

P r a x i s   u n d   T h e o r i e

der

L e d e r - E r z e u g u n g .

---

---

---

Im gleichen Verlage erschien:

**Leitfaden**  
für  
**Gerbereichemische Untersuchungen.**

Von

**H. R. Procter, F. I. C., F. C. S.**

Professor für Lederindustrie am Yorkshire College in Leeds, Examiner für Lederindustrie an  
„The City and Guilds of London Technical Institute“ etc.

---

**Deutsche Ausgabe**

bearbeitet von

**Dr. Johannes Paessler,**

Vorstand der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg in Sachsen.

*Mit 30 in den Text gedruckten Figuren.*

In Leinw. geb. Preis M. 8,—.

---

Das vorliegende Werk entstammt der Feder eines der anerkanntesten Gerbereichemiker; es kann als verdienstliche That betrachtet werden, dass es nunmehr auch den deutschen Lederinteressenten zugänglich gemacht wird.

Seinem Inhalte nach besteht das Procter'sche Werk aus einer Anleitung zur korrekten Untersuchung und Beurtheilung aller in der Gerberei vorkommenden Materialien. Sehr korrekter Weise hat der Verfasser nur bescheidene Kenntnisse der chemischen Theorie und Experimentirkunst bei denen vorausgesetzt, welche sich dieses Werkes bedienen wollen. Er giebt daher zunächst eine kurze Schilderung der Methoden und Operationen, welche für das Prüfungslaboratorium einer Gerberei in Betracht kommen. Er bespricht dann die Reagentien dieses Laboratoriums und geht nun erst über zu den Materialien des Betriebes. Die Untersuchung des Wassers wird eingehend besprochen, es folgen die Substanzen, mit deren Hülfe die Häute einer chemischen Bearbeitung unterworfen werden. Dass hier eine kritische Sichtung der verschiedenen, bis jetzt zur Untersuchung von Gerbstoffen vorgeschlagenen Methoden den grössten Platz beansprucht, ist naturgemäss. Nach einer Besprechung der accessorischen Materialien, Seifen, Öle, Fette, Farbstoffe u. s. w. giebt Verfasser zum Schluss noch einen Ueberblick über die mikroskopische Struktur der Haut und endlich einen Abriss der Bakteriologie, so weit dieselbe für den Gerber in Betracht kommt.

Das angezeigte Werk kann als das beste seiner Art allen denen empfohlen werden, welche aus irgend einem Grunde sich mehr oder weniger in die Chemie der Lederbereitung vertiefen wollen.

---

---

Chemische Industrie, Februar 1901.

Praxis und Theorie  
der  
**Leder-Erzeugung.**

---

**Ein Leitfaden**  
für Lohe-, Weiss-, Sämisch- und Glaçé-Gerber

von

**Josef Jettmar,**

Ing. Chemiker, Fabrikdirektor u. corresp. Secretär des  
„Internat. Vereines der Lederindustrie-Chemiker“ für Oesterreich-Ungarn.

---

Mit 51 in den Text gedruckten Figuren.

---



**Berlin.**

Verlag von Julius Springer.

1901.

Alle Rechte, insbesondere das der  
Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.  
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1901

---

ISBN 978-3-642-50452-5 ISBN 978-3-642-50761-8 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-642-50761-8

Druck der Königl. Universitätsdruckerei von H. Stürtz in Würzburg.



## Vorwort.

---

Durch Jahrtausende ist die Gerberei ein empirisches Gewerbe gewesen. Erst als die grossen Kriege der ersten französischen Republik so kolossale Ledermengen erheischten, wie sie die Werkstätten der einheimischen Gerbermeister nicht zu liefern vermochten, war man genöthigt, zu Wissenschaften und Künsten Zuflucht zu nehmen, um die bisher so überaus lange Gerbedauer zu verkürzen. Dieser Schritt war thatsächlich mit Erfolg gekrönt, aber die grössten Männer der Wissenschaft waren ganz erstaunt, eine wichtige und hoch entwickelte Industrie zu sehen, welche von ihrer Forschung bisher fast gänzlich unbeachtet geblieben war. Aber auch nachdem das wissenschaftliche Interesse an der Herstellung von Leder geweckt war, sah man nur zu bald ein, dass die bisherigen Hilfsmittel nicht ausreichten, um die kolossalen Mengen von empirischem Wissen, welche in diesem uralten Gewerbe angehäuft waren, auf Grund der bekannten Lehren zu sichten. Vergeblich versuchten die grossen Chemiker BERZELIUS und DUMAS sogar nur eine richtige Definition des Leders zu geben. Dennoch bemühte sich eine Anzahl von wissenschaftlich hochgebildeten Forschern, in erster Reihe der bedeutende Chemiker SIEGMUND FR. HERBSTÄDT, Professor an der Berliner Universität, Licht in das bisherige Dunkel zu bringen.

Aber erst nachdem in der zweiten Hälfte des XIX. Jahrhunderts die Naturwissenschaften zu einer hohen Stufe der Entwicklung emporgestiegen waren, konnte man mit Erfolg an die Lösung der verschiedenen Aufgaben herantreten. In der Reihe der sich mit der Lederindustrie befassenden Forscher ist Prof. Dr. F. L. KNAPP, der Altmeister unserer wissenschaftlichen Fachleute, seinen Zeitgenossen weit vorgeeilt: seine Erfindungen auf diesem Gebiete wurden ja erst in letzter

Zeit von einem grossartigen Zweige der modernen Lederindustrie als grundlegend anerkannt.

Inzwischen ist das bisher handwerksmässig betriebene Gewerbe zu einer grossen Industrie angewachsen, welche die wissenschaftliche Mitarbeiterschaft immer mehr in Anspruch nimmt. Es kann daher nicht Wunder nehmen, wenn eine Anzahl von hervorragenden Forschern mit vollem Eifer sich bemüht, Licht in die noch unaufgeklärten Gebiete zu bringen. So konnten in der vorliegenden Schrift besonders die Arbeiten von WILHELM EITNER (Wien), FERD. JEAN (Paris), FRANZ KATHREINER (Worms), H. R. PROCTER (Leeds), CARL SÁDLOŇ (Nagy-Bossány) und JUL. VON SCHRÖDER (Tharandt), sowie von den der jüngeren Generation zugehörigen FR. ANDREASCH (Wien), E. ANDREIS (Turin), VALD. BÖGH (Kopenhagen), Dr. TH. KÖRNER (Freiberg), CHAS. LAMB (London), Dr. ED. NIHOUL (Lüttich), Dr. H. GORDON PARKER (London), Dr. JOH. PÄSSLER (Freiberg), FERDINAND SIMAND (Worms), BERTHOLD WEISS (Wien), J. T. WOOD (Nottingham) und vielen Anderen verwendet werden.

Thatsächlich sind auch in dem letzten Jahrzehnte die hauptsächlichsten Operationen, wenigstens theilweise, wissenschaftlich erforscht und begründet worden, so dass man den Versuch wagen konnte, diese Forschungen systematisch zusammengestellt wiederzugeben.

Als ich vor mehreren Jahren in Königgrätz den Gedanken fasste, in einigen Vorlesungen auf die Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung in der Gerberei aufmerksam zu machen, ist es mir glücklicherweise gelungen, die Aufmerksamkeit der Praktiker so zu fesseln, — obwohl sie meistentheils ihre Fachstudien in Freiberg oder Wien absolvirt hatten — dass sie einstimmig den Wunsch äusserten, die Vorträge möchten in einer Schrift gesammelt erscheinen. Nach zwei Jahren wurde auch wirklich die erste Hälfte von dem Königgrätzer Gewerbemuseum in böhmischer Sprache herausgegeben; ich habe mich jedoch entschlossen, die Vorträge ausführlicher bearbeitet auch weiteren Kreisen der Interessenten zugänglich zu machen.

Die vorliegende Schrift ist in erster Reihe für Männer der Praxis bestimmt. Sie werden in einer Sammlung wissenschaftlicher Forschungen, obwohl diese noch weit davon entfernt sind, abgeschlossen zu sein, sicherlich eine reiche Fundgrube von für die Praxis wichtigen Thatsachen vorfinden. Ich habe mir auch jede Mühe gegeben, immer an die praktischen Ergebnisse anzuknüpfen, und der Praktiker wird

in meinem Buche keinen Mangel an praktisch wichtigen Thatsachen und Anweisungen fühlen.

Die Männer der Wissenschaft werden in dieser Schrift keine neuen Forschungsergebnisse oder weitgehende Entdeckungen, sondern nur eine Zusammenstellung der bekannten Arbeiten sammt den nöthigen Litteraturnachweisen vorfinden, aber hoffentlich wird ihnen dies nicht ungelegen kommen.

Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass meine vorliegende Schrift ein wenig zur zielbewussten Arbeit in unserer hochwichtigen Industrie beiträgt; sollte dieses mir vorgesteckte Ziel wirklich erreicht werden, so ist die Herausgabe dieser Zeilen mehr als völlig begründet gewesen.

Zuletzt fühle ich die angenehme Verpflichtung, mehreren meiner Freunde und Kollegen für ihre Mithilfe auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen, unter anderen besonders dem Herrn Ph. Dr. ANDREW TURNBULL, vortragenden Assistenten an dem Yorkshire-College zu Leeds, welchem ich die meisten Abbildungen verschiedener Gerbepflanzen verdanke.

D.-Wagram b. Wien im Juni 1901.

Der Verfasser.

# Inhaltsverzeichnis.

## I. Abschnitt.

	Seite
<b>Die Thierhaut und ihre Eigenschaften . . . . .</b>	<b>1</b>
a) Der Gewebebau der thierischen Haut . . . . .	3
Die Zelle, ihr Aufbau und ihre Formen . . . . .	4
Der Zelleninhalt und die Zwischenzellensubstanz . . . . .	4
1. Die Oberhaut: Hornschichte und Schleimschichte . . . . .	5
2. Die Lederhaut; die Hautfasern, Narbe und Hautwärzchen . . . . .	9
3. Das Unterhaut-Bindegewebe . . . . .	12
Das Fett . . . . .	12
Das Haar . . . . .	13
Die Talg- und Schweißdrüsen . . . . .	16
Das Muskelgewebe und die elastischen Fasern . . . . .	17
Die Nerven und Blutgefäße . . . . .	18
b) Die chemische Zusammensetzung der Haut . . . . .	19
Das Keratin oder Hornstoff . . . . .	19
1. Die chemischen Bestandtheile der Oberhaut . . . . .	21
2. Die chemische Zusammensetzung der Lederhaut . . . . .	21
„Coriin“ und „Fibroin“ . . . . .	23
Glutin und leimgebendes Gewebe . . . . .	24
c) Physikalische Eigenschaften der Haut . . . . .	28
Die Quellungserscheinungen . . . . .	29
Die Wirkung des Formaldehydes . . . . .	32

## II. Abschnitt.

<b>Das Wesen der Gerbung. Die verschiedenen Gerbeverfahren und Ledersorten</b>	<b>33</b>
Der Zweck und das Wesen der Gerbung . . . . .	33
a) Die Loh- oder Rothgerberei . . . . .	40
b) Die Mineralgerberei . . . . .	43
1. Die Weissgerberei . . . . .	44
2. Die Chromgerbung . . . . .	50
c) Die Sämischerberei . . . . .	56
d) Die kombinierten Gerbungen . . . . .	58
1. Die Glacégerberei . . . . .	59
Das Eigelb . . . . .	61
Das Weizenmehl . . . . .	62

	Seite
2. Die Dongolagerbung . . . . .	64
Chemische Zusammensetzung verschiedener Ledersorten . . . . .	66

III. Abschnitt.

<b>Verschiedene Konservierungsmethoden der Rohhäute. — Das Wässern oder Weichen der Häute . . . . .</b>	<b>68</b>
a) Konserviren der Häute . . . . .	68
b) Das Weichen in blossem Wasser. . . . .	73
c) Das Wasser, seine Eigenschaften und Bedeutung in der Gerberei. . . . .	75
1. Die Härte des Wassers und ihre Bestimmung . . . . .	77
2. Die Mikroorganismen . . . . .	81
α) Spaltpilze oder Bakterien (Schyzomyceten) . . . . .	82
β) Schimmelpilze . . . . .	87
γ) Hefen- oder Sprosspilze (Saccharomyceten) . . . . .	92
d) Ausführung der Weiche . . . . .	94
e) Unterstützung der Weiche durch mechanische Hilfsmittel . . . . .	96
f) Anschärfungsmittel in der Weiche . . . . .	96

