Zerteilungen gelten, ergibt sich aus den Gesetzmäßigkeiten der Brown'schen Bewegung und aus dem Sedimentationsgleichgewicht.

Die Brown'sche Bewegung erscheint im Mikroskop und Ultramikroskop als eine lebhafteste, unregelmäßige Bewegung kleiner sichtbarer Teilchen und ist als „Molekularbewegung“ aufzufassen, deren Geschwindigkeit mit zunehmender Teilchengröße abnimmt. Die Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeit von der Temperatur, dem Teilchenradius und der Viskosität des Lösungsmittels stimmt mit der thermodynamisch abgeleiteten Formel für die Brown'sche Bewegung überein und bildet eine wertvolle Bestätigung der Molekulartheorie. Auch das Sedimentationsgleichgewicht, das durch Beobachtung der Teilchendichte in verschiedenen Höhen einer Flüssigkeitssäule ermittelt wurde (die kolloide Zerteilung befindet sich in einem Objektträger und wird durch ein scharf einstellbares Objektiv in verschiedenen Tiefen auf Teilchenzahl geprüft) erweist sich in Übereinstimmung mit den bekannten Gesetzen der Dichtenverteilung in einer Gasatmosphäre und bestätigt ebenfalls die Gültigkeit molekulartheoretischer Voraussetzungen.

Man unterscheidet lyophile (hydrophile) und lyophobe (hydrophobe) Kolloide. Bei ersteren sind die Teilchen von Hüllen des Lösungsmittels umgeben, was auf eine Affinitätsbeziehung zwischen den Teilchen und dem Lösungsmittel hinweist. Durch diese Flüssigkeitshüllen wird die innere Reibung erhöht und ein Schutz gegen ausflockende Elektrolyte gegeben. Die Ausflockung durch Elektro-

lyte beruht auf einer Entladung der elektrisch geladenen Teilchen. Die Ladung kann entweder durch Ionisierung von Oberflächenmolekülen oder durch Adsorption von Ionen aus der Lösung zustande kommen. Als Beispiel für den ersten Fall sei ein kolloides Eisenhydroxydteilchen gewählt, das aus zahlreichen Molekülen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bestehen möge; von diesen seien die an der Oberfläche befindlichen Moleküle in  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}'$  ionisiert. Das Gesamtteilchen wird dadurch nun positive Ladung erhalten. Als Beispiel für den zweiten Fall sei ein kolloides Goldteilchen gewählt, das aus der umgebenden Lösung Anionen (z. B.  $\text{Cl}'$  oder  $\text{OH}'$ ) reichlicher adsorbiert als Kationen ( $\text{Na}'$  bzw.  $\text{H}'$ ) und dadurch negative Ladung erhält.

Adsorptionsvorgänge spielen an allen oberflächlich entwickelten Stoffen, also auch im Fasergewebe der Haut eine wichtige Rolle. Man versteht — ganz allgemein — unter Adsorption die Anreicherung eines Stoffes (eines Gases oder eines gelösten Stoffes) an einer Oberfläche (Grenzfläche). Diese Anreicherung kann so weit gehen, daß der adsorbierte Stoff seiner früheren Umgebung praktisch vollständig entzogen erscheint (Gasmaskenwirkung, Entfärben unreiner Flüssigkeiten). Die Beziehung zwischen adsorbierter Stoffmenge und Konzentration des nicht adsorbierten Anteils läßt sich durch die Formel  $x = K \cdot (c - x)^n$  ausdrücken, bei der  $x$  die pro 1 g Adsorbens adsorbierte Menge,  $c$  die Anfangskonzentration des gelösten Stoffes,  $K$  und  $n$  Konstanten sind.

Diese Gleichung führt zu einer Kurvenform (s. Abb. 38, S. 150), die nicht — wie früher geglaubt wurde — nur für Adsorptionsvorgänge charakteristisch ist; denn auch andere Vorgänge, wie z. B. die Bildung von stark hydrolysierbaren Salzen führen zu solchen Kurven, wenn man die Konzentration der ungebunden bleibenden Säure als Abszisse und die gebundene Säure als Ordinate aufträgt. Durch Logarithmieren der obigen Gleichung gelangt man zu der Gleichung einer geraden Linie:  $\log x = \log K + n \log (c - x)$ . Man hat dies als Kennzeichen für das Vorliegen eines Adsorptionsvorganges angesehen. Die tatsächlichen Verhältnisse stimmen aber nur selten mit dieser Forderung überein.

Häufige Abweichungen, zu denen besonders die mangelnde Reversibilität des Vorgangs gehört, pflegt man durch sekundäre Veränderungen zu erklären, die der adsorbierte Stoff mit und ohne Zusammenwirken mit dem Adsorbens erfährt.

Das Wesen des Adsorptionsvorganges wurde von W. Gibbs rein physikalisch aufgefaßt: Jeder Stoff, der die Oberflächenspannung des Lösungsmittels erniedrigt, wird an der Oberfläche angereichert. Nach dieser Auffassung wäre die Adsorption unbeeinflusst von der chemischen Natur von Adsorbens und gelöstem Stoff (Adsorptiv). Dies widerspricht aber der Erfahrung. Eine andere, chemische Auffassung der Adsorption wurde erst von F. Haber und dann (unabhängig) von J. Langmuir geäußert. Danach beruht die Bindung des adsorbierten Stoffes auf Nebervalenzen, die einerseits von den Oberflächenmolekülen des Adsorbens, andererseits vom gelösten Stoff betätigt werden. Diese Adsorptionstheorie beseitigt den schroffen Gegensatz, der früher zwischen der sogenannten physikalischen und der chemischen Auffassung (als Hauptvalenzbetätigung) zahlreicher Vorgänge, wie des Gerbens und Färbens, bestand.

Zu S. 227:

Tabelle 149.

zum Spindeln reiner Kalkmilch (nach Lunge-Berl, Taschenbuch).

° Bé	g CaO/l	° Bé	g CaO/l
1	7,5	15	148
2	16,5	16	159
3	26,5	17	170
4	36	18	181
5	46	19	193
6	56	20	206
7	65	21	218
8	75	22	229
9	84	23	242
10	94	25	266
11	104	27	295
12	115	28	309
13	126	29	324
14	137	30	339

Zu S. 288: Allgemeines über Fermente.

Fermente sind Katalysatoren biologischer Herkunft<sup>1)</sup>. Sie verdanken ihre Entstehung der lebenden Zelle, sie sind aber in ihrer Wirkung nicht an den Lebensvorgang gebunden. Die einstmalige Ansicht, daß in den Fermenten zum mindesten Reste vitaler Kräfte (Protoplasmasplitter) wirksam sind, mußte endgültig aufgegeben werden, als es E. Buchner 1897 gelang, im filtrierten Hefepreßsaft die Wirksamkeit des von jeglichem Zellbestandteil befreiten Hefefermentes zu erweisen. Die grundsätzliche Unterscheidung zwischen ungeformten, d. h. von der lebenden Zelle leicht trennbaren Fermenten (z. B. Pepsin, Trypsin) von den geformten (oder organisierten) Fermenten, die sich von der lebenden Zelle nicht trennen lassen, und deren Wirkung — nach Pasteur — rein biologisch aufgefaßt wurde (z. B. Hefefermente), mußte fallen gelassen werden. Sämtlichen Fermenten kommt eine rein chemische Wirkung zu. Der Chemismus dieser Wirkung ist aber noch nicht aufgeklärt, da man die chemische Konstitution der Fermente noch nicht kennt, ja noch nicht einmal die Schwierigkeiten der Reindarstellung eines Fermentes völlig überwunden hat. Einer bestimmten bekannten Körperklasse (Proteine oder Kohlehydrate) scheinen sie nicht anzugehören. Es scheint aber, daß sie an einen kolloiden „Träger“ gebunden sind, von dem sie nicht getrennt werden können, ohne ihre wesentlichen und wirksamen Eigenschaften zu verlieren. Der Semikolloidcharakter der Fermente (mangelndes Membrandiffusionsvermögen, Aussalzbarekeit, Oberflächenwirksamkeit) ist wahrscheinlich durch diesen Träger gegeben.

Da man bisher von den Fermenten nur die Wirkungen genauer kennt, so läßt sich eine Einteilung der Fermente nur nach diesem Gesichtspunkt treffen. Man unterscheidet demnach Hydrolasen (hydrolysierende Fermente) und Des-

<sup>1)</sup> Vgl. die ausgezeichneten Werke von Carl Oppenheimer: Die Fermente und ihre Wirkungen; Die Technologie der Fermente mit einem lesenswerten Abschnitt von O. Gerngroß über die „Fermente in der Lederindustrie“; Organische Chemie, 2. Aufl. S. 434—450.

molasen (kettenlösende Fermente; desmos = Band, lyein = lösen). Die weitere Einteilung läßt erkennen, daß der Name eines Fermentes aus dem Namen des Substrats durch Anhängung der Silbe -ase gebildet wird. In der folgenden Zusammenstellung sind nur die gerbereitechnisch interessierenden Fermente aufgenommen.

Hydrolasen:

Esterasen (hierzu gehören die Lipasen und die Tannase).

Proteasen (hierzu gehören die Pepsinasen, die Tryptasen und die Peptidasen).

Carbohydrasen (hierzu gehören die Disaccharasen: Saccharase = Invertase,

Maltase, und die Polysaccharasen: Amylase = Diastase, Cellulase usw.).

Desmolasen:

Gärungsfermente (hierzu gehören die Fermente der Vergärung von Zucker in Alkohol und Kohlensäure bzw. Milchsäure).

Aldehydrasen (hierzu gehören Fermente der Essigsäurebakterien).

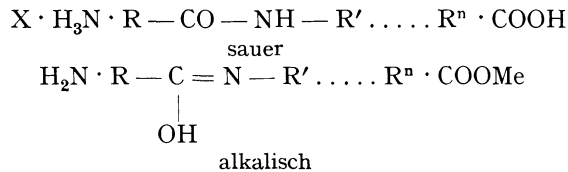
Ein hervorstechendes Merkmal der Fermentwirkungen ist die Spezifität derselben. Ein Ferment wirkt nur auf ein bestimmtes Substrat und in diesem Substrat nur auf eine bestimmte Atomgruppe, wobei feine Unterschiede in der Konfiguration oder Valenzverteilung dieser Atomgruppe (optisch isomere Formen, Art und Länge der an die betreffende Atomgruppe anschließenden Atomketten) von ausschlaggebendem Einfluß auf die Wirksamkeit des Fermentes sein können. Die Spezifität bedeutet also nicht nur, daß z. B. Proteasen nur Proteine, nicht aber Zucker oder Fette spalten, daß Lipasen nur Triglyceride, aber nicht auch Proteine oder Zucker spalten usw., sondern sie bedeutet, daß innerhalb einer bestimmten Gruppe gewisse Einzelglieder nur von einem einzelnen Ferment angegriffen werden, z. B. Maltose nur von Maltase, Rohrzucker nur von Invertase, Stärke nur von Amylase usw. Da, wo ein Ferment mehrere Funktionen ausübt, ist der Verdacht berechtigt, daß es sich um ein Fermentgemisch handelt, wie dies z. B. bei dem sogenannten Pankreatin der Bauchspeicheldrüse der Fall ist, das als Gemisch einer Tryptase, einiger Peptidasen, einer Amylase und einiger Lipasen erkannt wurde.

Eine besondere Rolle spielen die Aktivatoren bei jenen Fermenten, die von der Zelle in inaktiver Form abgeschieden werden; bei diesen „Profermenten“ oder „Zymogenen“ ist der Aktivator (auch Coenzym genannt) notwendig, um die Fermentwirkung herbeizuführen. Das bekannteste Beispiel ist die Pankreas-tryptase, die von der Bauchspeicheldrüse in inaktiver Form (als Proferment) geliefert wird und durch die aus der Darmwand stammende Enterokinase aktiviert wird. Diese Aktivierung, die auch durch Calciumionen erfolgt, betrifft nur die Wirkung gegen Proteine; gegen Peptone ist auch das kinasefreie Trypsin wirksam. Ein anderes Beispiel bietet das Proferment der Pankreaslipase, die durch Gallensalze aktiviert wird.

Für die Wirkung eines Fermentes ist die Einhaltung der optimalen Temperatur und des optimalen  $p_H$ -Bereiches wichtig. Für die meisten Fermente liegt die optimale Temperatur zwischen 35<sup>o</sup> und 50<sup>o</sup> C. Bei 0<sup>o</sup> C ist die Wirkung nur gering, bei 80<sup>o</sup> sind die meisten Fermente irreversibel unwirksam geworden. Optimale Temperatur und „Tötungstemperatur“ sind vom  $p_H$ -Wert der Lösung und von anwesenden Neutralsalzen abhängig.



Das optimale  $p_H$ -Bereich liegt für Pepsin bei 1,7—2, für Pankreastryptase bei ca. 8, für Pankreaslipase ebenfalls bei ca. 8, für Ricinuslipase bei 2,9—3,7, für Erepsin bei 8,7 usw. Der  $p_H$ -Einfluß kann sich auf das Ferment oder auf das Substrat beziehen. Das Ferment kann als amphoterer Elektrolyt je nach dem  $p_H$ -Werte als Säure, Base oder undissoziierter Komplex in Wirksamkeit treten; und ebenso kann das Substrat je nach dem  $p_H$ -Werte in verschiedener Form vorliegen, was sich besonders deutlich bei den Proteinen zeigt, deren Peptidketten in saurer bzw. alkalischer Umgebung die folgenden Atomgruppierungen aufweisen können:



Auch Tautomerieen anderer Art sind für den Fermentangriff wesentlich.

Außer dem tryptischen Proteasen-System des Pankreas verdienen gerbereitechnisches Interesse noch die „kathetischen“ Proteasensysteme der Leber, Milz, Niere, des Magens und der Darmschleimhaut, sowie die pflanzlichen Proteasensysteme: Papain, Hefeproteasen und Schimmelpilzproteasen.