IV. Abschnitt.

<b>Das Vorbereiten der Häute zum Enthaaren . . . . .</b>	<b>101</b>
a) Das Schwitzen der Häute . . . . .	102
b) Das Kalken oder Aeschern . . . . .	106
c) Andere Enthaarungs- und Anschärfungsmittel . . . . .	118
1. Das Schwefelarsen . . . . .	119
Der Anschwödebrei . . . . .	121
2. Das Schwefelnatrium . . . . .	123
3. Schwefelcalcium und Calciumsulphydrat . . . . .	127
4. Aetzalkalien . . . . .	129
d) Das gegenseitige Verhältniss des Anschärfens der Weiche und der Aescher. . . . .	130

V. Abschnitt.

<b>Das Beizen der Blößen . . . . .</b>	<b>132</b>
a) Säure- und Zuckerbeizen . . . . .	136
Salzsäure . . . . .	136
Schwefelsäure . . . . .	137
Borsäure . . . . .	139
Essigsäure . . . . .	141
Milchsäure . . . . .	141
Kresotinsäure . . . . .	143
Kresolsulfosäure . . . . .	143
Zuckerhaltige Beizen . . . . .	144
b) Die Mistbeizen . . . . .	144
1. Vogelmist- und Hundekothbeize . . . . .	145
2. Künstliche Mistbeizen . . . . .	154
c) Kleien- und Strohbeizen . . . . .	157
d) Kombirirte Beizen . . . . .	165

## VI. Abschnitt.

	Seite
<b>Physiologie und Chemie der vegetabilischen Gerbstoffe; die verschiedenen Gerbmateri- alien</b> . . . . .	169
a) Der Gerbstoff in dem Pflanzenorganismus . . . . .	170
b) Die Chemie der Gerbstoffe . . . . .	172
1. Die verschiedenen Gerbstoffe . . . . .	178
2. Die Phlobaphene . . . . .	180
3. Eintheilung der vegetabilischen Gerbstoffe . . . . .	182
c) Die wichtigsten vegetabilischen Gerbmateri- alien . . . . .	184
1. Die Eichenrinde . . . . .	185
2. Die Fichtenrinde . . . . .	191
3. Eichenholzextrakt . . . . .	196
4. Kastanienholzextrakt . . . . .	197
5. Quebrachholz und die daraus hergestellten Extrakte . . . . .	198
6. Mimosarinden . . . . .	200
7. Verschiedene andere Gerberinden . . . . .	202
8. Der Sumach . . . . .	202
9. Valonea . . . . .	205
10. Die Knoppere . . . . .	206
11. Gallen oder Galläpfel . . . . .	206
12. Catechu und Gambier . . . . .	207
13. Die Myrobalanen . . . . .	210
14. Divi-Divi . . . . .	211
15. Algarobilla . . . . .	212
16. Canaigre . . . . .	214

## VII. Abschnitt.

<b>Beurtheilung und Werthschätzung der verschiedenen Gerbmittel. — Die Gerbebrühen</b> . . . . .	216
a) Empirische und wissenschaftliche Bewerthung der vege- tabilischen Gerbmittel . . . . .	216
1. Die richtige Bemusterung des Gerbmateri- als . . . . .	216
2. Bestimmung des Gerbstoffgehaltes . . . . .	223
b) Einfluss der verschiedenen Gerbmittel auf die Eigen- schaften des erzeugten Leders . . . . .	228
c) Vergleichung der Gerbmittel-Preise . . . . .	229
d) Uebersichtstabelle der verschiedenen vegetabilischen Gerbmittel . . . . .	231
e) Die älteren Gerbmethoden . . . . .	230
f) Die modernen Gerbverfahren . . . . .	232
g) Süsse und saure Gerbebrühen . . . . .	234
h) Die richtige Nachfolge verschiedener Gerbmittel . . . . .	240
i) Herstellung von Unterledern . . . . .	241
j) Herstellung von Oberledern . . . . .	244
k) Die Processe, welche sich bei dem Ausgerben mit vege- tabilischen Gerbmitteln abspielen . . . . .	245
l) Die Verwendung starker Gerbebrühen . . . . .	246
m) Verschiedene Schnellgerbverfahren und die Fassger- bung . . . . .	249
n) Weitere Zurichtarbeiten des ausgererbten Leders . . . . .	253

VIII. Abschnitt.

	Seite
<b>Das Einfetten der Leder</b> . . . . .	254
a) Der Zweck des Einfettens von Ledern und die hierzu verwendeten Fettstoffe . . . . .	254
b) Die chemischen Bestandtheile verschiedener Fettstoffe	257
c) Die Eigenschaften der zur Lederschmiere verwendeten Fettstoffe . . . . .	262
1. Der Talg . . . . .	262
Der Fettausschlag . . . . .	264
2. Die Thrane . . . . .	265
Das Ausharzen der Thrane . . . . .	269
3. Dégras . . . . .	270
4. Die Seifen . . . . .	277
5. Die übrigen thierischen Fettstoffe . . . . .	279
Das Wollfett . . . . .	279
Das Knochenöl . . . . .	280
Das Bienenwachs und das Eigelb . . . . .	281
6. Pflanzenfette und Oele . . . . .	281
Das Olivenöl . . . . .	281
Das Leinöl . . . . .	282
Das Ricinusöl und das Türkischrothöl . . . . .	282
Harzöle und das Kolophonium . . . . .	283
Das Palmöl . . . . .	284
Das Wachs . . . . .	284
7. Mineralische Fette und Oele . . . . .	285
Das Vaseline . . . . .	285
Das Paraffin . . . . .	286
8. Verschiedene andere Fettstoffe . . . . .	286
d) Die verschiedenen Verfahren des Einfettens . . . . .	286
1. Das Einbrennen der Lederschmiere . . . . .	288
2. Die heisse Fettwalke . . . . .	289
3. Das Einfetten weicher Ledersorten . . . . .	289
4. Die Tafel- und Fassschmiere . . . . .	291
5. Die Fettbrühe (Fat-liquor) . . . . .	292

IX. Abschnitt.

<b>Das Buntfärben, Bleichen und Schwärzen des Leders</b> . . . . .	295
a) Begriff der Lederfärberei . . . . .	295
b) Eigenschaften und Eintheilung der Lederfarbstoffe . . . . .	296
1. Theer- oder Anilinfarbstoffe . . . . .	300
α) Substantive Baumwollfarbstoffe . . . . .	301
β) Basische Farbstoffe . . . . .	301
γ) Säureziehende Farbstoffe . . . . .	303
δ) Eosine und Rhodamine . . . . .	305
2. Natürliche Beizenfarbstoffe . . . . .	308
Das Blauholz . . . . .	308
Lösliche Rothhölzer . . . . .	310
Das Gelbholz . . . . .	310
Das Fisetholz . . . . .	310
c) Die verschiedenen Färbeverfahren . . . . .	311

	Seite
1. Das Tauchverfahren . . . . .	311
2. Das Bürstverfahren . . . . .	313
3. Ausfärben vermittelt Maschinen . . . . .	314
d) Vorbereitung des lohgaren Leders zum Ausfärben . . . . .	316
e) Aufhellen und Bleichen der verschiedenen Ledersorten . . . . .	318
1. Das Aufhellen und Weisstünchen des lohgaren Leders . . . . .	318
2. Bleichen des sämisch- und glaçégaren Leders . . . . .	322
f) Schwarzfärben des Leders . . . . .	329
1. Die Eisenschwärzen . . . . .	330
2. Das Schwärzen des gefetteten Leders . . . . .	333
3. Schwarze Anilinfarbstoffe . . . . .	334
4. Dicke oder gebrochene Schwärzen . . . . .	334

## X. Abschnitt.

<b>Empirische und wissenschaftliche Beurtheilung des Leders. — Calculation bei der Ledererzeugung . . . . .</b>	<b>335</b>
a) Physikalische Prüfung des Leders . . . . .	337
1. Beurtheilung des Lederschnittes . . . . .	337
2. Bestimmung des specifischen Gewichtes . . . . .	339
3. Prüfung der Bruchfestigkeit . . . . .	343
b) Chemische Untersuchung des lohgaren Leders . . . . .	346
1. Bestimmung des Wassergehaltes . . . . .	346
2. Der Aschengehalt des Leders . . . . .	347
3. Künstliche Beschwerung des Leders . . . . .	347
4. Kalk- und Schwefelsäuregehalt des Leders . . . . .	348
5. Der Fettgehalt des Leders . . . . .	349
6. Bestimmung des Auswasch- und Auslaugeverlustes . . . . .	350
7. Beschwerung des Leders mit Stärke- und Rübenzucker . . . . .	353
8. Stickstoffgehalt der Hautsubstanz und seine Bedeutung für das Lederrendement . . . . .	355
c) Die Calculation der Ledererzeugung . . . . .	362
1. Das Blössengewicht als Grundlage der Rendementsberechnungen . . . . .	364
2. Der Durchgerbungsgrad und die Durchgerbungszahl . . . . .	370
3. Die Rendementzahl und deren Bedeutung . . . . .	374
4. Ausnützung der Gerbmaterialeien bei der Lohgerberei . . . . .	377
5. Faktoren, welche auf das Lederrendement einwirken . . . . .	381
Alphabetisches Sachregister . . . . .	386

## Druckfehler.

- S. 77, 3. Zeile von oben, lies: „Sie zerfällt in vorübergehende (temporäre)“  
 S. 127, 15. Zeile von unten, lies: **Calciumsulfhydrat** statt **Schwefelsulfhydrat**.  
 S. 256, 5. Zeile von unten, lies: **Mineralfette** statt **Mineralsalze**.  
 S. 257, 17. Zeile von unten, lies: **Thierfette** statt **Theerfette**.



## I. Abschnitt.

# Die Thierhaut und ihre Eigenschaften.

---

Das Leder ist die eigens zubereitete, gegerbte Thierhaut; es stellt eine sehr dauerhafte, schwer verwesliche, mehr oder weniger wasserdichte, zugleich weiche und geschmeidige Substanz dar, welche schon von altersher zur Anfertigung der Kleider, besonders der Beschuhung, zum Schutze der Wohnungen, Ausfüttern der Kähne u. a. m. verwendet wurde. Das Leder wird aus der thierischen Haut durch Gerben hergestellt. Die Thierhaut ist im frischen Zustande nämlich stark wasserhaltig und infolge ihres Gehaltes an leimgebenden Stoffen sehr zur Fäulniss geneigt. Nun versteht man unter Ausgerbung die Gesammtheit derjenigen Prozesse, durch welche die thierische Haut derart verändert wird, dass sie mit der Beibehaltung ihrer wesentlichsten Eigenschaften eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einflüsse aufweist.

Wird die Haut einfach ausgetrocknet, so beseitigt man zwar eine der Grundbedingungen der Fäulniss, nämlich das Wasser, und die Haut lässt sich dann im Trocknen jahrelang aufbewahren, aber dies genügt zu ihrer Verwendung als Leder nicht; das fertige Leder soll nicht nur haltbar, sondern auch geschmeidig und biegsam sein. Aber gerade durch das Trocknen verliert die Haut diese schätzenswerthen Eigenschaften, sie wird hart und brüchig und so für die meisten Zwecke nicht verwendbar. Darum behandelt man die zweckmässig vorbereiteten Häute mit verschiedenen Gerbmitteln, um sie in richtiges Leder zu überführen.

Zu Leder werden Häute fast sämtlicher Säugethiere verarbeitet, diejenigen der Zahnlosen ausgenommen. Hinsichtlich der Bedeutung der Rohwaare kann etwa die nachfolgende Reihenfolge aufgestellt werden:

- Familie der Hohlhörner: Ochs, Kuh, Schaf, Ziege,
- „ „ Einhufer: Pferd, Esel,
- „ „ Robben: gemeiner Seehund, Walross,
- „ „ Vielhufer: Schwein, Elephant, Nilpferd, Nashorn,
- „ „ Raubthiere: Katze, Hund, Wolf.

Von den Familien der Beutelhier (das Känguruh ausgenommen, dessen Fell in Amerika jetzt in grossen Mengen zu Leder verarbeitet wird), Insektenfresser, Nagethiere und Handflügler werden die Felle eher zu Pelzwaaren verwendet. Dagegen werden in der letzten Zeit auch die Häute einiger Kriechthiere, Fische und Vögel in ziemlich grossen Mengen zu Leder verarbeitet.

Die Haut sämmtlicher dieser Thiere zeigt trotz ihres mannigfaltigen Ursprunges hinsichtlich ihrer Funktionen und histologischen Aufbaues ganz ähnliche Eigenschaften. Dabei überzieht sie die ganze Körperoberfläche als eine zusammenhängende Hülle und ist nur an den Körperöffnungen durchbrochen, wo sie in die Schleimhaut übergeht, welche für den Gerber von keiner Bedeutung ist. Bei den Säugethieren und Vögeln ist aber die Haut nicht nur zum blossen Einhüllen des Thierkörpers bestimmt, sondern dient ausserdem als wichtiges Sekretions- und Gefühlsorgan.

Die frische Haut zeigt eine hellröthliche gelbstichige Farbe, vom gefallenem Thiere ist sie von dem in derselben geronnenen Blute schiefergrau. Bei Säugethieren ist die Haut mit Haaren, bei Vögeln mit Federn, bei Fischen mit Schuppen bedeckt, welche dem Thiere das eigenartige Aeusserer verleihen.

Die Dicke der Haut ist äusserst verschieden und misst von einigen Millimetern bis zu drei Centimetern, sie wechselt mit der Thiergattung, dem Alter, Geschlechte, Zustand der Mästung, Schlag und Zähmung des Thieres, mit der Stelle, welcher die Haut entnommen wurde u. a. m. Besonders auch die Zähmung und das Geschlecht, resp. die Unfruchtbarkeit, üben beziehentlich der Dicke und ihrer Gleichmässigkeit in der ganzen Haut betrachtet, der sog. Stellung der Haut, grosse Wirkung aus. Durch die Zähmung wird die Haut dünner und von feinerer Struktur. Die Büffelhaut z. B. ist viel grösser als die Ochsenhaut, und bezüglich der Stellung und der Dicke viel ungleichmässiger. Hinsichtlich des Alters und der Mästung werden Milchhäute und Strohfräser unterschieden; jene (wie Kalbfelle, Lammfelle, Zickelfelle) sind dünner und von feinerer Struktur, die letzteren (Rindshäute, Schaffelle, Ziegenfelle) dicker und von viel festerer Struktur. Die genaue Kenntnis aller dieser Verhältnisse ist für den Gerber von grosser Wichtigkeit.

Auch die Oberfläche der Haut ist recht verschieden, sie ist entweder glatt oder mehr oder weniger gefaltet, runzelig und gefurcht, mit grösseren oder kleineren Grübchen oder Wärzchen versehen. Dabei ist die Haut auch auf verschiedenen Stellen mehr oder weniger zügig und elastisch und lässt sich auch in verschiedenem Grade verschieben.

Als äussere Hülle soll die Haut zunächst die darunter liegenden Körpertheile vor Verletzungen schützen, wobei sie von den verschiedenen Auswüchsen und Anhängseln unterstützt wird, welche sich daraus ent-

wickeln. Unter diesen Auswüchsen ist der wichtigste das Haar, mit welchem die Haut bedeckt ist. Aber an manchen Stellen entwickeln sich viel grössere Auswüchse, wie Klauen, Hufe, Krallen, Hörner u. d., welche dem Thiere als Angriffs- und Vertheidigungswaffe dienen. Diese Auswüchse erscheinen nach ihrer Entwicklung als Bestandtheile der Haut, aus welcher sie entstanden sind und dabei ihrem Zwecke angemessene Veränderungen erfahren haben.

Die Haut ist auch Sitz des Tastorganes; durch unmittelbare Berührung der Haut mit dem betreffenden Körper kann die Kenntniss einiger Eigenschaften desselben den Sinnesorganen beigebracht werden, so z. B. ob er kalt oder warm, weich oder hart, glatt oder rau, trocken oder feucht ist u. d. Diese Tastempfindungen werden durch besondere Gefühlsnerven, welche in der Haut verlaufen, vermittelt.

### a) Der Gewebebau der thierischen Haut.

Wenn man eine Haut durchschneidet, so erkennt man schon bei geringer Vergrösserung zwei von einander verschiedene Schichten, nämlich die Oberhaut und die Lederhaut, welche an der Fleisch- oder Aasseite in das sog. Unterhautbindegewebe unmerklich übergeht. Diese Anordnung ist überall die gleiche; die gegenseitige Dicke jedoch wechselt in grossen Grenzen ab, ebenso wie die Dicke der ganzen Haut selbst.

Oberhaut
Lederhaut
Unterhaut-Bindegewebe

Wie jedes Organ ist auch die Haut aus *Zellen* zusammengesetzt, welche hier aber mannigfaltige Abänderungen ihrer ursprünglichen Form erlitten haben. Das Wort „Zelle“ kommt von dem lateinischen „Cella“, welches Kämmerchen bedeutet. Schon den ersten Forschern, welche die Pflanzen mikroskopisch untersuchten, wie HOOKE, MALPIGHI und GREW (im letzten Drittel des XVII. Jahrhunderts), war die Thatsache bekannt, dass alle Theile einer Pflanze durch zarte Wände in winzige Kammern getheilt sind und dass diese Kammern einen flüssigen Inhalt besitzen. Daneben unterschied man aber noch Fasern und Gefässe, bis SCHLEIDEN im Anfang der dreissiger Jahre des XIX. Jahrhunderts konstatarirte, dass die Fasern nur eigenartig gestaltete Zellen und die Gefässe aus einer Zellenreihe durch Auflösung der Querwände entstandene Röhren seien. Kurz nach SCHLEIDEN's grosser Entdeckung wurde von SCHWANN nachgewiesen, dass auch der Körper der höheren Thiere aus lauter Zellen besteht. Im Anfang legte man auf die abschliessenden Wände das Hauptgewicht, aber durch MAX SCHULTZE wurde (1861) erkannt, dass die Wände Nebensache sind, welche häufig fehlen, dagegen der aus einer zähflüssigen,

mit Körnchen durchsetzten Masse bestehende Inhalt die Hauptsache an der Zelle sei<sup>1)</sup>.

Die Zelle besteht (Fig. 1) aus der *Zellhaut* *a*, auch *Zellwand* oder *Zellmembran* genannt, und dem *Zellinhalte*, dem sog. *Protoplasma*.

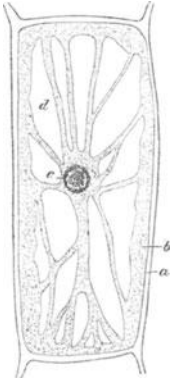


Fig. 1.

Zelle eines Kürbis-  
haares.

*a* Zellhaut, *b* Protoplasma,  
*c* Zellkern, *d* mit Zellsaft ge-  
füllte Hohlräume, sog. Vakuolen. (Aus Dr. A. HANSEN'S  
„Pflanzenphysiologie“.)

Dieses stellt ein emulsionsartiges Gemisch verschiedener, bisher nur theilweise bekannter Eiweissstoffe und wohl auch noch anderer Körper dar und muss als der eigentliche Träger jeder Lebensthätigkeit der Zelle angesehen werden. Die Funktionen des Protoplasmas sind sehr complicirt, ebenso wie die chemischen Umsetzungen, welche darin vorkommen, aber für uns sind sie von weniger Belang. Ein ebenfalls protoplasmatisches Gebilde, welches in fast sämtlichen lebendigen Zellen vorkommt, ist der *Zellkern* *c*, welcher nach dem Tode des Thieres oder bloss der Zelle verschwindet. Auch die Lagerung und Form des Zellkernes ist eine verschiedenartige, am häufigsten liegt er ungefähr in der Mitte der Zelle und zeigt eine kugelige oder ovale Gestalt. Jedenfalls hat der Zellkern für die Neubildung der Zellen eine wichtige Bedeutung, die aber bisher nicht genau festgestellt werden konnte.

In fast allen Zellen kommen innerhalb des Protoplasmas Hohlräume *d*, sog. *Vakuolen*, vor, die mit einer klaren Flüssigkeit, dem *Zellsaft*, ausgefüllt sind. Diese Vakuolen werden häufig durch *Plasmastreifen* oder *Fäden* durchsetzt. In dem Protoplasma finden sich auch verschiedene geformte Stoffe vor, wie *Stärkebildner* und *Farbstoffkörper*, unter denen die *Chlorophyllkörner* der Pflanzen für deren Ernährung sehr wichtig sind.

Die Zellhaut ist für eine lebendige Zelle nicht unbedingt nothwendig und hat nur eine mechanische Bedeutung; wo diese letztere entbehrt werden kann, wird in der Regel auch die Bildung einer *Haut* unterbleiben, und dann stellt das ganze vegetative Organ eine gleichartige, schleimige Masse dar. Die Zellhaut enthält zwar keine sichtbaren Oeffnungen, aber sie ist dennoch durch Gase und Flüssigkeiten durchdringbar; dagegen besitzt sie die Eigenschaft, gewisse diosmotisch wirksame Körper nicht durchzulassen.

Neuere Forschungen haben erwiesen, dass das Protoplasma nicht aus einer einzigen Substanz besteht, wie man früher angenommen hatte, sondern aus verschiedenen Stoffen, die nicht nur morphologisch, sondern

<sup>1)</sup> Dr. CARL MEZ, „Das Mikroskop und seine Anwendung“ (Berlin, Jul. Springer, 1899), 97.

auch physiologisch eine gewisse Selbständigkeit besitzen. Aber daraus folgt, dass die Zelle nicht der Elementar-Organismus sei, den man meistens, trotz der Ueberzeugung von ihrem complicirten Baue, in ihr sieht; als solchen müssen vielmehr die in ihr erkennbaren Körnchen angesehen werden<sup>1)</sup>. Aber auch diese Körnchen (auch Bioplasten genannt) welche den Bakterien der freien Natur zu entsprechen scheinen, sind schon einseitig differencirte Organismen, und man muss als die wahren Lebens-Einheiten die Moleküle selbst erklären. Die Moleküle stellen also die erste Stufe der Lebens-Einheiten vor, die Körnchen die zweite, und die Zelle, als Symbiose gleicher und verschiedener Substanzen, die dritte<sup>2)</sup>.

Die jungen Zellen sind ursprünglich kugelförmig, aber es bilden sich je nach den zu erfüllenden Funktionen bestimmte Zellgewebe, die sog. Organe, die durch eigene Zellformen charakterisirt sind, und es hängt eben von der Funktion der Zelle ab, ob der Inhalt der Zelle oder die Zellhaut die wichtigere Rolle zu spielen hat. Bei dem in ernährungsphysiologischer Hinsicht thätigen Gewebe muss das Protoplasma von grösserer Bedeutung sein, bei denjenigen Geweben dagegen, welche mehr mechanisch zu wirken haben, z. B. die Festigkeit bedingen, wird der Membran die wichtigere Aufgabe zufallen; in solchen Fällen kann nach Fertigstellung der Zellhaut das Protoplasma im Innern absterben oder auch ganz verschwinden und durch Luft ersetzt werden. Dabei verändert sich auch die Form der Zellen, besonders sind die in die Länge gezogenen, sog. Faserzellen, hervorzuheben, doch kommen auch becherförmige Zellen, Flimmerzellen, Plattenzellen, Haarzellen, Palissadenzellen, Steinzellen, Gekrösezellen u. a. m. vor.

Durch Wachsthum der bereits vorhandenen Zellen und Vermehrung derselben durch Zweitheilung entstehen Gewebe, welche zu einzelnen Organen anwachsen, denen bestimmte Funktionen angewiesen sind. Bei sämtlichen Geweben füllt die Zwischenräume zwischen den einzelnen Zellen eine besondere Zwischenzellensubstanz, auch Inter-cellularsubstanz genannt, völlig aus, obwohl in den Pflanzengeweben auch luftführende Zwischenzellenräume bestehen. Diese Substanz ist für die Gerbung von grosser Bedeutung und werden wir uns damit später noch zu befassen haben.

1. **Die Oberhaut** oder Epidermis (Fig. 2) *O* bedeckt als äusserste Hülle die gesammte Oberfläche des Körpers; sie ist hinsichtlich ihrer Mächtigkeit sehr verschieden und zwar nicht nur bei verschiedenen Thierarten, sondern auch an verschiedenen Körperstellen desselben Thieres.

<sup>1)</sup> SCHLATER, „Der gegenwärtige Stand der Zellenlehre“, im „Biologischen Centralblatt“ (Leipzig, A. Georgi) 1899, **19**, Nr. 20—24.

<sup>2)</sup> Diese Körnchen dürfen nicht mit den Zellkernen verwechselt werden; es sind dies Körnchen, welche in dem gesammten Protoplasma zerstreut liegen.