Die kathetischen und die pflanzlichen Proteasensysteme haben einige gemeinsame Merkmale, durch die sie sich von den tryptischen Proteasen unterscheiden. Sie werden durch Schwefelwasserstoff, Blausäure und Glutathion<sup>1)</sup> aktiviert und haben ein Reaktionsoptimum bei  $p_H = 4-5$ ; zum Unterschied hiervon werden die tryptischen Proteasen durch Enterokinase aktiviert und weisen ein Wirkungsoptimum bei  $p_H = 8-9$  auf.

Beachtenswert ist ferner der Neutralsalzeinfluß auf die Fermentwirkung. Man hat auch hierbei zwischen dem Einfluß auf das Ferment und dem Einfluß auf das Substrat zu unterscheiden. Dialysierte, d. h. völlig elektrolytfreie Fermente sind wirkungslos; auch das Dialysat ist ohne Wirkung; das Gemisch der beiden zeigt aber wieder volle Fermentwirkung. Durch Salzzusätze kann ein Ferment gefördert („aktiviert“) oder gehemmt („paralysiert“) werden. Stark aktivierend wirken Calciumsalze auf Tryptasen, Kochsalz auf Amylase und Maltase, Salzsäure auf Pepsin, Eisen- und Mangansalze auf Oxydasen. Durch ihren Einfluß auf das Substrat wirken alle quellenden Neutralsalze fördernd auf die Trypsinwirkung, wie dies beim Kollagen durch Versuche mit Rhodanaten, Jodiden usw. gezeigt werden konnte.

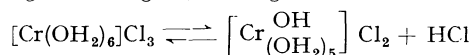
Was die Wirkungsweise der proteolytischen Fermente betrifft, so nimmt man an, daß sich primär eine Molekülverbindung zwischen Substrat und Ferment bildet und daß diese dann in einer bestimmten, für Ferment und Substrat charakteristischen Weise in Spaltstücke zerfällt. Nach den Arbeiten von E. Waldschmidt-Leitz unterscheidet man bei den Peptidasen solche, die an der sauren Gruppe des Substrates angreifen (Carboxypolypeptidasen) und

<sup>1)</sup> Glutathion ist ein Tripeptid, bestehend aus Glutaminsäure, Cystin und Glykoll. Über die Aktivierung von Proteasen durch Glutathion siehe W. Graßmann, O. v. Schönebeck und H. Eibele, Zeitschr. f. physiol. Chem. **194**, 124 (1931), sowie auch das Sammelreferat von A. Küntzel und R. Biedermann, Coll. 1931.

solche, die an der basischen Gruppe angreifen (Aminopolypeptidasen). Für die Wirkung eines Fermentes kommt aber nicht nur die Natur der reagierenden Substratgruppe, sondern auch die Art der benachbarten Gruppen im Substratmolekül in Betracht, wobei Stereoisomerieverhältnisse eine wichtige Rolle spielen. Wegen eingehenderer Aufklärungen über dieses, in regem Flusse befindliche Forschungsgebiet muß auf das Schrifttum verwiesen werden.

Zu Seite 356: Hydrolysenkonstante.

1) Unter der Hydrolysenkonstante K versteht man die Konstante, die sich aus dem Hydrolysengleichgewicht ergibt; in obigem Falle:



$$\text{ist } K = \frac{\text{Konzentration von } \left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ (\text{OH}_2)_5 \end{array} \right] \text{Cl}_2 \text{ mal Konzentration der HCl}}{\text{Konzentration des } [\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3}$$

Da die beiden Hydrolysenprodukte (auf der rechten Seite der Gleichung) in äquimolekularen Mengen auftreten müssen, wenn man das reine Salz in Wasser löst, so kann man für das Produkt der molaren Konzentrationen auch  $[\text{HCl}]^2$  setzen; da ferner die HCl vollständig dissoziiert ist, kann man für  $[\text{HCl}]^2$  auch  $[\text{H}\cdot]^2$  schreiben. Dann ist

$$K = \frac{[\text{H}\cdot]^2}{\text{Konz. des nichthydrolysierten Anteils von } [\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3}.$$

Da die Hydrolyse verhältnismäßig gering ist, so darf für den nicht hydrolysierten Anteil die Gesamtkonzentration des Salzes eingeführt werden. Man kann also aus der Gesamtkonzentration und dem  $p_{\text{H}}$ -Wert der Lösung die Hydrolysenkonstante berechnen.

## Autorenregister.

- |   |  |   |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">A</p> <p>Abderhalden 67, 68, 69, 70,<br/>73, 74, 89, 116, 144</p> <p>Abendstern 393</p> <p>Abitz 127, 128</p> <p>Abt 43, 57, 58, 59, 66, 119,<br/>218, 303</p> <p>Ackermann 105, 186, 293,<br/>296, 317, 419, 466</p> <p>Adamkiewicz 129</p> <p>Aders 97</p> <p>Adler 24</p> <p>Adolf 526</p> <p>Alden 412</p> <p>Alexa 470</p> <p>Alexander 99, 130, 131,<br/>166, 167.</p> <p>Alexanderson 446</p> <p>Alsop 437</p> <p>Andreasch 220, 264</p> <p>Angern 92</p> <p>d'Anselme 228</p> <p>Appelius 412, 437</p> <p>Arndt 185</p> <p>Arrhenius 344, 345, 554</p> <p>Askenasy 153</p> <p>Atkin 80, 102, 130, 135,<br/>137, 142, 236, 241, 242,<br/>412, 526, 548</p> <p>Auerbach 507</p> <p style="text-align: center;">B</p> <p>Bach 127, 132, 158</p> <p>Bachmann 169</p> <p>Bacon 142, 145</p> <p>Balanyi 369, 486</p> <p>Balderston 437</p> <p>Baldracco 47, 102</p> <p>Barber 434</p> <p>Barger 143, 146, 149</p> <p>Barker 434</p> <p>Barnebey 408</p> <p>Baß 247</p> <p>Bassett jun. 438, 439</p> <p>Bateson 412, 414</p> <p>Baumstark 294</p> <p>Bautsch 3</p> <p>Becker 43, 48, 57, 59, 289,<br/>291, 292, 304</p> | <p>Belavsky 53</p> <p>Benedict 131</p> <p>Benfly 261</p> <p>Bennett 107, 234</p> <p>Bergmann 44, 59, 62, 70,<br/>71, 72, 74, 79, 88, 93,<br/>110, 127, 139, 157, 168,<br/>231, 240, 241, 242, 261,<br/>492</p> <p>Berkmann 453, 454</p> <p>Berthier 438, 439</p> <p>Bertsch 494</p> <p>Berzelius 448</p> <p>Bevan 161</p> <p>Bichon 3</p> <p>Biedermann 271, 273, 275,<br/>276, 279, 283, 308, 573</p> <p>Bierling 44</p> <p>Des Billettes 2</p> <p>Biltz 143, 146</p> <p>Bjerrum 336, 349, 354,<br/>355, 356, 363, 377, 380,<br/>381, 383, 534, 554, 567</p> <p>Blanc 442</p> <p>Blank 41, 59, 233</p> <p>Blasel 140, 141</p> <p>Bloch 121</p> <p>Blockey 412, 422, 442, 455</p> <p>Bockisch 336</p> <p>Boedecker 336, 391</p> <p>Böhme 183</p> <p>Böhringer 281</p> <p>Böttger 237</p> <p>Böttinger 150</p> <p>Bogdanow 123</p> <p>Bogue 99</p> <p>Bohon 49, 261</p> <p>Boidin 311</p> <p>Boisseau 507</p> <p>Bonnett 342, 353, 422</p> <p>Bopp 68</p> <p>Bourgeois 142</p> <p>Brauns 159</p> <p>Brecht 127</p> <p>Breckle 63</p> <p>Bredig 82</p> <p>Briggs 161</p> <p>Brigl 69, 73</p> <p>Brill 74</p> | <p>Brown 248, 499</p> <p>Buchheimer 92, 101, 171,<br/>439</p> <p>Buchner 571</p> <p>Buchtala 107</p> <p>Bugarszky 136</p> <p>Bungenberg de Jong 155</p> <p>K'Burg 171</p> <p>Burton 411—414, 429, 432,<br/>436, 464, 465</p> <p>Busvold 227</p> <p>Bütschli 169</p> <p style="text-align: center;">C</p> <p>Cabot 228</p> <p>Camilla 102</p> <p>Campos 102</p> <p>Mc Candlish 411</p> <p>Careggio 488</p> <p>Caunce 511</p> <p>Cavallin 446</p> <p>Chabrié 523</p> <p>Chambard 101, 102, 127,<br/>130, 132</p> <p>Le Chatelier 172</p> <p>Cherbouliez 88</p> <p>Clayton 501</p> <p>Clotofski 232</p> <p>Cohn 144</p> <p>Cohnheim 74, 294</p> <p>Colbert 2, 43</p> <p>Coombs 265</p> <p>Cooper 159</p> <p>Costa 408</p> <p>Crane 503</p> <p>Croft 342</p> <p>Croß 161</p> <p>Crueß 290</p> <p>Curtius 68</p> <p style="text-align: center;">D</p> <p>Dakin 68, 87, 97, 135, 142,<br/>143, 144</p> <p>Dalimier 448</p> <p>Das 411, 482</p> <p>Das Gupta 80, 130, 131,<br/>186, 187</p> <p>Daub 116, 304</p> <p>Davis 142, 167</p> |
|---|--|---|

- Davy 3, 150, 151  
Dellert 262  
Dennis 446  
Dhavale 411  
Dietsche 139, 295, 302, 307  
Djakow 62  
Domeyer 123  
Donnan 162—165, 179, 180, 319, 501  
Douglas 135, 137, 142  
Dreyfuß 511  
Durham 121  
Durio 454
- E
- Eberle, Ch. 512  
Eberle, G. 280, 293, 304, 443  
Ebert, G. 2, 24, 43  
Ebert, L. 567  
Edlbacher 82  
Eggert 129, 143, 146  
Ehrenberg 27  
Eibele 573  
Eijkman 304  
Einstein 569  
Eitner 29, 42, 45, 47, 48, 64, 193, 195, 237, 239, 243, 244, 263, 264, 288, 292, 301, 313, 442, 448, 477  
Elliot 131  
Elöd 162, 449  
Engelmann 148  
Enna 238, 411  
Enßlin 71  
Ephraim 401  
Eßkuchen 7  
Ewald 294
- F
- Fahrion 123, 156, 159, 161, 524  
Faust 95  
Feer 88  
Feigl 406, 408, 409, 416  
Feith 251  
Feld 484  
Ferguson 142, 145  
Fermi 139, 304  
Fischer, A. W. 533  
Fischer, E. 67, 68, 81, 89, 92, 97, 116, 159, 560, 561  
Flaherty 245, 313, 466  
Flaschner 491—493
- Flemming 294, 301, 302  
Foster 140, 157, 186, 411, 412, 466  
Fränkel 123  
Frank 129  
Frankel 139  
Frankfurter 422  
Fremy 380  
Fresenius 413  
Freudenberg, K. 43, 153, 533, 534, 568  
Freudenberg, R. 27  
Freudenberg, W. 24  
Freundlich 186, 524, 568  
Frey 53  
Frieden 150, 151, 539  
Fritsche 51  
Fuld-Groß 311  
Funk 68
- G
- Gabrilow 68  
Gall 3, 265  
Gallun 135, 260, 510  
Gamgee 290  
Ganßer 48, 53  
Gegenbauer 64, 65  
Georgievics 449  
Geppert 64  
Gergely 342, 397, 438, 475  
Gerngroß 75, 89, 92, 125 bis 128, 132, 133, 157, 158, 186, 293, 310, 311 559  
Ghosh 136, 164, 178  
Gibbs 570  
Gierth 162  
Gies 114  
Giusiana 238, 280  
Gläser 51  
Glikow 122  
Glover 412, 414, 429, 432  
Gnamm 506  
Gödel 336  
Goldschmidt 69, 73  
Goldstein 122  
Gonell 143  
Goto 69  
Gränacher 69, 70, 72, 73, 107  
Grasser 102  
Graßmann 573  
Greenberg 144  
Griesheim-Elektron 454  
Griffith 448  
Griliches 450  
Grimm 356
- Grineff 132  
Gröger 150  
Grosseron 58, 59  
Grün 336, 391, 506  
Gubser 354  
Gustavson 87, 361, 381, 457, 458, 461—469, 494, 528, 530—532, 539
- H
- Haas 186, 220, 222  
Haber 570  
Haenlein 233  
Häußermann 386  
Hahn 409  
Hämmarsten 290, 294  
Hardt 508  
Hardy 169  
Harris 45  
Hartung 69  
Harvey 525  
Hausmann 97  
Havrez 449  
Hegel 446  
Heinrichs 469  
Heinzerling 257, 445  
Held 69, 73  
Hellige 554  
Hendry 144  
Herbststädt 3, 221, 229, 289  
Herrmann 127, 128  
Herzberg 524  
Herzfeld 225  
Herzog 74, 115, 127, 128, 143, 305  
Heß 74  
Hey 411  
Higby 62  
Highberger 42, 106, 234, 245, 249, 255, 257, 258, 313, 466  
Higley 136  
Hilgermann 64  
Hilpert 159, 161  
Hitchcock 132, 137, 141, 142, 144, 167  
Hloch 125, 126, 127  
Höber 171, 186  
van't Hoff 172  
Hoffmann 258  
Hofmeister 91, 105, 125, 126, 129, 131, 142, 143, 168, 186, 560  
Hopkin 129  
Houben 261  
Hough 508