Je dichter das Haar desto dünner die Oberhaut, an haarlosen Stellen ist sie am dicksten; auf den Lippen und Fusssohlen (bei dem Menschen auf der Fusssohle und der Handfläche) erreicht die Dicke bis einige Millimeter. Durch den Druck und durch Reizmittel nimmt sie an Dicke bedeutend zu, auf dem Rücken z. B. ist sie bedeutend stärker als in den Weichen. Auf der äusseren Fläche bildet die Oberhaut nicht selten Falten und Runzeln, häufig ist sie durch grössere oder feinere Furchen netzartig durchgetreten, wodurch sie das bekannte netzartige oder facettirte Aussehen erhält. An zahllosen Stellen umfasst sie ohne jede Unterbrechung feine Oeffnungen, welche schon dem freien Auge ersichtlich sind.

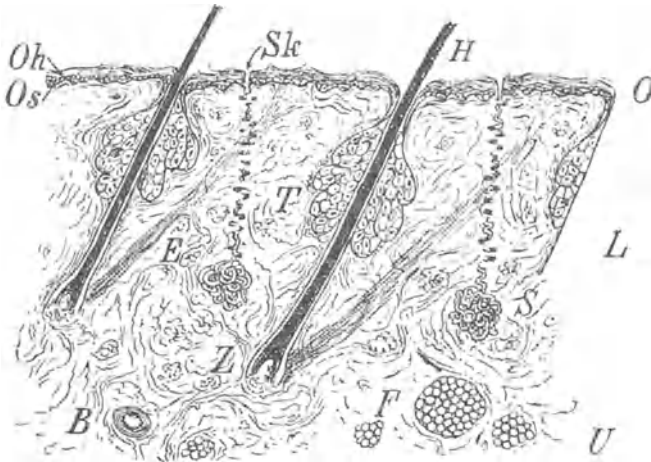


Fig. 2.

Mikroskopische Ansicht des Hautdurchschnittes.

O Oberhaut, L Lederhaut, U Unterhaut-Bindegewebe, Oh Hornschichte, Os Schleimschichte, B Blutgefässe, E Erector pili, F Fetzellen, S Schweissdrüsen, Sk Schweisspore, T Talgdrüsen, Z Haarzwibel.

Durch das Mikroskop können darin wieder zweierlei Schichten unterschieden werden und zwar die äussere trockene Hornhaut und die untere saftreiche Schleimschichte.

Die *Hornschichte* Oh besteht aus vertrockneten, plattgedrückten, dünnen und hornartigen Zellen aus einer festen, glashellen Substanz, welche vollständig abgestorben sind, daher keinen Kern enthalten, und sich fortwährend von der Oberfläche abschilfern. Man erkennt diese Schüppchen als Zellen wieder, wenn man sie durch verdünntes (10<sup>0</sup>/oiges) Aetzkali aufquellen lässt<sup>1)</sup>. In den tiefer gelegenen Hornzellen können

<sup>1)</sup> Man erhält diese Zellen leicht, wenn man mit der senkrecht gestellten Messerklinge über die Haut des Handrückens kratzt; der feine Staub, der auf der Klinge bleibt, sind gerade die Partikelchen der Hornschichte.

manchmal noch Zellkerne unterschieden werden, welche aber mit dem übrigen Zellinhalte rasch austrocknen, wodurch die ganze Schichte ein hornartiges Aussehen erhält. Die obersten hornigen Zellen trocknen infolge der mechanischen und atmosphärischen Einflüsse aus und schilfern sich entweder selbst ab oder werden abgerieben; es sind dies die sog. Schorfflocken oder Schuppen (Fig. 3). Aus der tieferen Schleimschichte werden die hornigen Zellen fortwährend erneuert. Die zu unterst liegenden Zellen der Hornschichte hängen noch zusammen und bilden manchmal einen schmalen, lichten Streifen, das sog. *stratum lucidum*, durch welchen dann die Hornschichte von der Schleimschichte abgeschieden ist. Nach unten sind die Zellen der Hornschichte mehr rund und zeigen noch die langsam verschwindenden Zellkerne *b*; sie werden durch die nachwachsenden Zellen nach der Oberfläche geschoben, und je mehr sie sich derselben nähern, desto trockener und platter sind sie. Die Hornschichte ist ein schlechter Wärme- und Elektrizitätsleiter, vermindert das Verdampfen von Flüssigkeiten und die Absorption von Gasen, sie leistet sowohl gegen die chemische Einwirkung vieler Substanzen, als auch gegen mechanische Eingriffe kräftigen Widerstand; nur Aetzalkalien und konzentrierte Säuren vermögen den Zusammenhang der Zellen aufzulösen.

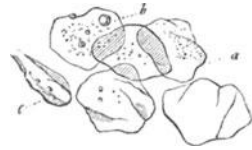


Fig. 3.

Die Schorfflocken oder Schuppen.

*a, c* kernlos, bei *b* mit reduziertem Kern. (Nach FREY.)

Unmittelbar auf der Lederhaut liegt eine mehrfache Schichte saftreicher, weicher und rundlicher Zellen, die sog. *Schleimschichte*, *stratum mucosum*. (Fig. 4.) Der oberste Antheil oder die äussere Schichte dieser Schleimschichte heisst die Körnerschichte, *stratum granulosum*, indem sie aus grösseren und verflachten Zellen besteht, welche mehr oder weniger mit feinen, rundlichen Körnchen gefüllt sind, deren Substanz wohl mit dem Verhornen der Zellen zusammenhängt. Diese Körnchen, häufig mit verschiedenen Pigmenten gefärbt, verschwinden, je höher die Zellen emporsteigen.

Bei den meisten Säugethieren ist die Haut nicht rein weiss, sondern zumeist entweder ganz, oder an mehr oder weniger grossen Stellen gefärbt. Aber diese Färbung rührt nicht von der Durchfärbung der ganzen Hautschichte her, sondern das Pigment, welches aus schwarzen oder braunen Körnchen besteht, ist zumeist in den Zellen selbst, seltener in der Zwischenzellensubstanz abgelagert. Dieses Pigment kommt auch nur selten in der Lederschichte vor, sondern befindet sich zumeist in dem tieferen, der Lederschichte zugewandten Antheil der Schleimschichte. Von hier nimmt dessen Menge zu der Oberfläche ab, die Hornschichte ist davon völlig frei und zwar auch an denjenigen Stellen, wo die Haut infolge der durchsichtigen Hornschichte gefärbt erscheint. Fehlt jenes Pigment,

so zeigt die Haut eine weisse oder „fleischfarbene“ Färbung, wie sie besonders an den Häuten von Schafen, Schweinen und Katzen zu sehen ist. Mit dem Alter der Thiere verschwindet nicht selten das Pigment gänzlich.

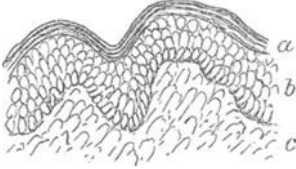


Fig. 4.

Ideale Ansicht des Oberhaut-Durchschnittes.

a Hornschichte, b Schleimschichte, c Lederhaut. (Aus PROCTER-PÄSSLER „Leitfaden.“)

Die tiefere Lage der Schleimschichte ist aus cylindrischen Zellen gebildet, deren Form durch die seitliche Kompression bedingt ist. Diese Zellen vermehren sich durch Theilung und geben so das Grundmaterial zu der gesammten Oberschichte ab, und darum wird diese Lage auch die *Keimschichte*, *stratum germinativum*, genannt. Die Zellen dieser Schichte zeigen stets ganz deutlich den ovalen, etwa 0,006 mm grossen Zellkern.

Gegen die Lederschichte ist die Keimschichte nicht glatt abgegrenzt, sondern sie zeigt zahlreiche Grübchen, in welche kurze, kegelförmige Erhabenheiten der Lederhaut zapfenförmig hineinragen. (Fig. 4.) Die oberste, der Oberhaut zugewandte Schichte der Lederhaut ist nämlich nicht glatt und eben, sondern mit zahllosen, dichtgedrängt stehenden, feinen Erhabenheiten oder Wärzchen, den sog. Hautwärzchen oder Hautpapillen (*papillae cutis*) besetzt, welche in die Keimschichte eindringen und derart mit ihr in inniger Verbindung stehen. Die Schleimschichte ist also auf verschiedenen Stellen dicker oder dünner, zwischen der Hornhaut und der Lederhaut mehr oder weniger wellig verbogen, so dass sie von der Fläche betrachtet ein netzartiges Aussehen besitzt; dieser Theil der Schleimschichte wird darum nach seinem Entdecker auch MALPIGHI'sches *Schleimnetz* (*rete Malpighii*) genannt. Auch die Zellen der Schleimschichte vermögen sich nicht selbstständig zu ernähren, sondern sind in dieser Beziehung auf die darunter liegende lebendige Lederhaut angewiesen, in welcher eine grosse Anzahl von feinen Blutgefässen verläuft.

Durch die verschiedenen in der Gerberei üblichen Enthaarungsprocesse, so durch das Schwitzen, Aeschern und Anschwöden, wird selbstverständlich zuerst die weichste Schichte der Haut angegriffen, und das ist gerade die Schleimschichte, welche durch jene Processe ziemlich leicht zerstört wird. Dadurch wird der Zusammenhang der Oberhaut mit der Lederhaut zerstört und beim Abhaaren geht die Oberhaut mit dem Haare weg. Die Oberhaut kann aber auch durch andere Mittel von der Lederschichte abgetrennt werden, so durch Versengen, Verbrühen und in der Medicin durch verschiedene Blasenpflaster.



2. **Die Lederhaut** (*corium, cutis*) ist jene Hautschichte, die allein zu Leder verarbeitet wird. Hinsichtlich der Hautmasse bildet die Lederhaut den hauptsächlichsten Bestandtheil, dabei schwankt aber deren Dicke je nach dem Körpertheile, der Mästung, dem Alter und dem Geschlechte recht bedeutend. Von den Hausthieren hat das Rind die stärkste, das Schaf die dünnste Lederhaut. Am Rücken pflegt die Lederhaut am dicksten, von hier zu den Flanken immer schwächer zu sein.

Die Struktur der Lederhaut ist von derjenigen der Oberhaut gänzlich verschieden. Obwohl auch die Lederhaut aus Zellengewebe entstanden ist, so zeigt sie doch keine Spur von der Zellenstruktur und den festeren Zellenwänden. Das Protoplasma und die Zellwände sind gänzlich verschwunden und an ihrer Stelle finden wir unter dem Mikroskope verschieden starke Faserbündel, welche wieder aus feineren Primärfasern zusammengesetzt sind. Jene Faserbündel flechten sich in ihrem Verlaufe in dünnere Faserstränge auf oder binden sich in stärkere zusammen: wenn wir also irgend eine Faser mit dem Auge verfolgen, so finden wir das Ende nicht, sondern die Faser schlingt sich immer weiter mit anderen Primärfasern zusammen. Auf dem Querschnitte jener Faserbündel sehen wir, dass sie nicht rundlich sind, sondern durch den gegenseitigen, auf einander ausgeübten Druck einen mehr oder weniger unregelmässigen, viereckigen oder verflachten Umfang erhalten haben.

Die Lederhaut besteht also aus einem Gewebe von Bindegewebssträngen, welche aus Faserbündeln und diese wieder aus primären Fasern bestehen. Diese Hautfasern oder Fibrillen sind glatte, gleichmässig dicke, unverzweigte, in ihrem Verlaufe der Kontur des Gewebebündels sich anschmiegende, cylinderartige Faserzellen. Behandelt man einen Lederdurchschnitt mit Essigsäure oder Aetzalkali, so quellen die Hautfibrillen bis zu einem gewissen Grade an und werden dadurch zu vollkommenen Cylindern, deren kreisrunde Querdurchschnitte auf dem Querschnitte eines Bündels derart gesondert neben einander liegen, dass sie sich nur an einzelnen Punkten berühren und von eingebogenen Seiten begrenzte, dreieckige oder rhombische Räume zwischen sich übrig lassen. Diese Zwischenräume sowohl, als auch die zwischen den einzelnen Bündeln bestehenden, sind mit der *Zwischenzellensubstanz* angefüllt. Diese Substanz wurde früher als eine von der Fasersubstanz verschiedene, differencirte, angesehen, aber sie ist wohl mit derselben identisch und erscheint nur als ein anderer physikalischer Zustand derselben.

Die Faserstränge können wir im fertigen Leder mit freiem Auge beobachten, die einzelnen Hautfasern aber erst bei ziemlich grosser Vergrösserung; ihre Dicke beträgt bloss zwei bis drei Zehntausendstel Millimeter. (0·0002—0·0003 *mm*), und demnach haben auf einem 1 *mm* langen und ebenso breiten Streifen einer 2 *mm* dicken Haut 30 bis 50000 solcher Fibrillen Raum. Daraus können wir uns auch eine Vorstellung machen

von der Feinheit der Kanälchen, welche durch die Hautfasern gebildet werden und die Lederhaut in allen Richtungen und in unzählbarer Menge durchkreuzen.

Die Hautfasern bestehen aus einer Substanz, die sich von Leim kaum unterscheidet, und sind bereits todt e Zellen, welche aus kleinen, kernigen, zwischen ihnen liegenden Zellen entstanden sind. Die Lederhaut ist also nicht wie die Epidermis bezüglich ihrer Nahrung auf die unter ihr liegenden Schichten angewiesen, sondern sie ist reichlich mit Blutgefässen versehen, welche ihr die nöthige Nahrung direkt zuführen. Auch ist sie das Organ des Tastsinnes, dessen Nerven in kleinen Wärzchen, Papillen auf der Oberfläche der Lederhaut enden. Ausserdem sind zwischen jenen weissen leimartigen Fasern noch einige gelbe elastische Fasern von ganz abweichender Substanz abgelagert, welche eine Art elastischen Skelett's für die Haut bilden, aber für die Herstellung von Leder nur von ganz geringer Bedeutung sind. Ausserdem befinden sich in der Lederschichte noch andere Gebilde, wie Hauttalgdrüsen, Schweissdrüsen, Haarsäckchen mit den Haaren, von welchen noch später gesprochen werden soll. Die Lederhaut ist also auch für den Thierorganismus von allen Hautschichten die wichtigste, weil in ihr die Gefässe, Nerven und eigentlich funktionirenden Organe eingebettet liegen.

Der histologische Aufbau der Lederschichte aus den weissen Fasersträngen ist für die Ledererzeugung von grosser Wichtigkeit, wie wir noch erfahren werden. Dabei ist die Konstitution der Faserbündel eine solche, dass man sie durch verschiedene Lösungsmittel in die feinen Primärfibrillen leicht zerlegen kann, ohne dass sie durch irgend einen fremden kittartigen Stoff zusammengeleimt wären. Dabei ist der mechanische Aufbau, die Verflechtung der Faserbündel nämlich, in den verschiedenen Lagen der Lederschichte recht abweichend, so dass man darin wieder dreierlei Schichten unterscheiden kann.

Die oberste Schichte der Lederhaut ist die sog. *Narbenschichte*, deren obere Fläche später die bekannte Narbe des Leders bildet. Diese Benennung „die Narbe“ wird, wie H. R. PROCTER richtig bemerkt<sup>1)</sup>, von den Gerbern in recht verschiedenem Sinne angewendet und kann daher leicht missverstanden werden. Mit der Narbe wird nicht nur die Oberfläche des fertigen Leders, sondern auch die substantielle Schichte gemeint, welche die oberste Lage der Lederschichte ausmacht und den Histologen als hyaline Schichte bekannt ist. Mit der Narbe wird aber weiter auch das „Korn“ (englisch „Grain“) bezeichnet, welche Benennung davon herrührt, dass in früheren Zeiten die Zeichnung der Narbe dadurch hervorgebracht wurde,

<sup>1)</sup> In seinen „Cantor Lectures on Leather Manufacture“ (London E. C., W. Trownce, 10. Gough Square, 1899), 4. In deutscher Uebersetzung von Ing. J. JETTMAR im „Ledermarkt“ (Frankfurt a. M., Grosse Gallusstr. 1) 1900 erschienen.

dass man Samenkörner in die Oberfläche der Haut einpresste. Es werden noch jetzt Schafshäute gemustert, um verschiedene andere Häute (Schweinshäute, Alligatorhäute) nachzuahmen, und sind diese Nachahmungen häufig so vorzüglich ausgeführt, dass dadurch bisweilen selbst Sachverständige getäuscht werden. In dem Mikroskop oder einer scharfen Lupe besitzen wir aber verlässliche Instrumente, womit wir den Ursprung der Haut genau konstatiren können. Die Borsten des Schweines, das Haar der Ziege oder die feine Wolle des Schafes hinterlassen ganz verschiedene und abweichend gruppirte Oeffnungen in der Narbe, wonach man die Hautsorte leicht feststellen kann; ja die einzelnen Schafgattungen z. B. zeigen uns an der Hautnarbe recht abweichende Bilder, welche zur Feststellung des Ursprunges vollständig genügen.

Die obere Schichte der Lederhaut besteht aus feineren, vielfach gewundenen und durchflochtenen Faserbündeln, welche im Ganzen mit der Oberfläche der Lederhaut parallel verlaufen oder nur in allmäliger Neigung gegen dieselbe aufsteigen, wobei sich aber die faserigen Elemente jener Bündel auseinander legen, untereinander durchflechten und so die eigenthümliche Beschaffenheit der Ledernarbe zu Stande bringen. Die oberste Schichte der Narbe bildet eine fast ideal feine, äusserst dünne, glasige, hyaline Schichte, welche den natürlichen Glanz der Narbe am fertigen Leder verursacht und leicht durch irgend einen stärkeren Eingriff beschädigt werden kann, wodurch auch selbstverständlich der Narbenglanz selbst Schaden leidet. Bei den schwarzen, matten Ledersorten, dem sog. Satinleder, wird diese Schichte absichtlich beseitigt, abgebufft, um den stärkeren Narbenglanz zu beseitigen.

Diese hyaline Schichte besitzt nur eine geringe Widerstandsfähigkeit, aber gar keine Elasticität: die Narbe bricht plötzlich ohne jede, noch so kleine Anspannung. Die unversehrte Narbe ist also ein Kennzeichen der gänzlich unbeschädigten Haut. Eine dunkle, brüchige Narbe kann infolge verschiedener, sowohl chemischer als auch physikalischer Eingriffe entstehen. Besonders die Gegenwart von Kalk (vom Aeschern) kann das Brüchigwerden, und bei lohgarem Leder auch das Nachdunkeln der Narbe verursachen; ebenso können leimhaltige Apprete, wenn sie in grösseren Mengen aufgetragen werden, die Narbe dunkler, matter und brüchiger machen <sup>1)</sup>.

Die Oberfläche der Lederhaut ist mit zahllosen Hautwärtchen oder Papillen (papillae cutis), besetzt: 1 qmm enthält durchschnittlich etwa 80 Wärtchen. Man unterscheidet zwei verschiedene Arten von Hautwärtchen, nämlich die Gefässwärtchen, welche ein Netz feinsten blutführender Haargefässe enthalten, und die sog. Nervenwärtchen oder

<sup>1)</sup> Abhandlung des TH. PALMER über die Haut im „Cours de technologie“ (Lüttich 1898/99, Association pour l'Enseignement Professionel de la Tannerie à Liège. Als Manuskript gedruckt.)

Tastkörperchen, welche aus feinen Nervenfasern gebildete Endanschwellungen der Gefühlsnerven enthalten; dabei besitzen auch an den nervenreichsten Stellen etwa drei Viertel der Hautwärtchen nur Blutgefässe und keine Tastkörperchen.

In der mittleren Schichte der Lederhaut sind die Hautfasern in stärkere Faserbündel verbunden, welche unregelmässig in allen Richtungen verlaufen und durch Blutgefässe, Nervenfasern, Hauttalgdrüsen, Schweissdrüsen und Haarsäckchen mehr oder weniger unterbrochen sind.

In den tieferen Schichten der Lederhaut sind die Haarstränge immer stärker, aber dabei mehr lose durchflochten, so dass sie in der Unterhaut ziemlich grosse Räume freilassen, welche mit Fettklumpen und Muskeln ausgefüllt sind. Dabei verlaufen die Faserstränge mehr parallel mit der Oberfläche und erscheinen wie in einer Strohmatten durchflochten.

3. Zwischen dem **Unterhautbindegewebe**, subcutis, und der Lederhaut giebt es keine bestimmte Grenze, sondern die Lederhaut geht unmerklich in die Unterhaut über, die Faserstränge lösen sich darin in einzelne Faserbündel auf und verbinden sich mit den darunter liegenden Körpertheilen, besonders mit den elastischen Fasern und mit den Muskelfasern. Die Lederhaut ruht also auf einer lockeren und weichen Unterlage von Bindegewebe, in dessen Maschen bald mehr bald weniger Fett eingelagert liegt. Diese Unterhaut dient der Lederhaut als ein weiches Polster und als Schutz vor Stoss und Druck, ferner hält sie als schlechter Wärmeleiter die äussere Kälte ab und lässt die Körperwärme nur schwer entweichen, schliesslich füllt sie auch die Vertiefungen zwischen den Körpertheilen aus, überwölbt die hervorragenden Stellen und verschönert das Aussehen des Leibes, indem sie die abgerundete Fülle der Körperformen bewirkt<sup>1)</sup>.

Die lose Verflechtung der Faserstränge in der Unterhaut, sowie ihre Elasticität und Länge ermöglichen die ganze Haut zu verschieben und sie in Falten zusammenzulegen. An der abgezogenen Haut bildet die Unterhaut die Fleisch- oder Aasseite, von welcher sie je nach Bedarf mehr oder weniger beseitigt wird und dann das sog. Streckfleisch abgiebt.

Die Haut ist also mit dem Körper vermittels eines lockeren, gewebeartigen Netzwerkes verknüpft, welches aus denselben weissen Fasern besteht, wie die Haut selbst; dabei sind sowohl das Unterhautbindegewebe als auch die Lederhaut häufig mit *Fett* gefüllt. Das Fett besteht aus Zellen, welche Fettkügelchen in seinen Protoplasmakörper aufgenommen haben. Diese Kügelchen verschmelzen allmählig zu grösseren Kugeln, welche die erweiterte Zellmembran ganz erfüllen. Sie liegen in Haufen zusammen und erscheinen im Mikroskop als blasenartige Gebilde mit dunklem, glänzendem Rande, die den Luftbläschen recht ähnlich sehen (Fig. 5).

1) Dr. S. RAHMER, „Physiologie oder die Lehre von allen Lebensvorgängen im menschl. und thier. Körper“ (Stuttgart, O. Weisert, 1888), 165.

Manchmal tritt auch das Fett heraus, indem die frischen Fettzellen zerreißen, dann findet man die Fettkügelchen frei, einzeln oder zu grösseren Kugeln konglobirt (Fig. 5 und 6). Wenn die Fettkügelchen in die Muskelfasern selbst eindringen, so ist es ein Zeichen von krankhafter Entartung (Fig. 7). Das freiliegende Fett kann leicht entfernt werden; dasjenige aber, welches im Innern von Zellen abgelagert ist, kann nicht früher weggehen, bis die Zellenwände durch Lösungsmittel, wie Kalkmilch, oder durch verflüssigende Fermente von Bakterien zerstört sind.

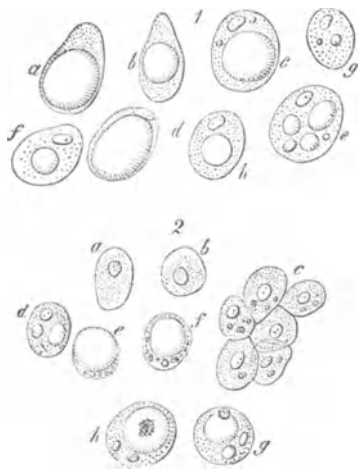


Fig. 5.

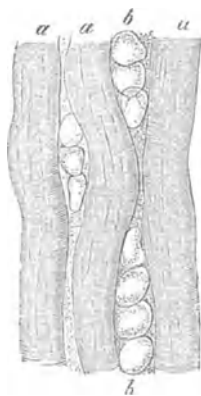


Fig. 6.

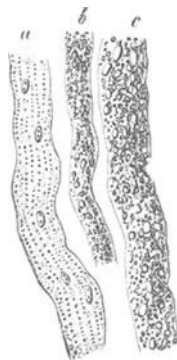


Fig. 7.

Fig. 5. Fettzellen in den verschiedenen Stadien der Entwicklung. Die grosse Fettkugel (1 *a, b, d*) ist in anderen Zellen (*f, c, g*) in mehrere kleine zerfallen. In 2 veranschaulichen *c, f* und *g* die excentrische Lage des Zellkernes. (Nach FREY.)

Fig. 6. Fettzellen durchwachsener menschlicher Muskel.  
*a* muskulöse Fäden, *b* Reihen der Fettzellen. (Nach FREY.)

Fig. 7. Fettig degenerirte Muskelfäden.  
*a* geringerer, *b* hoher, *c* höchster Grad. (Nach FREY.)