- Hummel 446  
Hvaß 446
- I
- I. G. Farben 49, 466  
Immendorfer 240, 261  
Innes 238, 470, 480, 481
- J
- Jacobi 127  
Jamet 102, 132  
Janke 74, 127, 305  
Jegorkin 102, 487, 505  
Jörissen 1  
Jovanovits 55  
Juri 102
- K
- Kann 71, 231  
Kanz 225  
Kaplan 59  
Karrer 69, 70, 72  
Kasteleign 3  
Katz 127, 171  
Kaul 27  
Kauschke 442  
Kautsky 524  
Kaye 109, 111, 141, 241  
bis 244  
Kekulé 322  
Kelly 95, 133, 157, 160,  
457, 467, 524, 525, 530,  
531  
Kern 14, 135, 138, 139,  
429, 462, 464  
Kestenbaum 174  
Kinzer 528, 530  
Kirk 566  
Klaber 429  
Klanfer 369, 376, 406, 408,  
409, 459, 471, 491—493  
Klarmann 68  
Knapp 3, 445, 446, 448,  
523  
Knoderer 3  
Kobel 74  
Kobert 1  
Kölker 81  
Körner 119, 171, 412, 448,  
524  
Kohlrausch 548  
Kohlschütter 225, 227  
Kohn 393  
Kohnstein 43, 46, 65  
Komm 70  
Kopecky 29, 30, 216, 412  
Koslowsky 290
- Kotelnikoff 247  
Krämer 132, 135, 136, 167  
Krall 304  
Kraus 416  
Krischnamurti 143  
Kröner 73  
Krüger 139, 142  
Krutwig 448  
Kruyt 135, 155  
Kubelka 408  
Kühne 100, 562  
Künstler 27  
Künstner 139  
Küntzel 7—9, 11, 13—15,  
62, 92, 101, 117, 119,  
132—138, 142, 145, 170,  
171, 174, 175, 183—191,  
196, 199, 271—276, 279,  
283, 295, 302, 305, 307,  
308, 311, 312, 523, 573  
Kuhn 173, 176, 182, 183,  
184  
Kunitz 171, 173, 175
- L
- Lamb 216, 218, 265, 285,  
309, 434, 442, 446, 476  
bis 479, 496, 509, 516,  
519, 525  
Lang 75  
Langmuir 82, 178, 570  
De la Lande 2, 43, 288  
Landolt 73  
Landsteiner 565  
Lapraik 393  
McLaughlin 27, 40, 41, 42,  
44, 46, 59, 89, 102, 106,  
114, 117, 120, 123, 124,  
182, 214, 220, 221, 227,  
230, 233—235, 245, 247  
bis 249, 253, 255, 257,  
258, 309, 313, 466  
Law 234  
Lelièvre 3  
Lepetit Dollfus 48  
Leslie-Collet 249  
Levene 69, 97  
Lewrowsky 68  
Leymann 65, 66  
Li 534  
Liebermann 129, 136  
Liebreich 123  
Liebscher 44, 59, 62  
van Lier 118  
Liesegang 127  
Linderström 75  
Lines 490
- Little 408  
Lloyd 40, 44, 59, 61, 87,  
135, 137, 138, 141—143,  
169, 174, 511.  
Lochmann 336  
Loeb 104, 130—133, 137,  
142, 162, 178, 181—185  
Löhlein 311  
Löwe 240, 261  
Löwenthal 143, 146  
Lokschin 45  
Lucet 53  
Lüdeking 129  
Lumière 448  
Lunge-Berl 571  
Luxemburg 45, 59, 62
- M
- Maillard, E. 49, 261  
Maillard P. 49, 261  
Manabe 142, 181  
Mark 75, 127, 128, 167, 350  
Marmann 64  
Marriott 59, 61, 102, 109,  
111, 241—245, 257  
Marris 261  
Martin 69  
Massin 260, 261  
Mathews 136  
Matula 140, 141, 142, 181  
Mayes 142  
Mecklenburg 147, 166  
Meirowsky 120, 121  
Merrill 59, 60, 104, 108,  
110, 241, 242, 248, 258,  
259, 294, 300—302, 495,  
510, 539  
Meunier 101, 102, 127, 130,  
132, 155, 156, 158, 159,  
161, 170, 238, 492, 501,  
502, 537, 538  
Meyer 75, 127, 128, 350  
Mezey 504  
Michaelis 132, 461  
Miekeley 71, 231  
Millon 129  
Moegle 64, 65  
Möller 59, 119, 294, 304  
Mörner 96, 294  
Moore 106, 234, 245, 249,  
255, 257, 258, 313, 466  
Mudd 539  
Müller 115  
Münz 114  
Mulder 150  
Murkfeld 261

- N
- Nachmannsohn 181  
 Naegeli 169  
 Nagel 69  
 Nakashima 140  
 Namasaki 62  
 van Name 95  
 Nasse 139  
 Nauen 273, 287, 298  
 Nerking 123  
 Neville 171  
 Nicholas 159  
 Niedercorn 495, 510, 539  
 Nierenstein 156  
 Nihoul 257  
 Nördlinger 292  
 Nordenflycht 261  
 Norris 284  
 Northrop 127, 139, 171, 175
- O
- Oakes 142, 167  
 Obermayer 141  
 Okuda 99  
 Olschansky 413  
 Oppenheimer 139, 294, 296,  
 310, 571  
 Ormerod 51  
 Orthmann 62  
 Ostwald, Wo. 169, 174, 182,  
 183, 568  
 Otin 470
- P
- Paal 142, 145  
 Paeßler 43, 57, 94—96, 437,  
 448  
 Page 231  
 Pakkala 336, 456  
 Palitzsch 139  
 Palmer 80  
 Parker 219  
 Pasteur 571  
 Pauli 142, 145, 148, 164,  
 178, 180, 181, 186, 187,  
 526, 565, 566  
 Pauly 559  
 Pawlowitsch 247, 258, 261,  
 379  
 Payne 234  
 Pebody 539  
 Pelletin 3  
 Péricaud 59, 60  
 Persiel 139  
 Peter 53  
 Pfaltz 69
- Pfeiffer 74, 76, 77, 82, 92,  
 187, 321, 333, 336, 344,  
 345, 347, 393, 532, 533,  
 567  
 Philipp 448  
 Pickard 511  
 Pickles 238  
 Polanyi 181  
 Ponder 64  
 Popp 291, 292  
 Porter 132  
 Posnjak 183  
 Pototschnig 311, 312  
 Powarnin 156, 488  
 Prausnitz 131  
 Preisentanz 189, 191, 196,  
 199  
 Prentiß 144  
 Prevot 238  
 Procter 15, 30, 48, 95, 125,  
 135, 142, 162, 164, 165,  
 169, 178—190, 197, 234,  
 244, 263, 264, 278, 279,  
 285, 286, 290, 309, 380,  
 411, 433, 437, 442, 448,  
 461, 526  
 Pulewka 109, 110, 244  
 Pullman 234
- Q
- Quark 529  
 Queroix 159, 492  
 Quincke 169
- R
- Rappin 58  
 Raschek 53  
 Raschig 484  
 Rast 143, 146, 149  
 Raudnitz 120  
 Rautenstrauch 232  
 Recoura 367, 381  
 Reichel 64, 65  
 Reimer 118, 119  
 Reinke 171  
 Reitstötter 129, 143, 146  
 Richard 141  
 Richards 114, 342, 353, 422  
 Riesenfeld 484  
 Rieß 412, 416, 502, 504  
 bis 506  
 Robertson 59, 61  
 Rockwell 40, 41, 59, 220,  
 233  
 Röhm 186, 220, 222, 231,  
 259, 292, 294
- Rogers 219, 238, 245, 478,  
 534  
 Rollett 118  
 Romana 47  
 Rona 139  
 Rosenheim 393  
 Rosenthal 117, 294, 304  
 Roser 158  
 Roß 261  
 Rothman 93, 108, 113, 115,  
 116, 119, 120, 122
- S
- Sammartino 113  
 Schaaf 93, 108, 113, 115,  
 116, 119, 120, 122  
 Schade 119  
 Schäffner 69  
 Schall 412, 437  
 Schattenfroh 46, 65  
 Schiaparelli 488  
 Schiffkorn 45  
 Schindler 369, 376, 459,  
 471, 491—493, 502—506  
 Schlecht 290  
 Schlichte 233  
 Schlosser 70  
 Schmidt 251  
 Schmidt, C. 45, 517  
 Schmidt, C. L. A. 144, 566  
 Schmitz-Dumont 238  
 Schneider 311  
 Schnürer 64, 65  
 v. Schönebeck 573  
 Schorlemmer 416, 419, 452,  
 484, 485, 504, 507,  
 Schrader 159  
 v. Schroeder 94—96, 233,  
 238, 246  
 Schuck 59, 61, 62  
 Schuhmacher 121  
 Schultz 56, 446, 475, 477  
 bis 481  
 Schützenberger 142, 143  
 Schwab 70  
 Schwarz 88, 157  
 Scotti 78, 83, 566  
 Seguin 3, 149, 229  
 Seligsberger 492  
 Sevčik 64, 65  
 Seyewetz 156, 158, 159,  
 161, 448  
 Seymour Jones 15, 33, 46,  
 64, 65, 122, 294, 295  
 Sheppard 130, 131  
 Siegfried 81, 89, 139  
 Silva 162, 449

- Simon 291, 292  
 Skraup 141, 559  
 van Slyke 75, 80, 106, 141, 143, 144  
 Smetkin 247, 261  
 Smith 95, 130, 131, 143, 167, 411  
 Sörensen 78, 415, 542  
 Soubranne 59  
 Spiro 92  
 Ssadikoff 67, 68, 95, 98, 103, 126, 139, 284, 294  
 Starling 45  
 Stather 44, 59—62, 71, 110, 162, 231, 240—242, 492  
 Staudinger 350  
 Stegemann 52  
 Steigerwald 69  
 Stern 261  
 Stickelberger 1  
 Stoffel 166  
 Suckow 3  
 Suida 141  
 Suzuki 68  
 Svedberg, The 171  
 Sweet 130, 131  
 Swinbourne 265  
 Szegö 378, 472
- T
- Tacheci 380  
 Tatarskaja 101, 158  
 Tebb 100, 105  
 Thaulow 238  
 Theis 27, 59, 89, 95, 114, 117, 120, 123, 124, 171, 214, 227, 245, 247, 248, 253  
 Thomas 133, 135, 140, 141, 150, 151, 157, 160, 161, 186, 294, 295, 411, 412, 457, 467, 524, 525, 530, 532, 536  
 Thompson 130, 169, 236, 241, 242, 526, 548  
 Thuau 257, 261, 505
- Tilly 65  
 Towse 30  
 Tresser 130, 131  
 Treusch 35  
 Tröger 9  
 Troensegaard 72  
 Trunkel 151  
 Tssaitschikow 53  
 Turley 15  
 Turnbull 284
- U
- Ullmann 74, 261  
 Unna 59, 108, 112—114, 117, 120, 121
- V
- Valko 145, 148, 164, 565, 566  
 Le Viet 155, 170  
 Villon 264  
 Vlček 311  
 Vogel 126, 142  
 Volhard 311  
 Vortmann 484  
 Vourloud 59
- W
- Wagner 408  
 Walbum 139  
 Waldschmidt-Leitz 69, 74, 139, 293, 311, 573  
 Walker 261  
 Walpole 417, 554  
 Walther 227, 379, 382  
 Weber 58, 181, 567  
 von Wehrs 3  
 Weidenfeld 406, 408, 409  
 Weidmann 413  
 Weinland 344, 386, 389, 390, 393  
 Weinmann 71, 231  
 Weisberg 228, 261  
 Weiske 151  
 Werner 153, 321—325, 329, 333, 338, 344, 345, 352
- bis 355, 382, 386, 387, 389, 390, 393, 397, 398, 421  
 Whetzel 226  
 Wiberg 69  
 Widén 468  
 Willcox 313  
 Willstätter 139, 311  
 Wilson 14, 40, 102, 108, 116, 125, 135—142, 162, 165, 167, 178—189, 220, 230, 241, 248, 257, 260, 290, 294, 300—306, 361, 429, 458, 462, 464, 490, 510, 524—526, 528, 530  
 Wintgen 126, 142, 143, 146—148  
 Winthrop Chem. Co. 49  
 Wit 142  
 Wizöff 508  
 Wohlgemuth 139  
 Wolf 548  
 Wolf-Malm 33, 35  
 Wood 48, 49, 117, 150, 234, 257, 264, 271, 273, 289, bis 292, 300—305, 309, 313, 409, 412, 414, 432  
 Woodroffe 411, 503, 536  
 Würtenberger 238  
 Würtz 322
- Y
- Yocum 47
- Z
- Zacharias 141  
 Zacher 53  
 Zahorsky 228  
 Zalkind 102  
 Zeißler 66  
 Zelinsky 67, 68  
 Ziegler 306, 434  
 Zohlen 497  
 Zollikofer 281  
 Zsigmondy 147, 148, 166, bis 169, 568

## Sachregister.

### A

- Abbauprodukte der Gelatine 99  
Abbauprodukte des Keratins 106  
Abbauprodukte des Elastins 115  
Abbau des Kollagens 100, 294—299,  
300—302  
Abdasseln 53  
Abölen des Narbens 512  
Abschälbarkeit des Narbens 11, 23  
Adsorptionsvorgänge 3  
Äquivalent-Aggregatgewicht 148  
Äquivalent-Aggregation 148  
Äquivalentgewicht der Gelatine 141  
Äscherbemessung 246  
Äscherbewegung 249—256  
Äscherdauer 249  
Äschern 223—261  
Äschertemperatur 248  
Aggressive Kohlensäure 203  
Aktives Carbonyl 156  
Aktivierung der Beizfermente 295—299,  
308  
Alanin 97, 106  
Albumine 89  
Albumosen 91  
Alkalibindung 87  
Alkalibindung durch Gelatine 138  
Alkalische Quellung 104, 185, 223, 244  
Alte Äscher 227, 236, 249, 251—253  
Alterungserscheinungen 168, 462  
Aminosäuren 557—560  
Aminosäuren des Kollagens 97  
Aminosäureverkettung 560  
Ammoniak als Haarlockerungsmittel 230  
bis 232  
Analyse von Chrombrühen 404—418  
Analyse von Chromleder 533—540  
Analyse des Hautfettes 124  
Anfeuchten vor dem Stollen 515  
Angeschärfte Äscher 232  
Anionische Chromkomplexe ohne Gerb-  
wirkung 527  
Anionische Chromkomplexe mit Gerb-  
wirkung 527  
Anionische Hydroxo-Chromkomplexe 346  
Anionophile Elektrolyte 133, 188  
Anlagerungsverbindungen 323  
Anschärfen der Weiche 215