Die **Haare** sind geschmeidige, fadenförmige Horngebilde, welche bei den Säugethieren die ganze Körperoberfläche mehr oder minder dicht bedecken, jedoch immer einige Stellen freilassen. Bei den Thieren sind die Haare nach Grösse und Gestalt am ganzen Körper einander meistens vollkommen gleich oder doch sehr ähnlich, dagegen bei den einzelnen Thierarten recht verschieden, wie auch deren verschiedene Benennung (Mähne, Wolle, Borsten) beweist. Bei manchen Thieren, die zum Theil geschätzte Pelze liefern, ist die Haut mit Wollhaaren bedeckt, die wieder von längeren starren Haaren überdeckt sind. Es werden in der Gerberei auch die Grundhaare unterschieden, welche von den längeren Ober-

haaren geschützt den Werkzeugen beim Abhaaren leichter entschlüpfen und bei unachtsamer Arbeit leicht stehen bleiben. Die Unterhaare, auch Seidenhaare genannt, sind nichts anderes als das neue, also noch junge, nicht genügend entwickelte Haar. Das junge Haar tritt stets aus seiner Zwiebel einige Monate vor dem Ausfallen des alten Haares heraus. Das Thier besitzt dann zweierlei Haare: die älteren, mehr lang und dick, und die jüngeren, kürzer und feiner. Das alte Haar, welches bereits theilweise von seiner Zwiebel abgetrennt ist, geht beim Abhaaren leicht weg; das neue Haar dagegen, das in der Zwiebel recht fest haftet, ausserdem von dem längeren Oberhaare bedeckt ist, erfordert beim Abhaaren viel mehr Mühe und ein ziemlich scharfes Haareisen, womit aber sehr aufmerksam gearbeitet werden muss.

Die Haare stehen entweder einzeln oder in Gruppen zu je zwei bis fünf, wodurch charakteristische Merkmale für die verschiedenen Thierhäute entstehen<sup>1)</sup>. Dabei ragen sie schief aus der Oberhaut heraus und sind in regelmässigen, gebogenen Linien angeordnet, welche auf beiden Körperhälften symmetrisch verlaufen und als Haarströme oder Haarwirbel bezeichnet werden.

Die Haare sind in der Regel einzeln, nur selten mehrere auf einmal in eine grubchenförmige Vertiefung der Haut, das sog. Haarsäckchen (auch Haartäschchen oder Haarbalg) eingelassen. Dieses Haarsäckchen ist mit der Oberhaut ausgekleidet und reicht mit dem Haare nicht selten bis in das Fettgewebe hinein. Beim Ausziehen des Haares bleibt dieses saftige dicke Oberhäutchen auf der Haarwurzel sitzen und lässt sich als feines Häutchen von ihr abziehen (Fig. 8). Unten ist das Haar in die Haarwurzel, die sog. Haarzwiebel, erweitert, aus welcher der Haarschaft emporragt. Die Haarzwiebel besitzt ähnlich wie die Wein-

---

<sup>1)</sup> Die Pferdehäute, Kuhhäute, Kalbfelle, Schweinehäute und Ziegenfelle sind von einander nach der Narbe ziemlich leicht zu unterscheiden. Schwerer sind die Schaf- und Ziegenleder zu erkennen; im gegerbten Zustande pflegen zwar die Ziegenleder eine härtere Narbe als die Schafleder zu haben, welches Merkmal aber bei den verschiedenen zugerichteten Ledern und bei einzelnen Häuten nicht so charakteristisch hervortritt, so dass man sie darnach nur schwer von einander unterscheiden kann. Hier bieten die Haaröffnungen ein gutes Unterscheidungsmittel. Bei zugerichteten, resp. appretirten Ledern werden dieselben mit einer verdünnten Aetzlauge leicht betupft und abgewischt: damit geht die Appretur leicht weg. Man bringt das Leder unter das Mikroskop und besichtigt es im auffallenden Lichte bei etwa 100 maliger Vergrösserung. Bei den Ziegenfellen stehen die Haarporen in kleinen Gruppen, meistens zu drei, seltener zu zwei Stück zusammen und zwischen den einzelnen Porengruppen sind leere Zwischenräume. Bei den Schaffellen ist keine Gruppierung der Haare zu bemerken, auch sind die Poren viel kleiner und dichter aneinander. Man kann auch die Narbe mit einem haarscharfen Messer abheben und betrachtet an dem so abgeschnittenen Narbenhäutchen die Haarlöchelchen gegen Sonnenlicht; häufig sind bei geschwärtzten Häuten die Haarporen von der Schwärze durchdrungen und machen sich dann auf der inneren Seite als schwarze Pünktchen bemerkbar.

flaschen eine trichterförmige Aushöhlung, in welche das Haarwärtchen (Haarkeim, Haarpapille) hineinragt. Dieses Wärtchen enthält eine oder mehrere Kapillarschlingen (aber keine Nerven), die das Haar ernähren; es ist der Haarkeim, welcher mit einem Zellgewebe bedeckt ist und die Haarzwiebel entwickelt. An dieser Stelle theilt sich das Haar beim Schwitzen und Aeschern von der übrigen Haut ab, weil die hier vorhandenen Zellen am schnellsten von allen der Zersetzung unterliegen.

Der Haarschaft endigt, wenn er unbeschädigt ist, in eine feine Spitze; die Schweineborsten sind am Ende in mehrere Haare wie ein Pinselchen vertheilt. Das Haar wächst ausschliesslich durch Vermehren und Verlängern der Zellen am unteren Theile der Haarwurzel. Das erwachsene Haar besteht aus dreierlei Schichten, nämlich der Marksubstanz, der Rinde und dem Oberhäutchen.

Die Marksubstanz *m n* ist verschiedentlich entwickelt; jungen und dünnen Haaren fehlt sie gänzlich, bei den älteren besteht sie aus locker, aber eng aneinander gereihten, eckigen und runderlichen, mit Flüssigkeit oder Luftbläschen erfüllten Zellen. Bei der Haarwurzel ist das Mark luftfrei; der Haarschaft dagegen ist mehr oder weniger mit Luft gefüllt, je nachdem die ursprüngliche Flüssigkeit austrocknet.

Das Mark ist von der Rinden- oder Fasersubstanz *l* umgeben, welche die Hauptmasse des Haares ausmacht; sie besteht aus cylindrigen, in die Länge gezogenen und völlig verhörnten Zellen.

Von dem Verhältnis zwischen der Mächtigkeit der Rinde und des Markes hängt die Festigkeit, Zügigkeit und Biagsamkeit des Haares ab; diese Eigenschaften sind um so mehr entwickelt, je mehr die Rindensubstanz überwiegt, z. B. bei der Pferdemaähne; dagegen ist das Haar um so brüchiger, je stärker das Mark entwickelt ist, z. B. bei dem Rehe und der Gemse. In den Rindenzellen und zwischen denselben ist das hellgelbe

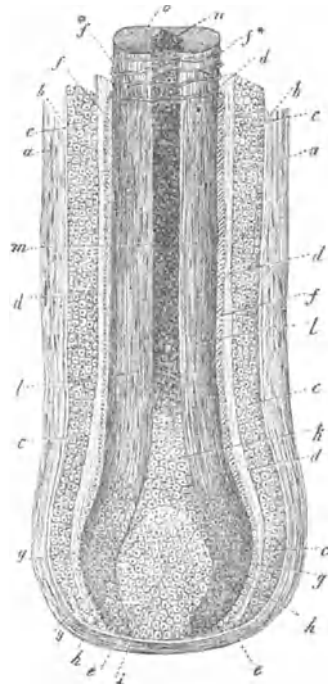


Fig. 8.

Haarwurzel und Haarbalg.  
*a* die Oberhaut, *b* deren glashelle Innenschichte; *c* die äussere, *d* die innere Wurzelscheide, *e* Uebergang der äusseren Scheide in die Haarzwiebel; *f* Oberhäutchen des Haares (bei *f\** in Form von Querfasern), *g* der untere Teil desselben, *h* Zellen der Haarzwiebel, *i* des Haarwärtchen, *k* Zellen des Marks, *l* Rindenschichte, *m* lufthaltiges Mark, *n* Querschnitt des letzteren, *o* der Rinde. (Nach FREY.)

bis schwarze Pigment theils gelöst, theils in kleinen körnigen Körperchen abgelagert, welches die Farbe der Haare bedingt; nur das völlig weisse Haar enthält keinen Farbstoff.

Die Rinde ist wieder von dem Oberhäutchen *f* bedeckt, das aus breiten und dünnen, schuppenförmigen, sich dachziegelförmig deckenden Zellen besteht.

Interessant ist der Entwicklungsprocess der Haare (Fig. 9). Auf der Oberfläche der Lederhaut entsteht ein Knoten von winzigen, haarfeinen Blutgefässen. Infolge der reichlichen Nahrung, mit welcher dieselbe die

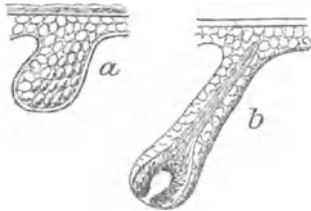


Fig. 9.

Entwicklung des jungen Haares.  
*a* Das Versinken der Oberhautzellen, *b*  
 Bildung der Haarzwiebel und des Haarschaftes.

umgebenden Zellen versorgt, wachsen diese schnell an, dringen in die tieferen Schichten der Lederhaut und schliessen ein warzenähnliches Gebilde ein *a*, welches immer tiefer sinkt und schliesslich in der Zwiebel des wachsenden Haares, gleichsam seiner Nährquelle, eingebettet und mit der Lederschicht nur durch einen Stiel verbunden bleibt *b*. Mit Beginn dieses Processes verändern sich die Oberhautzellen, welche auf der Spitze und an den Seiten dieses wärzchenartigen Gebildes (den uns

bereits bekannten Haarkemes) sich befinden, in ihrem Charakter ab und erzeugen die Haarscheide und den Haarschaft.

Der Ersatz der alten Haare ist ein dem eben beschriebenen ähnlicher Vorgang, indem das junge Haar unter der alten Scheide entsteht, in welche es gewöhnlich hineinwächst.

Nahe an dem Ende der Haarscheide beginnt ein ähnlicher Process, durch welchen zwei oder mehrere kleine Talgdrüsen (Fig. 10) entstehen, in denen ein eigenartiges Fett gebildet wird, welches sich durch Gänge dicht unter dem Ende der Haarscheide in das Haarsäckchen ergiesst und dazu dient, das Haar einzufetten und ihm seinen natürlichen Glanz zu verleihen. Die Talgdrüsen *A* haben die Form eines Bläschens, sind an einigen Stellen etwas ausgehöhlt und besitzen daher eine nierenförmige Gestalt. Die Lage und die Gestalt der Talgdrüsen steht mit der Entwicklung des Haares in enger Verbindung: je dichter das Haar, desto länger und enger sind auch die Talgdrüsen und desto spitziger ist der Winkel, unter welchem sie in das Haarsäckchen einmünden. Dagegen je dünner das Haar, desto rundlicher sind die Talgdrüsen und desto weiter abseits liegen sie von dem Haarsäckchen, in welches sie unter einem stumpfen Winkel einmünden.

Die Haarsäckchen sind ausserdem mit glatten organischen Muskeln, dem sog. Erector pili (*E* in der Fig. 2, Seite 6), versehen,



welche bei ihrer Kontraktion das Haar aufrichten, sträuben, ein Zustand, der unter dem Einflusse des Entsetzens unwillkürlich, niemals aber willkürlich hervorgebracht wird. Auch in der Kälte ziehen sich diese kreisförmig um die Haarbälge gelagerten Muskelfäserchen zusammen, drängen die benachbarten Talgdrüsen als kleine Knötchen gegen die Oberfläche und bilden die sog. Gänsehaut.

In der Lederhaut, manchmal noch tiefer in dem Unterhautbindegewebe liegen die in ausserordentlich grossen Anzahl vorkommenden Schweißdrüsen, welche die tropfbarflüssige Hautausdünstung, den

Schweiss, absondern (Fig. 2, Seite 6). Sie bestehen unten aus einem zierlichen Knäuel *S*, welches sein Produkt durch den Schweißskanal entweder in das Haarsäckchen oder nach der Oberfläche der Haut ableitet, wo es durch die Schweißsporen *Sk* hervortritt. Der Schweißskanal hat dabei eine schraubenzieherförmige Gestalt, wohl um eine grosse Oberfläche zu gewinnen und so die sämtlichen Ausdünstungen aufnehmen zu können. Die Grösse der knäueförmigen Schweißdrüse wechselt mit der Körperstelle, wo sie sich befindet. Der Schweiss besteht aus einem flüssigen und einem festen Antheile; in der Schweissabsonderung kommt der Haut eine ähnliche Thätigkeit zu wie etwa den Nieren.

Von den übrigen mehr untergeordneten Bestandtheilen der Haut seien noch Muskeln, elastische Fasern, Nerven und Blutgefässe angeführt.