- Anthropozentrisch-physiologische Gerb-  
auffassung 2  
Antigruppe 98  
Antiseptika 47  
Ara-Äscher 259  
Arapali 259  
Arbeitsweisen der Einbadchromgerbung  
450—454  
Arginin 97  
arrector pili 17  
Arseneinfluß auf das Reduktionsbad 484  
Arsenikäscher 238—240  
Arsenikkipse 30  
Asparaginsäure 97, 106  
Ausdrucksweisen für B.Z. 419  
Ausfrieren der Häute 45  
Azetonbehandlung von Chromleder 511  
Aziditätsbegriff 541—553  
Aziditätsbestimmung 553  
Aziditätserhöhung durch Formaldehyd 80  
Aziditätserhöhung durch Verolung 350,  
362—364, 370

### B

- Bacillus furfuris 313  
Bakterienschaden 40  
Bakterienwirkung im Äscher 233, 234,  
235  
Barytäscher 232, 233  
Basale Zellreihe 6, 7, 8, 112, 243  
Basische Chromchloride 360—366  
Basische Chromchromate 403, 404  
Basische Chromsalze 345—353  
Basische Chromsulfate 374—377  
Basischmachen von Chrombrühen 420,  
423—429  
Basizitätseinfluß auf die Einbadchrom-  
gerbung 458—460  
Basizitätsgrad der Chromsalze 416—417,  
448  
Basizitätszahl der Chrombrühe 410—416  
Beizen 288  
Beizfehler 312, 313  
Beizfördernde Stoffe 295—299  
Beizhemmende Stoffe 295—299  
Beizkontrolle 310—312  
Beiztemperatur 295, 309, 310  
Beizverfahren 309, 310



Beizwertbestimmungen 311  
 Beizwirkung 116, 117, 294—306  
 Belegte Kipse 30  
 Betaine 81  
 Bibelstellen 1  
 Bichromate 400—403  
 Bindegewebe 9, 10  
 Bindegewebszellen 11, 17, 119, 303  
 Biuretreaktion 90  
 Blutadern 63  
 Blutalbumine 120  
 Blüten im zweiten Bad 480, 481, 483  
 Blutgefäße 10, 12, 17  
 Borophenol 48  
 Brandzeichen 50  
 Büffelhaut 30

C

Camphäute 28  
 Cerealin 313  
 Chemie der Haut 66—124  
 Chinongerbung 158—161  
 Chloro-aquo-tetrammin-chromichlorid  
   337  
 Chloro-pentammin-chromichlorid 337  
 Chloropentaquochromichlorid 336, 354  
 Chloropentaquochromisulfat 336  
 Cholesterin 121—124  
 Chromalaun 421  
 Chromalaunbrühen 421—430  
 Chromalin 443  
 Chrombestimmung 405—409  
 Chromchloride 353—366  
 Chromdioxid 403—404, 480, 483, 484  
 Chromformiate 382—392  
 Chromgerbextrakte 475  
 Chromhydroxyd 379—381  
 Chromhydroxydmizelle 147  
 Chromierbad 476—481  
 Chromlederanalyse 533—540  
 Chromnitrat 377  
 Chromoxalate 392—399  
 Chromsäuren 399  
 Chromsulfate 367—377  
 Chromtrioxyd 399  
 Chromtrockengerbung 452—454  
 Chromverteilung in Lederschichten 470  
 Cockle 33  
 Conus-Enthaarmaschine 266  
 Coriin 15, 118  
 Corium 5, 9, 92  
 Criollorind 27  
 Cromul 442  
 Cutis 5  
 Cystein 107  
 Cystin 97, 106—113, 242—244  
 Cytose 112

## D

Dasselfliege 50—53  
 Dasselschaden 52  
 Deckfarben 520—522  
 Derma 5  
 Desaggregation der Gelatine 139  
 Desaminoglutin 140, 141  
 Desaminoproteine 81  
 Dichloro-tetraquo-chromichlorid 338, 354,  
   361, 362  
 Difluoro-tetrapyridin-chrominitrat 340  
 Dihydroxo-dioxalato-trikaliumchromiat  
   344  
 Dihydroxo-tetraquo-chromichlorid 339  
 Dihydroxo-tetraquo-chromisulfat 339,  
   353  
 Diketopiperazin 67—72  
 Diolverbindungen 347  
 Dioxalatochromsalze 397—399  
 Dioxalatoaquo-Kaliumchromiat 342,  
   398  
 Dirhodanato-di-aethylendiamin-chro-  
   mirhodanat 339  
 Disulfatodiaquochromisäure 341, 368  
 Donnan's Membrangleichgewicht 162 bis  
   165  
 Dopamelanin 120  
 Doppelsalze 321, 326—328  
 Drehäscher 250  
 Dreiascherverfahren 251  
 Durchgerbungsgrad 95  
 Durchlässigkeit der Haut 62, 168

## E

Einbad-Chrombrühen aus Bichromat 430  
   bis 443  
 Einbad-Chrombrühen aus Chromalaun  
   421—429  
 Einbadchromgerbung 445—473  
 Einlagerungsverbindungen 325  
 Einleitung 1  
 Einteilung der Proteine 89  
 Elastin 90, 114, 304—306  
 Elastinfärbung 116  
 Elastinverdauung 304—306  
 Elastische Fasern 12—15  
 Elastische Gele 171  
 Elastosen 116  
 Eleidin 112  
 Elementaranalyse des Elastins 116  
 Elementaranalyse der Gelatine 95  
 Elementaranalyse der Keratine 106  
 Elementaranalyse der Kollagene 94  
 Emulgatoren 500—506  
 Emulsionen 499—510  
 Engerlinge 50—53  
 Entäschern 270—287

Entfleischmaschinen 269, 270  
 Enthaaren 266—269  
 Enthaarmaschinen 266—268  
 Enthärtung des Wassers 204—208  
 Entkälken 270—287  
 — mit Ammonsalzen 281—284  
 — mit Borsäure 277—279  
 — mit Natriumbisulfit 279—280  
 — mit Puffern 276  
 — mit Salzsäure 273—275  
 — mit Säureanhydriden 280  
 — mit organischen Säuren 275—277  
 — mit Schwefelsäure 275  
 — mit Wasser 271, 272  
 — mit Zucker 284  
 Entkalkungsschema 282  
 Entolung 351, 365, 373  
 Entwicklung der Gerbereiwissenschaft 2, 3  
 — der Lederbereitung 1  
 Entwollmaschine 268  
 Epidermis 5  
 Erodin 291  
 Escobeize 293

## F

Färben von Chromleder 496—499  
 — mit basischen Farbstoffen 497  
 — mit sauren Farbstoffen 496  
 — mit substantiven Farbstoffen 497  
 Faserbündel 14  
 Faserkollagen 127  
 Faserumkleidungstheorie der Gerbung 3,  
 523  
 Faserverflechtung 13, 14  
 Faserzweischensubstanz 15, 118, 119  
 Faßäscherung 255  
 Fäulnis 556  
 Fäulnisschäden 55, 56  
 Faule Weiche 220—222  
 Fehler der Rohhaut 49—66  
 Fermentäscher 224, 259—261  
 Fermentbeizen 291—299  
 Fermente (Allgemeines) 571—574  
 Fermentweiche 222  
 Fermentwirkungen 100, 105, 108  
 — auf Gelatine 139  
 Fettmulgierende Beizwirkung 303  
 Fettlickern 499—511  
 Fettverseifung im Äscher 245  
 Fettzellen 14, 122  
 Fibrillen 11  
 Fibroblasten 11  
 Fischechuppen 93  
 Fleischerschnitte 54  
 Formaldehyd 46, 88, 156—158  
 Formaldehydgerbung 157  
 Formolgelatine 156

Formoltitration 79  
 Fresser 31  
 Frigorificohaut 27

## G

Gallertbildung 129  
 Garrapata 53  
 Gebrannter Kalk 224, 225  
 Gelatine 99, 125—170  
 $\beta$ -Gelatine 139  
 Gedehte Gelatine 127  
 Gelatingallerte 146, 149, 169, 170, 173  
 Gelatinegerbstoffällung 3, 149—156  
 Gelatinesole 166—169  
 Gelatosen 100, 128  
 Gequollenes Kollagen 100  
 Gerbereiwasser 201—211  
 Gerbmittel 4  
 Gerbtheorien 2, 3  
 Getrenntes Entkälken und Beizen 306  
 bis 308  
 Glanzmittel 519  
 Glanzstoßen 519  
 Gleichzeitiges Gerben und Fetten 510  
 Globuline 89  
 Glukose-Chrombrühen 433  
 Glutaminsäure 97, 106  
 Glutathion 573  
 Glutin 90, 93, 129—161  
 Glutinbildung 99, 100, 105  
 Glutinpepton 145  
 Glutinreaktionen 129  
 Glykokoll 97, 106  
 Goldene Regel 447, 452  
 Goldzahl 169  
 Granoplasma 112  
 Grubenäscherung 245—254  
 Grund 293, 294, 299, 300  
 Grundwasser 201

## H

Haar 16, 17, 106—113, 241—244  
 Haarbalg 17, 109  
 Haarlockerung 222—270  
 Haarmark 17  
 Haarmuskel 17  
 Haarpapille 17, 18  
 Haarschaft 17  
 Haarschonung beim Äschern 223, 247,  
 248  
 Haarwurzel 17  
 Haarzwiebel 17, 109  
 Hämoglobin 90, 121  
 Haifischhaut 99  
 Halogengerbung 161  
 halophile Bakterien 45, 61  
 Haspeläscherung 254

- Hausenblase 99  
 Häutearten 24  
 Hautfette 121—124  
 Hautgelatine 99  
 Hautpapillen 9  
 Hautpulver 101, 294—299  
 Hautstatistik 25  
 Hauttalg 19  
 Hautwachse 122  
 helle Schicht 7  
 Hemigruppe 98, 113  
 Hexaquochromchlorid 354, 356—359  
 Hexaquochromformiat 382—385  
 Hexaquochromsulfat 341, 367, 368 bis 374  
 Hexaformiatochromiate 382, 391—392  
 Hexaformiatodihydroxotrichromsalze 382, 386—391  
 Hexaformiato-trinatriumchromiat 344  
 Hexaharnstoffchromsalze 335, 345  
 Hexamminchromsalze 335  
 Hexarhodanato-trikaliumchromiat 344  
 Hexol-hexaën-tetrachromchlorid 352  
 Hexolsalze 352  
 Histidin 97  
 Histologie der Haut 5  
 Historisches 1  
 Hitzekoagulation 91  
 Hochmolekulare basische Chromsalze 348 bis 350  
 Hofmeister'sche Reihe 129, 168, 186  
 Hornschicht 7, 108, 109, 112, 113  
 Hühnermistbeize 290  
 Hundehaut 94  
 Hundekotbeize 288—290  
 Hyaline Schicht 15  
 Hydrate 321  
 Hydrolyse der Chromchloride 356  
 Hydrolyse der Chromsalze 344, 345  
 Hydrolyse der Chromsulfate 342, 369  
 Hydrolyse der Haare 241  
 Hydrolyse des Kollagens 97  
 Hydrolysengradbestimmung 80  
 Hydrolysenkonstante 574  
 Hydrolysierender Abbau 75, 100, 299, 300  
 Hydroxo-aquo-dien-chromi-dithionat 337  
 Hydroxo-chloro-tetraquo-chromichlorid 339  
 Hydroxochromchloride 360—365  
 Hydroxo-Chromverbindungen 346  
 Hydroxo-dioxalato-aquo-dikalium-chromiat 343  
 Hydroxodisulfato-Kaliumchromiat 342, 343, 353, 475  
 Hydroxo-oxalato-triaquo-chrom 340, 396  
 Hydroxopentaquochromformiat 382  
 Hydroxopentaquochromisalze 337  
 Hydroxo-sulfato-chromisulfat 339  
 Hydroxylgruppe 533  
 Hydroxylionenäscher 224—236, 243
- I
- Insektenschäden 50—54  
 Ionenantagonismus 134, 185, 188, 190  
 Isoelektrische Gelatine 131—134  
 Isoelektrisches Kollagen 101  
 Isoelektrischer Punkt 133—136
- K
- Kalbshaut 21, 23, 31, 94  
 Kalkäscher 224—236  
 Kalkmilch 226—229, 243, 571  
 Kalkseifen 245  
 Kalk-Soda-Verfahren 204  
 Kalkulation von Chrombrühen 443  
 Kalte Schwitze 263  
 Kapillare Wasseraufnahme 171  
 Karbonato-Chromkomplexe 375, 377, 397, 425—429  
 Kationische Chromkomplexe ohne Gerbwirkung 526  
 Kationische Chromkomplexe mit Gerbwirkung 527  
 Kationische Hydroxo-Chromkomplexe 346  
 Kationophile Elektrolyte 133, 188  
 Katzenhaut 94  
 Keratine 18, 90, 105—114, 243  
 Keratohyalin 113  
 Keratolyse 109  
 Keratose 108, 243, 300  
 Kesselspeisewasser 203  
 Kipse 29  
 Kittsubstanz 15, 118, 128  
 Kleienbeize 313—315  
 Kleienbeizfehler 315  
 Knapp's Umkleidungstheorie 3, 523  
 Knochen 93, 101  
 Knochengelatine 99  
 Knorpel 93  
 Kochprobe 487  
 Kollagen 11, 90, 92—105, 294—299, 300—303  
 Kollagene Faser 10, 11, 13, 14, 15  
 Kolloidchemische Grundbegriffe 568 bis 570  
 Kolloidiumdeckfarben 521  
 Kombinierte Entkalkungsverfahren 285  
 Konservierung der Rohhaut 38—47  
 Konzentrationseinfluß auf die Einbadchromgerbung 454—458  
 Koordinationszahl 323  
 Körnerschicht 7, 112

Krätzecken 54  
Kresolpräparate 48  
Künstliche Beizen 291—293  
Kuhhaut 25

## L

Ladungsausgleichtheorie der Gerbung  
165, 525  
Ladungsquellung 184  
Lammfelle 33, 35  
Lederhaut 5, 9  
Leidgen-Enthaarmaschine 265  
Leucin 97, 106  
Ligamentum nuchae 114  
Löschchen des Kalkes 225—227  
Luftbedarf bei der Ledertrocknung 514  
Lyophile und lyophobe Gruppen 155  
Lyotrope Reihen 186  
Lysin 97

## M

Maden 53  
Maschinelle Entwicklung 4  
Maskierte Chrombrühen 471—475  
Maskierte Fette 123  
Massenwirkungsgesetz 541  
Mastzellen 120  
Mataderos 28  
Mechanische Weicharbeit 217—219  
Melanine 120  
Mestizzorind 27  
Metallammoniake 321  
Methylamin-Äscher 257—259  
Methylenaminverbindungen 78, 88  
Methylolverbindungen 88  
Milben 53  
Milchkalbfelle 31  
Milzbrand 39, 46, 63—66  
Mitotische Zellteilung 6, 556  
Mizellartheorie 169  
Molekül-Aggregatgewicht 149  
Molekülverbindungen von Aminosäuren  
75  
Molekülvergrößerung durch Verolung  
349, 350  
Molekulare Wasseraufnahme 171  
Molekulargewicht der Gelatine 141—149  
Monochromate 400, 401  
Monooxalatochromsalze 393—397  
Mucinähnliche Hautproteine 117  
Muskeln 14

## N

Nackenband 114  
Narben 9, 11, 14, 15  
Narbenbilder 19, 20  
Narbenfehler 56

Natriumbisulfit-Chrombrühen 439  
Natürliche Beizen 288  
Nebenvalenztheorie der Chromgerbung  
533  
Nebenvalenzverbindungen 75—78, 153  
bis 155  
Nebenvalenzverkettungen 74—78, 99,  
127, 145, 149  
Neutralisieren von Chromleder 487—495  
Neutralisieren mit Puffern 492, 495  
Neutralsalzeinfluß auf die Einbadchrom-  
gerbung 460—470  
Neutralsalzeinfluß auf die Fermentwir-  
kung 573  
Neutralsalzeinfluß auf Gelatine 130  
Neutralsalzquellung 104, 105, 186—188  
Neutralsalzverbindungen von Amino-  
säuren 76  
Neutralsalzwirkung auf die Beize 295 bis  
299, 573  
Neutralsalzwirkung auf Chromchloride  
356  
Neutralsalzwirkung auf Chromsulfate 371  
Neutralsalzwirkung auf Hautproteine 186,  
466—470  
Neutralsalzzusätze zu Einbadchrombrü-  
hen 429—430

## O

Oberflächenwasser 202  
Oberhaut 5, 105, 106, 112  
Ochsenhaut 25  
Olverbindungen 338, 347—351  
Oropon 292  
Ossein 101  
Oxalatochrombrühen 392—399, 473  
Oxalato-tetraquo-chromisulfat 339, 395  
Oxalato-tetraquo-chromichlorid 339, 395  
Oxyprolin 97

## P

Pankreatin 293  
Papillarschicht 9, 10, 11  
Pelzkäfer 53  
Peptidbindung 67, 560  
Peptisierender Abbau 75, 100, 300—303  
Peptisierung 99, 100, 104, 105  
Peptisierungsquellung 172, 184—188  
Peptone 91  
Peptonkomplexe 99, 128, 149  
Permutitgerbung 528  
Permutitverfahren 207  
pH-Begriff 542  
pH-Bestimmungsmethoden 553  
pH-Einfluß auf die Beizwirkung 305, 306  
pH-Werte verschiedener Puffer 550  
pH-Werte verschiedener Säuren 546

- Phenylalanin 97, 106  
 Phosphobutyralin 292  
 Pickeln 46, 189—199, 315—320  
 Pickeltheorien 189—192  
 Pigmente der Haut 7, 120, 121  
 Pikierter Narben 55  
 post mortem-Veränderungen 40, 41, 42, 123  
 Polyolverbindungen 348  
 Polysulfide 244  
 Praktische Entkalkung 286, 287  
 Primärteilchen 147, 166, 167  
 Procter-Wilson'sche Gerbtheorie 165  
 Prolin 97, 106  
 Proteine 67, 557—561  
 Protoplasmafasern 8  
 Protoplasmaproteine 108, 109  
 Puffer 492, 546—552
- Q
- Quellen 170—188  
 Quellungsantagonismus 120  
 Quellungs einfluß auf die Trypsinwirkung 296—299
- R
- Reaktionen der Aminogruppe 78—82  
 — der Peptidgruppe 83  
 — der Proteine 90  
 Reduktionsäsker 224, 242, 258  
 Reduktionsbad 481  
 Reduktion von Bichromat 402, 403, 430 bis 443, 481—485  
 Reindarstellung von Gelatine 130—132  
 — des Kollagens 100—103  
 Reduktion des Cystins 110—112  
 Rendement 95  
 rete Malpighi 7  
 Retezapfen 8, 11  
 Retikularschicht 9, 10, 14  
 Rindshaut 19, 21, 25—29, 94  
 Rhodanat-Weiche 220—222  
 Röntgenspektrum von Gelatine 127, 128  
 Rohhaut 5  
 Rohkollagen 101  
 Roßhaut 20, 22, 23, 32, 94  
 rote Erhitzung 61  
 rote Verfärbung 61  
 Rühräsker 251  
 — System Schmidt 251  
 Säureäsker 257  
 Säurebindung 78, 126, 136—138  
 Säuredissoziationskonstanten 545  
 Säuremangel im zweiten Bad 483  
 Säurequellung 104, 173—185  
 Saladeros 28  
 Salzbildungstheorie der Chromgerbung 524
- Salzen 39—44  
 Salzen der Häute 27  
 Salzflecken 57—62  
 Salzfraß 55  
 Salzstippen 55  
 Saure Kleienbeize 314  
 Schafhaut 20, 22, 23, 33, 94  
 Schleimschicht 7, 112  
 Schmaschen 35  
 Schrumpfungstemperatur 487  
 Schutzkolloidwirkung 152, 168  
 Schwefelbleireaktion 91  
 Schwefelcalcium 237, 238  
 Schwefeldioxyd-Chrombrühen 437  
 Schwefelnatrium 237  
 Schweinshaut 20, 23, 94  
 Schweißdrüsen 18, 40  
 Schwellen 170—188  
 Schwitzbakterien 263, 264  
 Schwitzen 262  
 Seifenhaltige Fettlicker 509  
 Sehnen 93  
 Sekundäre Veränderungen des adsorbierten Gerbstoffes 3, 535  
 Sekundärteilchen 147, 166, 167  
 Serin 97, 106  
 Skleroproteine 90  
 Spannen des Leders 517  
 Speckkäfer 53  
 Spiegel 23, 32  
 Stacheldrahtverletzungen 50  
 Stachelschicht 7, 18  
 Stereoisomere Metallkomplexe 331—333  
 Stierhaut 25  
 Stollen 516  
 Stratum corneum 7  
 — disjunctum 108  
 — granulosum 7  
 — lucidum 7  
 — mucosum 7  
 Sulfato-tetraquo-chromisulfat 339, 341, 367  
 Sulfidäsker 106, 109, 237—245  
 Sulfitochrombrühen 472  
 Sulfito-Chromverbindungen 378, 379  
 Sulfonierte Öle 506—508  
 Systematik komplexer Chromsalze 334 bis 344
- T
- Talgdrüsen 17, 19, 122  
 Technische Chrombrühen 420—444  
 Temperatureinfluß auf die Äskerwirkung 248  
 — auf die Beizwirkung 295  
 — auf die Einbadchromgerbung 470  
 — auf Fettemulsionen 507

Tetra-en-diol-dichrom-dithionat 338  
 Tetrahydroxanato-diammin-ammonium-  
 chromiat 342  
 Theorien der Chromgerbung 523—535  
 Theorien der pflanzlichen Gerbung 151  
 bis 156  
 — der Säurequellung 178—185  
 Thiosulfat-Chrombrühen 440  
 Tisch-Enthaarmaschinen 267, 268  
 Titrationskurven 83—86, 137, 562—565  
 Tri-en-chromichlorid 345  
 Trifluoro-aquo-dipyridin-chrom 341  
 Trifluoro-triaquo-chrom 340  
 Trifluoro-tripyridin-chrom 341  
 Triglyceridfette 122  
 Trioxalato-chromisäure 344  
 Trirhodanato-triaquo-chrom 340  
 Trisulfatochromisäure 341, 344, 368  
 Trockenkollagen 101  
 Trocknen der Rohhaut 38, 39  
 — von Chromleder 511—515  
 Trypsin 293—299  
 Trypsinwirkung auf Elastin 304—306  
 — auf Hautpulver 294  
 — auf Kollagen 294—302  
 Kryptische Fermente 101, 105, 116, 117, 139  
 Kryptophan 97, 113  
 Tyrosin 97, 106, 113, 120, 121

## U

Überäschung 249  
 Überbeizen 301  
 Umwandlung von Hydraten und Metall-  
 ammoniaken in Doppelsalze 326—328  
 Unelastische Gele 171  
 Ungeladene Chromkomplexe ohne Gerb-  
 wirkung 527  
 — — mit Gerbwirkung 527  
 Unterhautzellgewebe 5, 14

## V

Valin 97, 106  
 Vergällungsmittel 42—45  
 Verhornung 7, 18, 106, 108, 112—114, 120  
 Verleimung 99, 100, 125—126  
 Verolte basische Chromchloride 349  
 Verolung 338, 343, 347—350, 362—366,  
 380, 381, 383, 399  
 Vorreduktionsbad 480

## W

Wäßrige Deckfarben 520  
 Walpole'scher Komparator 417,  
 Warme Schwitze 263  
 Wasserbindung in Gelatingallerte 146  
 Wassergehalt der Haut 124  
 Weichen gesalzener Häute 214  
 Weichen grüner Häute 213  
 Weichen trockener Häute 215  
 Werner's Theorie der komplexen Metall-  
 salze 321—333  
 Wildhaut 26  
 Wirksamkeit des Kalkäschers 229—236

## X

Xanthoproteinreaktion 91

## Z

Zahnhaut 26  
 Zickelfelle 35  
 Ziegenhaut 20, 22, 23, 35, 94  
 Zubessern von Äschern 227, 245  
 Zurichtarbeiten 516—522  
 Zweiäscherverfahren 253  
 Zweibadgerbung 475—487  
 Zweiter I. P. der Gelatine 135, 136

---

# Gerbereichemisches Taschenbuch

## (Vagda-Kalender)

Herausgegeben von der Vereinigung akademischer Gerbereichemiker Darmstadt  
(V a g d a)

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage 215 Seiten stark, Taschenformat, mit  
37 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1929). Preis gebunden RM. 7,50

**INHALT:** (stark gekürzt). Die Wasserstoffionenkonzentration und ihre Bestimmungsmethoden / Bereitung von Normallösungen / Das Prinzip der Reihenversuchs / Wasseranalyse / Kalkanalyse / Analyse des Schwefelnatriums / Roter Arsenik / Analyse gebrauchter Äscher / Untersuchung der Säuren / Untersuchung künstlicher Enzymbeizen / Kalkbestimmung in Blößen / Qualitative Untersuchung pflanzlicher Gerbstoffe / Quantitative Untersuchung pflanzlicher Gerbstoffe / Provisorische international-offizielle Methode der quantitativen Gerbstoffanalyse / Bestimmung des Zuckergehaltes von Gerbstofflösungen / Untersuchung der Brühen eines Farbenganges Gerbstoff / Aussalzung von Gerbstofflösungen / Untersuchung der Einbadchrombrühen / Untersuchung der Zweibadchrombrühen / Untersuchung von Thiosulfat / Untersuchung von Handelsbichromat / Analyse des Pickels / Analyse des Formaldehyds / Bestimmung des Glycerins / Spezifisches Gewicht wäßriger Glycerinlösungen / Lederanalyse / Analyse pflanzlich gegebter Sohlleder / Analyse des Chromleders / Deutsche Industrienormen / Öle und Fette / Seifen / Spezielle Untersuchungen / Konstanten der Öle und Fette / Untersuchung von Eigelb / Untersuchung von Preußisch-Blau (Berliner Blau) / Die mikroskopische Untersuchung von Haut und Leder / Tabellen / Spezifisches Gewicht wäßriger Lösungen / Löslichkeit einiger Stoffe bei verschiedenen Temperaturen / Namenregister / Sachregister

### Die Vorzüge des Gerbereichemischen Taschenbuches:

*Fünf Monate nach Erscheinen der ersten Auflage ist eine zweite Auflage des Gerbereichemischen Taschenbuches notwendig geworden. Das ist ein Zeichen dafür, wie sehr die Herausgabe dieses Taschenbuches ein wirkliches Bedürfnis war. Die glänzende Aufnahme, die das Büchlein in Fachkreisen gefunden hat, ist der beste Beweis für seinen Wert als Ratgeber in allen Fragen der praktischen Gerbereichemie. Die zweite Auflage hat eine bedeutende Erweiterung erfahren. — Das Taschenbuch ist in seinem jetzigen Gewande der ersten Auflage weit überlegen und wird seine Aufgabe, dem Gerbereichemiker auf seinen Arbeitsgebieten ein Berater zu sein, vortrefflich erfüllen.*  
H. Gnam, Collegium

*The book is very much increased in usefulness, and every leather trades' chemist should provide himself with a copy whether he can read German or not.*

*The Leather Trades' Review*

*Handlich und bei Vermeidung aller Weitschweifigkeit inhaltsschwer, kommt es allen Laboratoriumsansprüchen des technischen und wissenschaftlichen Gerbereichemikers ausgezeichnet entgegen. Das von den Herausgebern früher gegebene Versprechen, spätere Neuauflagen durch Ergänzungen und Erweiterungen stets auf dem Laufenden zu halten, ist in dieser zweiten Auflage in dankenswerter Weise eingelöst.*