*Das Muskelgewebe* ist ein weiches langfaseriges Gewebe, welches die physiologische Eigenthümlichkeit besitzt, dass es sich unter dem Einfluss der motorischen Nerven verkürzen kann. Man unterscheidet glatte oder unwillkürliche Muskulatur, wie wir sie bei den Haaren kennen gelernt haben (*E* in der Fig. 2, Seite 6) und quergestreifte und willkürliche, welche einen wesentlichen Bestandtheil der Bewegungsorgane ausmacht (Fig. 6, Seite 13). Zwischen den Fasern können Fettzellen liegen, welche häufig bis in die Muskelfasern selbst eindringen.



Fig. 10.

A. Das Bläschen einer Talgdrüse.

*a* die der Wand anliegenden Drüsenzellen, *b* die abgestossenen, den Hohlraum erfüllenden fetthaltigen Zellen.

B. Die Zellen der Talgdrüsen in stärkerer Vergrösserung.

*a* kleinere, der Wand angehörige, fettärmere, *b* grosse, mit Fett reichlicher angefüllte, *c* Zelle mit zusammengetretenen, grösseren, *d* eine solche mit einem einzigen Fetttropfen, *e* und *f* Zellen, deren Fett theilweise ausgetreten ist. (Nach FREY.)

Auch das *Nervengewebe* besteht aus zwei verschiedenen Elementen, nämlich den *Nervenfaser*n und den selbstthätigen *Ganglienzellen*; die ersteren bilden die weisse Substanz im Gehirn, dem Rückenmark und die *Hautmasse* der peripheren Nerven, wie sie soeben in der Haut vorkommen. Eine vollausgebildete *Nervenfaser* (Fig. 11) besteht aus einem *Achsen-cylinder*, einer im Leben flüssigen, eiweisshaltigen Hülle desselben und aus dem *Neurileuma*, einer kernhaltigen Umhüllung beider. Die *Endausläufer* der *Nervenfaser*n bilden nackte *Achsen-cylinder*.



Fig. 11.

Verschiedene *Nervenfaser*n.

*a* freier, unten mit *Mark-scheide* umgebener *Axencylinder*, bei *b* *Mark-scheide* mit *Schnürringen*, bei *c* *aufgequollen*, bei *d* mit *Kern*, *e* und *f* *degenerirte Faser*n. (Nach *FREY*.)

Von den verschiedenen *Blutgefässen*, den *Arterien*, *Venen* und *Haargefässen*, *Blutkapillaren*, kommen für uns bloss die beiden letzteren in Betracht. Die *Haargefässe* sind mikroskopisch feine, aus einer durchsichtigen *Membran* bestehende und in Form dichter *Netze* angeordnete *Gefässe*, welche der *Ernährung* und dem *Stoffwechsel* dienen und den *Uebergang* der letzten *Ausläufer* der *Arterien* in die feinsten *Wurzeln* des *Venensystems* vermitteln. Das zur *Ernährung* nicht mehr taugliche *Blut* führen die *Venen* oder *Blutadern*, dünnwandige weite *Gefässe*, wieder zu dem *Herzen* zurück.

Die *elastischen Faser*n sind zwischen den weissen, leimartigen *Hautfasern* zerstreut; es sind feine, vielfach verästelte, lange *Fibern*, am Ende häufig umbogen und spiralförmig verdreht. Sie widerstehen auch starken chemischen *Reagentien*: so werden sie auch durch 40%ige *Aetzkalilauge* nicht angegriffen und man kann sie dadurch aus dem übrigen *Gewebe* isoliren.

Die *elastischen Faser*n sind zwischen den weissen, leimartigen *Hautfasern* zerstreut; es sind feine, vielfach verästelte, lange *Fibern*, am Ende häufig umbogen und spiralförmig verdreht. Sie widerstehen auch starken chemischen *Reagentien*: so werden sie auch durch 40%ige *Aetzkalilauge* nicht angegriffen und man kann sie dadurch aus dem übrigen *Gewebe* isoliren.

In der *Unterhaut* verlaufen weiter auch grössere *Blut- und Lymphgefässstränge*, sowie zahlreiche *Nervenästchen*, welche für die *Lederhaut* bestimmt sind; nur selten sind hier auch die *Haarsäckchen* vorhanden, welche zumeist in der *Lederschichte* vorkommen.

Mit dem vorangehenden ist der *histologische Aufbau* der *Haut* noch lange nicht erschöpft; bei genauerer *Betrachtung* würden wir noch manches recht *Interessante* vorfinden, doch dürfte das *Angeführte* unseren *Zwecken* völlig genügen und wollen wir uns daher den chemischen *Bestandtheilen* dem *Haut* zuwenden.

## b) Die chemische Zusammensetzung der Haut.

Die Pflanzenzellen sowie die Thierzellen bestehen, wie wir bereits wissen, aus dem Zellinneren (dem Protoplasma mit dem Kern) und der Zellhaut, die bei den Thierzellen häufig fehlt. Das Protoplasma beiderlei Zellenarten besteht in gleicher Weise aus einer Emulsion verschiedener Eiweissstoffe und zahlreicher anderer Körper; die Zusammensetzung der Zellmembran in den Pflanzen und in den Thieren ist aber eine ganz verschiedene. Die Haut der Pflanzenzelle besteht im wesentlichen aus Cellulose, einer gänzlich stickstofffreien organischen Verbindung.

**Cellulose**,  $C_6H_{10}O_5$ , besitzt eine gleiche procentische Zusammensetzung wie Stärkemehl, Dextrin, Inulin u. a. m.; sie wird im jugendlichen Zustande der Pflanzenzelle als eine feste Hülle abgesondert. Mit dem Wachstum und der Vermehrung der Zellen lagern sich in der Membran selbst und in den Zwischenzellenräumen fremde Stoffe ab, welche die Zusammensetzung der Cellulose abändern und sie dadurch auch in abweichende Stoffe überführen, welche dann Lignin, Korksubstanz u. d. bilden. Feines sog. schwedisches Filtrirpapier besteht aus fast ganz reiner Cellulose, ebenso die Watte, wenn sie successive mit verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wird.

Die reine Cellulose stellt eine weisse, amorphe Masse dar, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, sich aber in der ammoniakalischen Kupferoxydlösung unverändert auflöst. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie an und löst sich zu einem Kleister auf, aus welchem das Wasser einen stärkeähnlichen Körper ausfällt, der durch Jod blau gefärbt wird. Nach längerer Einwirkung der Schwefelsäure geht die Cellulose in Dextrin und dieses wieder in Traubenzucker über.

Die Membran der Thierzelle besteht dagegen aus dem sog. **Keratin** oder **Hornstoff**, einer stickstoffhaltigen eiweissartigen Substanz, welche den Hauptbestandtheil der Oberhaut, Haare und Nägel, sowie von Klauen, Hufen, Federn etc. ausmacht. Es unterscheidet sich von den übrigen Eiweissstoffen durch seinen grossen Schwefelgehalt (bis  $5.4\%$ ), von den Leimstoffen dagegen durch die Bildung von Tyrosin bei der Spaltung, dessen Fehlen sonst für viele Leimstoffe als charakteristisch betrachtet wird.

Das Keratin steht in enger Beziehung zu coagulirtem Eiweiss, für welches das gewöhnlichste Beispiel das Weisse eines gekochten Eies ist, das sich gleich jenem in kochendem Wasser nicht auflöst. Wenn man die Keratinstoffe unter Druck bei hoher Temperatur erhitzt, so lösen sie sich schliesslich auf und bilden eine klebrige Masse, welche beim Abkühlen gallertartig nicht erstarrt. In Säuren lösen sich diese Stoffe nicht auf, dagegen verhältnissmässig leicht in Alkalien, obwohl in dieser Hinsicht grosse Unterschiede bestehen zwischen den weichen Gebilden, wie z. B. der Schleimschichte, und den härteren Gebilden, wie Hörnern oder Haaren. Schwefelalkalien dagegen, wie Schwefelnatrium und Schwefelcalcium, wirken selbst auf die hornartigen Stoffe ziemlich stark ein, indem

sie auch die härteren Gewebe mit grosser Schnelligkeit auflösen und zerstören; die Hautfasern der Lederschichte aber werden davon nur recht unbedeutend angegriffen<sup>1)</sup>. Infolgedessen haben jene Schwefelalkalien eine grosse technische Bedeutung, indem sie bei der Herstellung der Blösse die Lederhaut von der Oberhaut sammt den Haaren zu befreien vermögen, worüber noch später gesprochen wird. Die Keratine werden von Pepsin und Trypsin nur wenig angegriffen und geben bei der Spaltung viel Tyrosin.

Das **Tyrosin** ist eine Alkoholsäure und wurde von LIEBIG durch Schmelzen von frischem Käse mit Kalihydrat erhalten; es entsteht auch beim Schmelzen von Eiweiss und keratinhaltigen Stoffen mit Aetzkali, doch wird es häufig auch bei pathologischen Zuständen beobachtet. Es ist seiner Zusammensetzung nach Oxyphenylamin  $C_9H_{11}NO_3$ , das beim Erhitzen unangenehm nach verbranntem Horn riechende Dämpfe entwickelt.

**Pepsin** ist ein Albuminkörper des sauren Magensaftes der Labdrüsen, welcher auf andere Eiweisskörper als Ferment einwirkt und sie in lösliche Peptone überführt.

**Trypsin** (früher Pankreatin) ist das in der Bauchspeicheldrüse (Pankreas) enthaltene Ferment, welches in der Körpertemperatur bei alkalischer Reaktion die Eiweisskörper (so das Bindegewebe, Leim, Sehnen und zum Theil auch die Grundsubstanz des Knorpels, der Cornea, das elastische Gewebe) ohne vorherige Quellung, zuerst in lösliche Globulinsubstanz, dann in echte Peptone überführt resp. verdaut. Es ist also für die Verdauung von grosser Wichtigkeit und wird als Heilmittel verwendet.

Da wir uns noch häufiger mit den Eiweissstoffen werden zu befassen haben, wollen wir Einiges über deren Eigenschaften kurz anführen.

**Eiweissstoffe**, auch Eiweisskörper, Albuminate, sind eine Gruppe von organischen Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff nebst geringen Mengen von Schwefel und mitunter auch Phosphor bestehen. Sie finden sich im thierischen, sowie auch im pflanzlichen Organismus als nie fehlende Bestandtheile vor und sind für Entstehung und Fortentwicklung der Organismen von grösster Bedeutung. Die Eiweissstoffe bilden sich ausschliesslich im Pflanzenkörper, der Thierkörper formt sie bloss um und zerlegt sie dann wieder in einfachere Bestandtheile; sie dienen auch dem Thiere als das wichtigste Nahrungsmittel. Dabei zeigen sie manche gemeinschaftliche Eigenschaften und sind infolge der verschiedenen Metamorphosen oftmals einander so ähnlich, dass sie nur schwer zu unterscheiden sind. Früher wurden sie auch Proteinkörper genannt, weil man glaubte, dass sie sämmtlich Verbindungen ein und derselben stickstoffhaltigen Grundsubstanz des Proteins mit verschiedenen anderen Körpern seien.

Im reinen Zustande sind sie gewöhnlich unkrystallinisch, farblos, geruch- und geschmacklos, in Wasser meistens nicht löslich. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Bildung einer grossen Menge der verschiedenartigsten Produkte; im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt gehen sie leicht in Fäulniss über, wobei sie einen sehr unangenehmen Geruch nach Ammoniak, Schwefelwasserstoff und, wenn sie Phosphor enthalten, auch noch Phosphorwasserstoff ausstossen. Sie sind neutral, können aber mit Metalloxyden und Alkalien eine Art von Verbindungen eingehen, welche letztere, die sog. Alkalialbuminate, in Wasser auflöslich sind; vielleicht enthält ein eiweissartiger Körper überall, wo er im thierischen Körper vorkommt, etwas Alkali. Die natürlich vorkommen-

<sup>1)</sup> H. R. PROCTER, „Cantor Lectures“, 6.

den löslichen Eiweissstoffe gerinnen gewöhnlich, wenn man sie zum Sieden erhitzt, und dieses Gerinnen scheint gerade auf einer Abscheidung des reinen Albuminates aus seiner Verbindung zu beruhen. Durch Kochen mit Alkalien werden sie in einfachere Körper zersetzt. Durch Fermente, besonders durch Pepsin, werden sie in lösliche Stoffe, die sog. Peptone<sup>1)</sup> umgewandelt, die übrigens noch dieselbe Zusammensetzung wie die Eiweisskörper besitzen, jedoch sämtlich in Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen ihrer Lösungen nicht coaguliren. Beim Erhitzen zersetzen sich die Eiweissstoffe unter Entwicklung des widerwärtigen Geruches nach verbrannten Haaren und Bildung vieler verschiedener Produkte, namentlich von Pyridinbasen und Ammoniaksalzen. Sowohl bei der Fäulnis als auch beim Kochen der Eiweissstoffe mit Säuren oder Alkalien entstehen dieselben Umsetzungsprodukte, besonders das Leucin, Tyrosin, Indol etc.