*M. Bergmann, (Dresden), Kolloid-Zeitschrift*

*Das Gerbereichemische Taschenbuch hat innerhalb kurzer Zeit eine geradezu glänzende Aufnahme in Fachkreisen gefunden. Schon nach fünf Monaten nach Erscheinen der 1. Auflage hat sich die vorliegende 2. verbesserte Auflage notwendig gemacht. In dieser sind alle Neuerungen berücksichtigt; sie hat außerdem eine wesentliche Bereicherung durch Aufnahme einer Anzahl weiterer Abschnitte gefunden. Das Taschenbuch ist ein treuer Begleiter nicht nur des Gerbereichemikers, sondern auch des Gerbereitechnikers. Es ist ein glänzendes Nachschlagewerk, durch das sich auch der Praktiker schnell über alles Wissenswerte aus der wissenschaftlichen Gerberei informieren kann. Ein Blick auf das reiche Inhaltsverzeichnis zeigt ihm, wieviel und welch wichtiges Material er daraus schöpfen kann.*  
Die Lederindustrie

*Kein praktischer Gerbereichemiker wird das handliche Werkchen entbehren wollen, weil es seinem reichen Inhalt und seiner Aufmachung nach auf dem einschlägigen Arbeitsgebiet zu rascher Orientierung jederzeit äußert geeignet ist.*  
Der Ledermarkt

*Das Büchlein wird in seinem jetzigen Gewande noch mehr als die erste Auflage für jeden Gerbereichemiker ein unentbehrlicher Ratgeber sein, da es in einer wirklich mustergültigen und erschöpfenden Weise alle Fragen der praktischen Gerbereichemie behandelt.*  
Chemische Umschau

*Es zeugt für die Beliebtheit und Gediegenheit dieses Büchleins, wenn schon nach einem halben Jahr eine Neuauflage notwendig wurde. Diesmal erweitert und ergänzt in seinem physikalisch-chemischen Teil sowie durch einige mikroskopische Untersuchungen und analytische Methoden, die den Beifall des Lesers finden werden. Die wertvolle prägnante Kürze im Ausdruck und Form wurde auch diesmal beibehalten.*

*Kuylacek, Österreichische Chemiker-Zeitung*

---

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF / DRESDEN UND LEIPZIG

---

---

---

## Die Histologie der tierischen Haut

vor und während der ledertechnischen Behandlung. Von Dr. A. Küntzel. Mit 27 Abbildungen (darunter 7 mehrfarbige). (1925.) Preis RM. 5.50.

INHALT: Aufgabe der Histologie. Ihre Grenze u. Entwicklungsmöglichkeiten Technik u. Methoden / I. Allgemeine Charakteristik der tierischen Gewebe u. ihr Vorkommen in der Haut / II. Die mikroskopische Anatomie der Haut. 1. Die Lederhaut. 2. Die Oberhaut, Haare u. Drüsen. 3. Blut- u. Lymphgefäße u. Nerven der Haut / III. Die Entwicklung der Haut / IV. Einwirkung der Gerbvorgänge auf die Haut. 1. Die Ablösung d. Epidermis durch den Äscherprozeß und die Haarlockerung. 2. Einwirkung des Äscherns auf die Zellen des Koriums. 3. Der Beizprozeß / V. Die Unterschiede zwischen einigen tierischen Häuten.

## Chemische Reaktionen in Gallerten

Von Dr. Raphael Ed. Liesegang. Zweite umgearbeitete Auflage. Groß-Oktav-Format, 90 Seiten stark. Mit 39 Abbildungen. (1924.) Preis RM. 3.50.

Besonders in der „Gerberei“ ist die Kenntnis des Einflusses der Gallerte auf den Ablauf der chemischen Reaktionen sehr wichtig. Auf alle diese Vorgänge geht Liesengangs Buch ein.

## Kolloide in der Technik

Von Dr. Raphael Ed. Liesegang. 160 Seiten stark. (Bd. IX der Wissenschaftlichen Forschungsberichte.) (1923.) Preis RM. 4.—, gebunden RM. 5.20.

Enthält unter anderem auch ein Kapitel über „Gerberei“ mit folgendem Inhalt: Kolloidchemie der Haut / Das Äschern / Entkalken, Schwellen, Pickeln / Beizen / Pflanzliche Gerbstoffe / Künstliche organische Gerbstoffe / Chromgerbung / Die Eisengerbung / Sämischergerberei / Bedeutung der Diffusion bei der Gerberei / Verschiedene Gerbetheorien.

## Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. Von Prof. Dr. Wo. Ostwald. Neunte und zehnte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. XII u. 325 Seiten stark, mit 43 Abbildungen und 7 Tafeln. (1927.) Preis kartoniert RM 12.—

„Ostwalds Welt“ ist das meistgelesene Buch über Kolloidchemie!

## Taschenbuch für Gerbereichemiker und Lederfabrikanten

Kurze Anleitung zu analytischen Arbeiten von H. R. Procter. Dritte vermehrte Auflage. Herausgegeben von Dr. G. Grasser. XVI und 284 Seiten. Preis RM. 4.—

## Kolloidchemie in der Gerberei

Von G. Sandór-Berlin. (Sammelreferat aus Koll.-Ztschr. 48 Heft 1 (1929). Preis RM. 2.50

INHALT: I. Chemie der Proteine / Kollagen und Glutin / II. Vorbereitungen der Haut: Quellungserscheinungen / Neutralsalzwirkung / III. Vegetabilische Gerbstoffe und Gerbung / Theorie der vegetabilischen Gerbung / IV. Chromgerbung / V. Andere mineralische Gerbungen / VI. Fettung und Zurichtung

Ende 1931 erscheint:

## Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation

mit einem Anhang **Sonstige Klebstoffe** unter Mitarbeit von Prof. Dr. H. Bechhold-Frankfurt a. M., Prof. Dr. O. Gerngroß-Berlin, Dr. E. Goebel-Siegen, Dr. R. E. Liesegang-Frankfurt a. M., Br. Prager-Berlin, Prof. Dr. E. Sauer-Stuttgart, Dr. E. Stadlinger-Berlin, Dr. Steffens-Bautzen, Dr. C. Stiepel-Berlin, Dr. L. Thiele-Gowanda U.S.A. herausgegeben von Prof. Dr. O. GERNGROSS und Dr. E. GOEBEL. Über 400 Seiten stark mit zahlreichen Abbildungen. Preis etwa RM. 25.—

INHALTSVERZEICHNIS (Hauptkapitel): Statistische und wirtschaftliche Übersicht über Leim und Gelatine, deren Roh- und Nebenprodukte — Chemie und physikalische Chemie der Proteine — Kollagen und Glutin (Theorie der Leimbildung) — Lederleim (Hautleim) — Chromleim und Leim aus gegerbten Abfällen — Knochenleim — Gelatine — Spezielle Trocknungsverfahren; besondere Formen von Leim und Gelatine: Bruch-, Flocken-, Pulver-, Perlen-Leim, Flakes — Anwendung von Leim und Gelatine — Photographische Gelatine, Herstellung, chemische und physikalische Eigenschaften, photochemische Prüfung, Lichtdruckverfahren usw. — Spezielle Reinigungsverfahren (Elektrosmose, Ultrafiltration) — Wasser und Abwasserreinigung — Gewinnung der Fette, Nebenprodukte, Düngemittel usw. — Prüfungsverfahren — Theorie des Klebvorgangs, Schlußwort. — Anhang: Sonstige Klebstoffe: Kasein, Blutalbumin, Fischleim, Pflanzenleime, Zelluloseester, Bakelite usw.

---

---

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF / DRESDEN UND LEIPZIG

---

---



# Sübskriptions-Einladung

In 2., vollständig umgearbeiteter Auflage beginnt zu erscheinen:

R. E. LIESEGANG

## Kolloidchemische Technologie

Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie und Technik

Unter Mitarbeit von 33 Fachgenossen herausgegeben von  
**Dr. Raph. Ed. Liesegang, Frankfurt a. M.**

Über 1000 Seiten stark, mit über 400 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Lex.-Format

Nach verhältnismäßig kurzer Zeit macht sich die Herausgabe einer neuen Auflage dieses

*grundlegenden, universellen Nachschlagewerkes*

notwendig, ein Beweis, welche gute Aufnahme in weitesten Kreisen der Industrie und Technik das Werk gefunden hat. Die neue Auflage ist von Grund auf mit größter Gewissenhaftigkeit durchgearbeitet. Eine ganze Anzahl **neuer Beiträge**, wie z. B. **Adsorptions-(Entfärbungs-)mittel, Putzmittel, Gips, Zuckerindustrie, Mehl und Brot, Schädlingsbekämpfungsmittel, Düngemittel, Plastizität und Plastizierung**, wurden hinzugenommen; ebenso sind viele Abbildungen durch neue ersetzt worden.

### *Fachleute der chemischen Industrie*

Betriebsleiter — Chemiker — Ingenieure — Techniker — Kaufleute, die in einer der aus dem Inhaltsverzeichnis ersichtlichen Industrie tätig sind, können dieses

*erprobte, grundlegende und vollständige Werk*

nicht entbehren, wenn sie mit den Fortschritten der Wissenschaft und Technik auf dem laufenden bleiben wollen.

Die einzelnen Beiträge sind vorwiegend von Fachleuten bearbeitet, die in ihren Betrieben nach kolloidchemischen Grundsätzen arbeiten und aus ihrer Erfahrung wissen, wie sich kolloidchemische Theorien in der Praxis auswirken.

**Erscheinungsweise:** Das Werk erscheint der bequemerer Anschaffung wegen zunächst wieder in **Lieferungen**. Mit etwa 13 Lieferungen ist das Werk abgeschlossen. Monatlich gelangen 1—2 Lieferungen zur Ausgabe.

**Preis:** Der Subskriptionspreis beträgt für jede Lieferung **RM. 5.—**. Dieser Preis erlischt nach Vorliegen der letzten Lieferung; eine Preiserhöhung bleibt vorbehalten.

**Das maßgebende Werk**  **für die Praxis**

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

# DIE VORZÜGE DER KOLLOIDCHEMISCHEN TECHNOLOGIE

---

Gleich wichtig für Techniker, sowie Lernende und Lehrende / ... *Es liegt hier ein im besten Sinne des Wortes modernes Werk vor, das nicht nur für den Techniker sondern für jeden wichtig ist, der die Anwendungen der Kolloidchemie auf technische Probleme lernen oder lehren will.*

(Kolloid-Zeitschrift)

Überblick über einzelne technische Sondergebiete / ... *Alle Teile des Werkes geben einen für die Interessenten geeigneten Überblick über die Technik und wissenschaftlichen Grundlagen der erörterten Sondergebiete. Das Buch kann daher allen, die Belehrung auf wenigstens einem dieser Sonderteile der Technik begehren, warm zum Studium empfohlen werden.*

(Kunststoffe)

Vorzügliche Darstellung der großen Leistungen und Möglichkeiten der Kolloidchemie / ... *Die großen Leistungen und Möglichkeiten der Kolloidchemie, sowie die dringenden Probleme der einzelnen Industrien sind vorzüglich in folgenden Abhandlungen dargestellt. ... Fesselnd wie ein Roman und sowohl in praktischer wie in theoretischer Hinsicht vollständig ist das Kapitel „Glas“ von R. E. Liesegang, sowie auch sein Abschnitt über „Photographie“. Wie Theorie in fast unmittelbare Beziehung zur Technik gebracht werden kann, zeigt E. Eichwalds Beitrag über „Schmiermittel“; ...*

(Zeitschrift für angewandte Chemie)

Empfehlenswert für den technischen Chemiker / ... *Das Werk füllt eine schmerzlich empfundene Lücke in dem Schrifttum in ausgezeichneter Weise aus. Die Darstellung erweist von neuem, welche große Bedeutung kolloidchemische Prozesse in der chemischen Technik besitzen. ... Die Liesegangsche Kolloidchemische Technologie kann allen, welche sich mit technischer Chemie beschäftigen, aufs angelegentlichste empfohlen werden.*

(Die Naturwissenschaften)

Das erste Werk zum Nutzen der Technik / ... *Es ist in deutscher Sprache das erste Werk, welches eine Technologie unter Berücksichtigung der Kolloidchemie bringt und daher in gewissem Sinne unentbehrlich. Die Wahl der Autoren seitens des bekannten Herausgebers war so glücklich, daß das Werk in vorzüglichster Weise der Absicht des Herausgebers entspricht: der Technik Nutzen zu bringen.*

(Österr. Chemiker-Zeitung)

Ein belehrendes und praktisches Werk für Chemiker und Techniker / ... *Nicht nur der Chemiker, sondern auch der Techniker der verschiedensten Berufszweige, der chemischen Großindustrie usw. wird hier nicht nur Belehrendes, sondern Praktisches für seinen Beruf in reichem Maße finden. ...*

(Allgem. österr. Chemiker- und Techniker-Zeitung)

Kolloidchemie von größter wirtschaftlicher Bedeutung / ... *Da die Chemie der Kolloide sich von immer größer werdender wirtschaftlicher Bedeutung erweist, ist das Erscheinen dieses mit großem Fleiß und Geschick zusammengestellten Handbuchs außerordentlich zu begrüßen.*

(Elektrotechnische Zeitschrift)

Die Darstellungen stammen von Männern der Praxis / Ein ausführliches Nachschlagewerk / ... *Es wird hier zum erstenmal versucht, das Anwendungsgebiet der Kolloidchemie in der Technik nach dem neuesten Stande eingehend zu beschreiben, und zwar stammen die Darstellungen vorwiegend von Männern der Praxis, die das Gebiet aus persönlicher praktischer Erfahrung zu schildern wissen. So ist ein ausführliches Nachschlagewerk entstanden, das über alle Fragen der kolloidchemischen Technik unterrichtet. ...*

(Gummi-Zeitung)

# DIE VORZÜGE DER KOLLOIDCHEMISCHEN TECHNOLOGIE

---

**Vollständige Zusammenfassung der technischen Kolloidchemie** / ... *Das Werk faßt alles das zusammen, was innerhalb der weiten Grenzen wissenschaftlicher und praktischer Betätigung auf dem Gebiete der technischen Kolloidchemie geleistet worden ist, und hilft dem Mangel ab, der durch das Fehlen eines ausführlichen und vollständigen Nachschlagewerkes über alle Fragen der Kolloide in der Technik bisher von allen Fachkreisen empfunden wurde. . . .* (Papierfabrikant)

**Lehr- und Handbuch, Ratgeber und Hilfe** / ... *So kann dieses Lehr- und Handbuch jedem, der mit kolloider Materie zu tun hat, als Ratgeber und Hilfe, aber vor allem auch als Problemsteller nur warm empfohlen werden.* (Wochenblatt für Papierfabrikation)

**30 Mitarbeiter vorwiegend technischer Betriebe** / ... *Zum ersten Male ist hier der verheißungsvolle Versuch gemacht, die Probleme der chemischen Technologie einer kolloidchemischen Betrachtungsweise zu unterziehen, ein Versuch, bei dem der Herausgeber durch 30 Fachgenossen unterstützt wurde. Unter den wohlbekanntesten Namen der Mitarbeiter finden sich viele, die durch ihre erfolgreiche Tätigkeit als Leiter technischer Betriebe bekannt geworden sind und so von vornherein die Gewähr bieten, daß man eine Technologie zu lesen bekommt, in der die Erfahrungen der Praxis weitgehend verwertet sind. . . .* (Tonindustrie-Zeitung)

**Grundlegendes Werk, klare und verständliche Darstellung** / ... *Das vorliegende Werk darf als grundlegend für die kolloidchemische Betrachtungsweise der chemisch-technischen Industrie bezeichnet werden und verdient daher größte Beachtung, um so mehr als die Darstellung überaus klar und verständlich ist. Dem gediegenen und hochwertigen Inhalt gab der Verleger einen würdigen Rahmen.* (Sprechsaal)

**Vollständige Übersicht der angewandten Kolloidchemie** / ... *Auf über 1000 Seiten mit mehr als 400 Abbildungen ist es gelungen, eine vollständige Übersicht der angewandten Kolloidchemie dem Leser zu vermitteln. . . . wie weit indessen kolloidchemische Probleme sich auswirken, mag man daraus ersehen, daß es kaum einen Industriezweig mehr gibt, der nicht zum Gegenstand einer besonderen Abhandlung gestaltet werden mußte. . . . Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Verlag mit der Herausgabe des Buches sich ein großes Verdienst erworben hat und daß wir dem Werke weitmöglichste Verbreitung wünschen möchten.* (Zement)

**Fülle von Anregungen für Industrie und Technik** / *Industrie und Technik haben aus der kolloidchemischen Forschung eine Fülle von Anregungen geschöpft und aus ihrer Nutzenanwendung reichen Lohn geerntet. . . . es sei aber betont, daß hier ein Sammelwerk geschaffen worden ist, das weit über die erwähnten Kreise hinaus die wohlverdiente Beachtung finden möge.* (Glückauf)

**Äußerst lehrreiches und anregendes Werk** / ... *Jedenfalls kann man sagen, daß mit dem Erscheinen der „Kolloidchemischen Technologie“ die kolloidchemische Literatur um ein äußerst lehrreiches und anregendes Werk bereichert worden ist, dessen Anschaffung nur wärmstens empfohlen werden kann. Wir möchten ihm eine große Anzahl von Auflagen wünschen, in denen, soweit es in der ersten Auflage nicht möglich war, der Stoff restlos ausgeschöpft und bisher noch nicht behandelte Gebiete eingefügt werden können.* (Farben-Zeitung)

**Ein treffliches Handbuch** / ... *Einem jeden, der sich über den derzeitigen Zustand der Kolloidchemie und über ihre Bedeutung für Wissenschaft und Technik unterrichten will, kann das treffliche Handbuch empfohlen werden.* (Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie)

# INHALTSVERZEICHNIS

## **Einleitung**

### **Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe** von Dr.-Ing., Dr. phil. Josef Reitschötter-Berlin-Steglitz

Einleitung — Allgemeine Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen — Spezielle Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe.

### **Adsorptions-(Entfärbungs-)mittel** (mit Ausnahme der Aktivkohle) von Dr.-Ing. Paul Mautner-Konstanz (Baden)

Allgemeines über Adsorptionsmittel — Herstellung der Adsorptionsmittel — Verwendung der Adsorptionsmittel — Die Bewertung der Adsorptionsmittel.

### **Aktive Kohle** von Prof. Dr. Werner Mecklenburg-Moskau

Herstellung — Anwendung — Prüfung.

### **Die Seifen** von Arthur Imhausen und Dr. Werner Prosch-Witten

Allgemeiner Teil — Spezieller Teil: 1. Hartseifen — 2. Schmierseifen — 3. Seifenpulver.

### **Putzmittel** von Dr. phil. Carl Lüdecke-Berlin-Steglitz

Allgemeines — Schuhwische — Schuhcremes und Bohnermassen — Poliertinten — Sonstige Putzmittel.

### **Schmiermittel** von Dr. Egon Eichwald-Amsterdam

Der Schmierfilm — Kapillareigenschaften der Schmierstoffe — Kolloide Schmierstoffe — Konsistente Fette.

### **Textilindustrie** von Dr. Rudolf Auerbach-Berlin

Die Fasern — Allgemeines — Wolle — Seide — Baumwolle — Die Kunstseiden — Die Farbstoffe — Färben — Anorganische Pigmentfarben und pflanzliche Fasern — Paranitranilinrot auf pflanzlichen Fasern — Anilinschwarz auf pflanzlichen Fasern — Naphthol AS auf pflanzlichen Fasern — Substantive Baumwollfärbung — Küpenfarbstoffe auf pflanzlichen Fasern — Thioindigo- und Schwefelfarbstoffe auf pflanzlichen Fasern — Saure und substantive Farben auf tierischen Fasern — Chromierungsfarbstoffe auf Wolle.

### **Kunstseide** von Dr. O. Faust-Rorschach/Schweiz

Allgemeines — Wissenschaftlicher Teil — Die Spinnlösung, der Spinnvorgang, Querschnittsbildung — Faserstruktur, Glanz, Festigkeit — Titer, Spinnpumpen, Festigkeits- und Dehnbarkeits-Untersuchung, Färbigkeit — Quellungsvermögen und Quellungsanalyse — Chemische Untersuchungen von Kunstseide — Kunstseide im ultravioletten Licht — Technischer Teil — Rohstoffe — Filtration — Spinnapparat — Spezieller Teil — Das Nitrozelluloseverfahren — Das Azetvzelluloseverfahren — Das Zelluloseätherverfahren — Das Kupferoxydammoniakverfahren — Das Viskoseverfahren — Literatur über Kunstseide.

### **Papier** von Prof. Dr. C. G. Schwalbe-Eberswalde

Die Herrichtung der Faserstoffe — Die Verarbeitung der Faserstoffe zu Papierfaserbrei — Die Papierblatt-Bildung — Papiersorten — Eigenschaften und Prüfung der Papiere.

### **Holz-Imprägnierung** von Dr. Albrecht v. Skopnik-Berlin

Emulsionen der Holzkonservierung — Teerölemulsionen und ihre Anwendung — Beschaffenheit des Imprägnieröls — Fabrikationsgang der Rüping-Spar-Imprägnierung.

### **Farbenbindemittel, Farbkörper und Anstrichstoffe** von Dr. Ernst Stern-Berlin

Ziele und Grenzen der kolloidchemischen Betrachtungsweise — Einige grundlegende Prinzipien — Kolloidchemische Untersuchungsmethoden in Anwendung auf Farbenbindemittel und Farben — Die wäßrigen reversiblen Bindemittel — Die wäßrig irreversiblen Bindemittel — Die nicht wäßrigen reversiblen Bindemittel — Die nicht wäßrigen irreversiblen Bindemittel — Die Kolloidchemie der Körperfarben (Pigmente) und der angeriebenen Farben.

### **Tinten** von Dr.-Ing. W. Leonhardi-Dresden

Geschichte und Gruppierung — Vergleiche der Schreibwirkungen auf Grund der verschiedenen chemischen Struktur.

### **Leim und Gelatine** von Prof. Dr. E. Sauer-Stuttgart

Chemisches — Kolloidchemische Eigenschaften des Glutins — Glutin bei Gegenwart von Elektrolyten — Fabrikation des Hautleims — Der Siedeprozess — Herstellung des Knochenleims nach dem Dämpfverfahren — Fabrikation der Gelatine — Prüfung von Leim und Gelatine.

### **Klebstoffe und Kitten** von Dr. phil. Otto Rammstedt-Chemnitz

Theorie des Klebens und der Klebstoffe — Die natürlichen Klebstoffe — Die künstlichen Klebstoffe — Pflanzenleime bzw. Kaltleime.

### **Gerberel** von Prof. Dr. Otto Gerngroß-Berlin

Einführung — Die Wasserwerkstatt — Die Gerbung — Vegetabilische Gerbung — Formaldehyd- und Chinongerbung — Mineralische Gerbungen — Allgemeines, Kieselsäure- und Eisengerbung — Die Chromgerbung und ihre Durchführung — Gesetzmäßigkeiten und Theorie der Chromgerbung — Das Fetten, Schmieren und Fettlickern, das Färben, Appretieren und Zurichten der Häute.

### **Plastizität und Plastizierung** von Josef Obrist-Brünn

Begriff und Charakteristik der Plastizität — Plastometrie — Ursachen der Plastizität — Verfestigung und Entfestigung — Plastizierung.

### **Plastische Massen** von Ing. Otto Manfred-Berlin

Allgemeines — Proteinoplaste — Plastische Massen aus Pflanzeneiweiß — Plastische Massen aus Eiweißstoffen animalischer Natur — Kasein — Kunsthorn — Mischen — Plastizieren — Härten bzw. Gerben — Kunstharze — Zellstoffmassen — Physikal. Methoden zur Wertbestimmung plastischer Massen.

### **Kautschuk** von Prof. Dr. E. A. Hauser-Frankfurt a. M.

Historisches — Die Herkunft des Kautschuks — Die Gewinnung des Kautschuks — Latex — Konstitution des Kautschuks — Verarbeitung des Latex zu Rohkautschuk — Vorbereitung des Rohkautschuks für

# INHALTSVERZEICHNIS

[Kautschuk von Prof. Dr. E. A. Hauser]

die Weiterverarbeitung — Zerstäubungsverfahren — Latexkonzentration — Das Mastizieren — Die Theorie der Mastikation — Die Vulkanisation — Weichgummiwaren — Patentgummiwaren — Schwammgummiherstellung — Bereifung — Tauch- und Streichwaren — Hartgummifabrikation — Die industrielle Verwendung von Latex und von Latexkonzentraten — Die Anwendung von Kautschuk in der Kabelindustrie.

**Elektrotechnische Isolierstoffe** von Dr. Hans Stäger-Baden (Schweiz)

Allgemeines — Elektrische Festigkeitslehre — Gasförmige Stoffe — Flüssige Stoffe — Feste Stoffe — Mineralöle — Faserstoffe — Feuchtigkeitsgehalt — Schellack — Kunstharze — Isolierlacke — Compounds Ausgußmassen — Kitten.

**Asphalte und Teere** von Dr. Albrecht v. Skopnik-Berlin

Einleitung und Allgemeine Eigenschaften — Verwendung in der Technik — Die Viskosität der bituminösen Baustoffe — Die Rolle des ver kitteten Gesteins — Dachpappen.

**Keramik** von Dr. H. Kohl-Vordamm

Allgemeine Keramik — Rohstoffe — Einteilung der Tonwaren — Die Aufbereitung der keramischen Massen und ihre Prüfung — Die Formgebung — Das Trocknen — Das Brennen — Glasuren — Farben — Spezielle Keramik — Ziegel und Baukeramiken — Feuerfeste Erzeugnisse — Töpfereierzeugnisse — Steingut — Steinzeug — Porzellan.

**Portlandzement** von Dr. G. Frenkel-Berlin

Kolloidchemie des Portlandzements — Die kolloidchemischen Eigenschaften — Fabrikationsgang — Chemie der Fabrikation, Korngröße — Chemie des Abbindens und Erhärtens — Haltbarkeit des Zements.

**Gips** von Dr.-Ing. Paul Heuschul-Prag.

**Glas** von Dr. Raph. Ed. Liesegang-Frankfurt a. M.

Der Glaszustand — Teilchengröße der Rohstoffe und in der Schmelze — Kühlung und Härtung — Entglasungen — Opal und Milchglas — Mattätzung und Politur — Zerbrechen und Zerschneiden von Glas — Das Färben der Gläser — Viskosität — Gase und Wasser im Glas.

**Wasser und Abwasser** von Dr. Sierp-Essen

Grundwasser — Oberflächenwasser — Allgemeine Eigenschaften des Wassers — Trink- und Brauchwasser — Mineralwasser — Chlorierung des Wassers — Entölung des Wassers — Enthärtung des Wassers — Entsäuerung — Enteisenung und Entmanganung — Abwasser — Bestimmung der Kolloide im Wasser — Reinigung der häuslichen Abwässer — Reinigung industrieller Abwässer.

**Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie** von Dr. Rudolf Koetschau-Hamburg

Allgemeine Grundlagen — Erdölemulsionen — Technische Emulsionszerstörung — Zerstörung von Rohölemulsionen — Zerstörung und Vermeidung von Mineralölemulsionen im Raffinationsprozeß.

**Elektroosmose** von Dr. Erwin Mayer-Berlin

Gesetze und Theorien — Nutzenanwendung — Elektrische Gasreinigung.

**Molkereiprodukte** von D. Sc. William Clayton-London

Kolloidnatur der Milch — Milchschaum — Rahm — Butter — Margarine — Käse.

**Zuckerindustrie** von Erich Gundermann-Gronau (Hann.)

Einleitung — Auslaugen der Schnitzel — Scheidung — Physikal. Vorgänge der Saturation — Oberflächenspannung — Filtration — SO<sub>2</sub>-Saturation des Dünnsaftes — Eindampfen des Saftes — Kristallkochen — Aktivkohlefiltration — Melasse.

**Mehl und Brot** von Dr. E. Berliner-Frankfurt a. M.

**Bierbrauerei und Kolloidchemie** von Fritz Emslander-Regensburg

Wissenschaftliches — Mälzerei — Sudhaus — Gärung — Haltbarkeit — Vollmundig- und Schaumhaltigkeit — Nährwert — Bier als Diagnostikum und Heilmittel.

**Pflanzenschutz** von Dr. A. Chwala-Wien

Gruppeneinteilung — Warum ist die kolloidchemische Betrachtungsweise für die Pflanzenschutzmittel und für den praktischen Pflanzenschutz von Bedeutung? — Besprechung der kolloidchemischen Beziehungen bei den einzelnen Gruppen (Allgemeines) — Arsenpräparate — Verbindungen des Bariums —, der Kieselfluorwasserstoffsäure —, des Kupfers —, des Quecksilbers — Schwefel — Cyanverbindungen — Nikotin-, Pyrethrum-, Mineralöl- und Teerpräparate — Schutzkolloide, Seifen, Netz- und Haftmittel — Chemische und Dispersoid-Analyse — Schwebefähigkeit — Dispersoidanalytische Filtration — Mikrographische Aufnahmen — Benetzungsfähigkeit — Haftfähigkeit — Stabilität — Schlußbemerkung.

**Düngemittel** von A. Retter, Dipl. Chemiker, Hamburg.

**Metallurgie** von Prof. Dr. F. Sauerwald-Breslau

Flüssige Metalle und Legierungen — Feste Metalle und Legierungen — Die Unterteilung in kompakten metallischen Körpern, die aus einem Kristallitenkonglomerat bestehen — Die plastische Verformung metallischer Körper — Die mit Änderung der Unterteilung verbundenen Wärmebehandlungen metallischer Körper.

**Flotation** von Dr. Erwin Mayer-Berlin

Allgemeines — Erzaubereitung — Wesen — Beschreibung — Geschichte — Theorie — Die Praxis und die Flotation — Wichtigste Verfahren — Apparate — Selektive Flotation — Flotation oxydischer Erze — Anwendung — Kohlenflotation.

**Photographie** von Dr. Raph. Ed. Liesegang

Die lichtempfindlichen Schichten — Das latente Bild — Entwicklung — Auskopier-Verfahren — Photographische Gerbverfahren.

**Schlußwort** von Dr. Raph. Ed. Liesegang. — Autoren- und Sachregister

Aus dem Beitrag: C. Lüdecke, Putzmittel

**Schuhcremes und  
Bohnermassen.**

Die nach Einführung besserer Ledersorten aufkommenden flüchtigen Wachslösungen bzw. Suspensionen in der Konsistenz der alten Schuhwische sind als kolloide Emulsionen anzusehen, in welchen der Wachskörper als disperse Phase und das Verdünnungsmittel als Dispersionsmittel anzusehen ist, das die in der Wärme gelösten Wachsstoffe nach dem Erkalten in Form feinverteilter Molekularaggregate in Suspension erhält. Ohne direkt kristalloide Lösungen zu sein, besitzen die festen Wachspasten doch ein gewisses Kristallisationsvermögen, so daß eine scharfe Grenze zwischen kolloiden und kristalloiden Lösungen und ihrem Übergang zu Suspensionen nicht zu ziehen ist. Die in der Schmelzhitze einheitliche Lösung der Wachskörper in dem organischen Verdünnungsmittel wird durch Ausfallen der Wachsteilchen beim Abkühlungs- und Erstarrungsprozeß zu einer Emulsion, die um so dichter und kolloid einheitlicher erscheint, je geringer der Verdünnungsmittelzusatz ist. Das Vorliegen einer Emulsion ist auch daran zu erkennen, daß durch äußere Wärmeeinwirkung oder durch Druck das vom Wachs absorbierte Dispersionsmittel wieder austritt wie das Wasser aus einem vollgesogenen Schwamm. Die Absorption des Verdünnungsmittels wird durch die infolge Druck erfolgte Verdichtung der Wachsteilchen und damit Verkleinerung der Gesamtoberfläche verringert. Derartige Pasten sind also mechanische Gemenge, obschon der Charakter des dispersen Systems durch die kristalloide bis kolloide Lösung einzelner Wachbestandteile gewahrt ist.

Kolloidchemisch betrachtet findet durch den beim Auftragen der Wachspaste einsetzenden Trocknungsprozeß nach Abdunsten des Dispersionsmittels eine reversible Sol- in Gelumwandlung statt.

Bei allen Schuhputzmitteln ist der Wachsegehalt das Charakteristische. Dieser dient bei der Verwendung nicht nur z. B. zum Glänzendmachen der Lederoberfläche, sondern soll diese auch wasserdicht machen und vor den zerstörenden Einflüssen der Atmosphären sowie vorzeitiger mechanischer äußerer Abnutzung schützen. Da die Wachse kolloiddispers gelöste Harzstoffe enthalten, so besitzen sie dadurch in sich schon eine gewisse Schutzkolloidwirkung.

Diese durch Zusammenschmelzen glanzgebender Wachse, wie insbesondere Carnaubawachs, Candelillawachs, Fibrewachs, Schellackwachs, Bienenwachs, Montanwachs, I. G.-Wachs mit den als Streckmittel anzusehenden Paraffinkohlenwasserstoffen (Ozokerit, Ceresin, Paraffin) und Verdünnung der Schmelze mit der rund  $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Terpentinöl oder seinen Ersatzmitteln nach Zusatz des die Färbung bewirkenden fettlöslichen Teerfarbstoffes hergestellte Paste ist kolloidchemisch als Organosol anzusehen, das sich bei weiterer Verdünnung zwecks Erzielung der ebenfalls handelsüblichen dickflüssigen Form in eine aus Wachskolloiden und grobdispersen Suspensoiden bestehende Emulsion verwandelt, wobei die Oberflächenspannung der beiden Phasen von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Den Schuhcremes sind die Bohnermassen und Wachsbeizen gleichzustellen, welche sich nur durch den geringen Gehalt an glanzgebenden Wachsen und demnach höheren Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen von den Schuhcremes unterscheiden.

Um ähnliche Produkte handelt es sich auch bei den festen Möbel- und Autopolituren sowie Schmierwachsen, bei welchen zur Erzielung eines höheren Glanzeffektes der Gehalt an glanzgebenden Wachsen überwiegt.

Kolloidchemisch interessanter sind die halbfesten und flüssigen Produkte

Aus dem Beitrag: Imhausen und Prosch, Seifen

### 3. Seifenpulver.

Die sich in neuerer Zeit so großer Beliebtheit erfreuenden Seifenpulver stellen im allgemeinen ein Gemisch von dem eigentlichen Seifenpulver mit Soda dar. Daneben finden sich häufig Zusätze von Sauerstoff abspaltenden Salzen, Wasser-

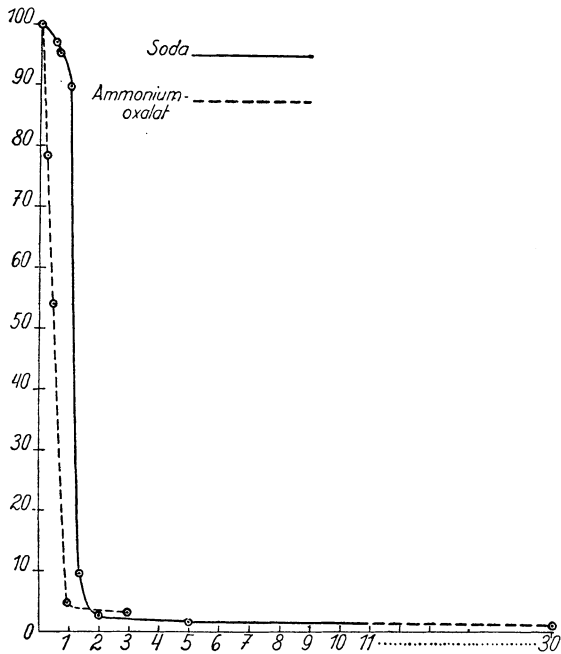


Abb. 11.

und zwar gemessen im Vielfachen der Menge, die dem im Wasser gelösten  $\text{CaCl}_2$  äquivalent ist. Die Ordinate zeigt die Menge der sich bildenden Kalkseife an, gemessen in Prozenten der Menge Kalkseife, die sich ohne Zusatz von Soda (resp. Oxalat) bildet. Daß selbstverständlich Stoffe resp. Stoffgemische existieren, die die Soda an Wirkung übertreffen, sei angedeutet. Ebenso sei hier an die früher erwähnten hydrotropen Verbindungen erinnert, da diese Stoffe befähigt sind, an sich unlösliche Körper an der Ausfällung zu hindern.

Die Korngröße des Pulvers ist ebenfalls von Wichtigkeit. Dieselbe soll möglichst klein sein, hat jedoch einen unteren Grenzwert, da sonst leicht ein Zusammenbacken der Teilchen beim Lösen eintritt. Über die Meßmethoden unterrichten die Bücher über Dispersoidanalyse<sup>1)</sup>. Zu weiteren kolloidchemischen Bemerkungen bieten die Pulver keinen Anlaß. Es sei lediglich noch erwähnt, daß durch die Zusätze von Soda, Wasserglas usw. das Verhalten der reinen Seife im Pulver in bezug auf Löslichkeit, Schaumvermögen, Wasserbindungsvermögen, weitgehend beeinflußt wird. Diese Zusätze wirken naturgemäß auf die verschiedenen Seifen anders. Des-

<sup>1)</sup> F. V. v. Hahn, Dispersoidanalyse. (Dresden 1928, Th. Steinkopff.)

glas usw. Die Soda unterstützt in mehrfacher Hinsicht die Wirkung des reinen Seifenpulvers. Neben der kolloidchemisch interessanten Vergrößerung der Oberflächenspannungsniedrigung von Seifenlösung gegen Öl, die gleichbedeutend ist mit einer großen Erhöhung des Emulgiervermögens, ist nicht die Ersparnis an Seife zu unterschätzen, die dadurch ermöglicht wird, daß die die Härte des Wassers bildenden Salze durch die Soda zum größten Teil unschädlich gemacht werden. Es ist des öfteren diskutiert, ob die Soda auch wirklich enthärtend wirkt. Es scheint u.E. hierüber bei Siedetemperatur kein Zweifel möglich. Nebenstehende Kurve, die mit Wasser von 18°, d. h. durch  $\text{CaCl}_2$  erhalten wurde, gibt ein gutes Resultat. Die Abszisse gibt die Menge Soda (resp. Oxalat) an,

Aus dem Beitrag: Mecklenburg, Aktive Kohle

## Die Anwendung der aktiven Kohlen.

**Allgemeines.** Die Anwendungsmöglichkeiten der aktiven Kohle lassen sich je nach dem Aggregatzustande des Mediums, in dem die Anwendung vorgenommen wird, in zwei Hauptgruppen einteilen, in die Anwendung auf Flüssigkeiten und die Anwendung auf Gase oder Dämpfe. Im ersten Falle handelt es sich praktisch fast ausschließlich um die Klärung und Entfärbung von Flüssigkeiten, im zweiten Falle um die Absorption von Gasen oder Dämpfen sowie um die katalytische Beeinflussung von Gasreaktionen. Demgemäß kann man die aktiven Kohlen selbst nach ihren Anwendungsgebieten in zwei Hauptgruppen einteilen, nämlich in

die Entfärbungs- oder E-Kohlen für Flüssigkeiten, zu denen auch die zu medizinischen Zwecken dienenden medizinischen oder M-Kohlen gehören, und

die Absorptions- oder A-Kohlen für Gase und Dämpfe, zu denen auch die in den Gasmasken verwendeten, die Gasmasken- oder G-Kohlen, zu rechnen sind.

Diese Einteilung erscheint darum besonders zweckmäßig, weil sie ihren Ausdruck auch schon im Aussehen der aktiven Kohlen findet: Die E-Kohlen sind feinpulverig, die A-Kohlen sind grobkörnig; der Durchmesser von E-Kohle-Teilchen wird nach Hundertsteln oder Tausendsteln eines Millimeters, der von A-Kohle-Teilchen nach ganzen Millimetern gemessen. Aktive Kohlen von mittlerer Größe spielen keine besondere Rolle.

Mit dem Herstellungsverfahren steht die Anwendung der aktiven Kohlen in keinem Zusammenhange: Nach dem Chlorzink- werden ebenso wie nach dem Wasserdampf-Verfahren sowohl E- als auch A-Kohlen hergestellt, und zwar ohne daß man behaupten könnte, daß sich das eine Herstellungsverfahren mehr für die eine, das andere mehr für die andere Gruppe von Kohlen eigne.

Was die Anwendung der Aktiv-Kohlen zur Lösung bestimmter Sonderfragen betrifft, mögen diese auf dem Gebiete der E- oder dem der A-Kohle liegen, so ist mit größter Bestimmtheit zu betonen, daß die verschiedenen aktiven Kohlen als Individuen gewertet werden müssen. Eine ausgezeichnete A-Kohle liefert, wenn man sie feinst pulvert, keineswegs immer eine gute E-Kohle, eine E-Kohle, die sich besser als alle anderen Kohlen zur Entfärbung von Zuckerlösungen eignet, braucht keineswegs etwa für die Entfärbung von Ölen von besonderem Werte zu sein, und eine A-Kohle, die hervorragende Dienste bei der Absorption von Benzol leistet, muß keineswegs auch für die Absorption von Ammoniakgas besonders brauchbar sein. Die Wirkung der aktiven Kohlen ist also individuell, die verschiedenen, im Handel befindlichen aktiven Kohlen unterscheiden sich in ihrer Wirkung nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ; die eine Kohle eignet sich mehr für die eine, die andere mehr für die andere Leistung.

**Die Anwendung der E-Kohlen.** **Anwendungsformen.** Die Anwendung der E-Kohlen wird in der Praxis in doppelter Weise durchgeführt, im Einrührverfahren und im Filtrationsverfahren. Beim Einrührverfahren wird eine abgewogene Menge der E-Kohle in die zu entfärbende Flüssigkeit eingetragen, mit ihr eine angemessene Zeit bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur durchgerührt und abfiltriert. Das Filtrat ist die geklärte und entfärbte Flüssigkeit. Beim Filtrationsverfahren wird die E-Kohle zunächst mit Wasser oder besser einem Teil