A. WROBLEWSKI<sup>2)</sup> giebt eine neue Klassifikation der Eiweissstoffe in Anlehnung an frühere Vorschläge von DRECHSLER und HAMMARSTEN, aber unter Berücksichtigung der neuesten Forschungsergebnisse; er theilt sie zunächst in drei Hauptklassen ein und zwar in

I. *Eiweissstoffe*,

II. *zusammengesetzte Eiweissstoffe* und

III. *eiweissähnliche Substanzen*.

Diese Hauptklassen zerfallen wieder in verschiedene Unterklassen; uns interessiert hauptsächlich die I. Unterklasse der III. Hauptklasse, diejenige der sog. *Gerüstsubstanzen*, welche wieder in drei Abtheilungen, nämlich in 1. Keratine, 2. Elastine und 3. Collagene zerfällt.

1. Die **Oberhaut** besteht nun in ihrer oberen todten Schichte, nämlich in der Hornhaut, aus den Zellmembranen, also den Keratinstoffen; während die noch lebende MALPIGHI'sche Netzschichte, resp. die ganze Schleimschichte, einen gewissen Uebergang der lebendigen Thierzellen in die Hornschichte darstellt. Auch die Schleimschichte wird daher in den höheren Schichten etwas mehr, in den unteren schleimigen Zellen weniger Keratin aufweisen und den Eingriffen von verschiedenen Reagentien einen Widerstand um so weniger bieten können, indem sie sich bereits im schleimigen Zustande befindet.

2. Die Grundsubstanz der **Lederhaut** wird von den Bindegewebe-fasern, den weissen Fibrillen gebildet, welche etwa 95 % der ganzen Masse derselben ausmachen; mit diesen innig verbunden, aber der Quantität nach verschwindend, befinden sich darin elastische Fasern, weiter auch noch Muskelfasern, Nerven, eigentliche Eiweisskörper, Fett und Mineralstoffe, welche sämtlich bei dem Gerbprocesse nur ausnahmsweise eine Rolle spielen. Manchmal macht sich der Fettgehalt bemerkbar, so z. B. bei geschwitzten Schaffellen, welche schon von der Natur fettreicher als die übrigen Rohhäute sind und denen ausserdem noch die gesammte Fettmenge beim Schwitzen erhalten bleibt; aus diesem Grunde werden sie

1) Das Peptonisiren ist also die Ueberführung fester Eiweissstoffe durch Fermente in flüssigen Zustand.

2) „Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft“ 1897, 3045. Hier nach Dr. KÖRNER's „Beiträgen zur Kenntniss der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei“ (Freiberg, 1899) I., 9.

häufig durch besondere Operation entfettet. Ebenso zeichnen sich die Hundefelle durch ihren Fettgehalt aus, indem sie ein Fett enthalten, welches auch ohne Anwendung der Fettbrühe ein äusserst mildes Leder hervorbringt. Uebrigens werden wir auf den Fettgehalt der Rohhäute bei der Besprechung des Blössengewichtes (im zehnten Abschnitt) noch zurückkommen.

*Elastische Fasern* kommen in fast allen Bindegeweben der höheren Thiere vor; ihr Hauptbestandtheil wird als **Elastin** bezeichnet. Dieser Eiweisskörper zeichnet sich dadurch aus, dass er sehr beständig und auch nach dem Trocknen elastisch bleibt, sich in Essigsäure nicht auflöst und aus breitgedrückten Fasern besteht.

*Das Muskelfleisch* besteht, wie wir bereits wissen, aus lauter neben einander liegenden, bald glatten und ungestreiften, bald quergestreiften Muskelfasern. Die Wandungen dieser Fasern, auch „Sarkolemma“ genannt, bestehen aus einer stickstoffhaltigen Substanz, dem sog. **Myosin** (früher auch „Fleischfibrin“ genannt), einem Eiweissstoffe, welcher nach dem Tode fest wird und die Todtenstarre bewirkt. Die *Muskel- oder Fleischflüssigkeit*, welche nebst etwas Fett in der Fleischbrühe enthalten ist, besteht aus Albumin, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin, Karnin, Inosit, Milchsäure u. a. m. Diese sämtlichen Stoffe sind für den Gerber von keiner Bedeutung.

Die Lederhaut, oder wie sie der Gerber nennt, die *Blösse*, besteht also hauptsächlich aus dem sehr festen Gewebe von Hautfasern, welche vielfach verästelt und durcheinander verflochten sind. H. R. PROCTER meint, die Struktur der Lederhaut könne, oberflächlich betrachtet, mit derjenigen eines feineren Wolltuches verglichen werden, welches sich aus wollenen Fäden zusammensetzt, von denen jeder aus einer grossen Anzahl von einzelnen Wollfäserchen besteht. Diese sondern sich an der äusseren Fläche des Tuches mehr oder weniger durch Weben von dem Faden ab, und legen sich zu einer dichten Oberfläche zusammen, in welcher keine getrennten Fäserchen mehr sichtbar sind, ähnlich wie dies auch in der Ledernarbe der Fall ist.

Was nun die chemische Zusammensetzung der Lederhaut anbelangt, wurde früher und wird noch jetzt recht viel von verschiedenen „Eiweissstoffen“ gesprochen, recte gefaselt, indem dadurch nur die grössere oder geringere Unkenntniss des wirklichen Thatbestandes verdeckt werden soll.

LIETZMANN führt in seiner nur zu viel falsche Anschauungen enthaltenden Schrift<sup>1)</sup>, seine Versuche mit der Fällung von Metallseifen in Eiweiss- und Leimlösungen an, durch welche er den Eiweissgehalt der Lederschichte zu beweisen meinte, womit aber gar nichts erwiesen wurde.

ROLLET<sup>2)</sup> und nach ihm REIMER<sup>3)</sup> meinten eine Fasersubstanz, das

1) „Die Herstellung des Leders in ihren chem. und physikal. Vorgängen, wissenschaftlich begründet“ (Berlin, 1880 Th. Grieben).

2) „Berichte der Wiener Akademie“ 30, 37, 39, 308 und DINGLER'S „Polytech. Journal“, 149, 298.

3) DINGLER'S „Polytech. Journal“ 1872, 205, 143.

„Fibroin“ und eine Zwischenzellen- oder Intercellularsubstanz, das „Coriin“ unterscheiden zu müssen. REIMER und nach ihm auch andere Forscher waren bemüht diese beiderlei Stoffe rein darzustellen und ihre Eigenschaften zu studiren.

Das „Coriin“ sollte der mit Wasser gewaschenen Haut durch gesättigtes Kalkwasser entzogen werden, aus welchem es durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure als flockiger Niederschlag ausgefällt wurde. Das nochmals in gleicher Weise gelöste oder gefällte Coriin stellt hiernach grauweiße, an der Luft nachdunkelnde, membranartige Blättchen dar, welche sich beim Schütteln mit Wasser in eine kleisterartige Masse verwandeln; sie sind löslich im Wasser, welches Spuren von Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden enthält, in Kalk- und Barytwasser, reinen Alkalien, sowie in 10%iger Kochsalzlösung, dagegen unlöslich in schwächerer oder stärkerer Lösung des letzteren, sowie in Essigsäure. Die empirische Formel sollte nach REIMANN  $C_{20}H_{50}N_{10}O_{15}$  sein<sup>1)</sup>.

Die eigentliche Bindegewebesubstanz, das „Fibroin“, sollte sich vom Coriin in mancher Hinsicht unterscheiden: es sollte in Kalkwasser unlöslich sein, wogegen sich das Coriin darin sehr leicht auflöst; dagegen sollte sich das Fibroin in Essigsäure, Salzsäure und anderen Säuren auflösen, und sich bei der Neutralisation wieder daraus abscheiden.

Zur Reindarstellung des „Fibroins“ wurde die gereinigte Blösse in Essigsäure eingelegt: die Haut quillt darin immer mehr auf, die Essigsäure löst einen Theil des „Fibroins“, welches sich nach der Neutralisation in Flocken abscheidet. Das reine „Fibroin“ soll sich im Wasser gekocht mit Leichtigkeit in Leim verwandeln. Aus der Elementaranalyse wurde die empirische Formel  $C_{20}H_{46}N_{10}O_{12}$  abgeleitet, so dass das „Coriin“ aus dem „Fibroin“ durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff und 2 Molekülen Wasser entstehen würde<sup>2)</sup>.

Die Fasersubstanz und die Zwischengewebesubstanz der Lederschichte sollten also nach REIMER zwei chemisch gänzlich verschiedene Substanzen darstellen, welche sich auch dadurch unterscheiden sollten, dass die erstere in Kalkwasser unlöslich, dagegen in Säuren löslich ist, wogegen die Zwischengewebesubstanz gerade entgegengesetzt in Säuren unlöslich und in Kalkwasser löslich wäre. Aber schon im Jahre 1893 äusserten VON SCHROEDER und Dr. PÄSSLER<sup>3)</sup> Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht. Auch B. WEISS<sup>4)</sup> hat häufig beobachtet, dass Hautpulver oder Hautstückchen, noch so lange gewaschen und dann sehr vorsichtig getrocknet, stets wieder von Neuem lösliche Stoffe an das Wasser abgeben. Es müssen daher fortwährend geringe Zersetzungen der Hautsubstanz stattfinden, und zwar auch dann, wenn antiseptische Mittel angewendet werden; der Uebergang der unlöslichen Hautsubstanz in die lösliche Form findet also, wenn auch nur langsam, bei jeder Temperatur statt. Dr. KÖRNER<sup>5)</sup>

1) E. HERBST und C. ENGLER in LADENBURG'S „Handwörterbuch d. Chemie“ (Breslau, Trewendt, 1887), IV. 328.

2) Weiteres findet man auch in Dr. CH. HEINZERLING'S „Grundzüge der Lederbereitung“ (Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1892), 12 u. f.; MUSSPRATT-STOHMANN „Technische Chemie“, III. Bd. (ebendort 1891), 1188 u. f.

3) In DINGLER'S „Polytechnischem Journal“ 1893, 287, 258.

4) „Der Gerber“, 1896, 517, 63.

5) „Beiträge“ I, 4.

erscheint es nicht ausgeschlossen, dass dieser Uebergang beim Leben des Thieres nur in sehr geringem Maasse vor sich geht und erst nach dem Tode mehr oder weniger eintritt.

Wir sind daher mit Dr. KÖRNER geneigt, der Hautsubstanz eine einheitliche Zusammensetzung zuzuschreiben: die lösliche Zwischenzellensubstanz befindet sich nur im Stadium der Verquellung, ist aber chemisch von der Fasersubstanz nicht verschieden. Es liegen hier also ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der Stärke. Auch bei dieser hielt man früher die im mikroskopischen Bilde differencirt erscheinenden Schichten für chemisch verschieden, zumal da sie auch in der Löslichkeit Unterschiede zeigten, und unterschied die Stärkcellulose von der Granulose. Aber nach ARTHUR MEYER<sup>1)</sup> besteht ein solcher Unterschied nicht, und die verschiedenen Stärkeschichten sind nur verschiedene Dichtigkeitszustände einer und derselben Substanz<sup>2)</sup>.

Dasselbe gilt wohl auch für die Fasersubstanz und die Zwischengewebesubstanz der Haut. Leider sind bis jetzt unsere Kenntnisse über die chemische Natur der Hautmasse noch ziemlich gering. Wir können uns hier auch nicht in wissenschaftliche Abhandlungen einlassen, wollen daher den Leser besonders auf die gediegene Arbeit Dr. Th. KÖRNER's „Beiträge zur Kenntniss der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei“<sup>3)</sup> verweisen und uns mit den nachfolgenden Thatsachen bescheiden.

Die Lederhaut, eigentlich bloss die weissen Hautfibrillen, schwellen bereits in kaltem Wasser leicht an und geben bei Anwendung einer mässigen Wärme eine klare Lösung, die nur im heissen Zustande klebrig ist und beim Abkühlen in eine feste Gallerte übergeht. Thatsächlich erhält man bei der Behandlung der weissen Hautfasern mit heissem Wasser bloss die Gelatine, und aus diesem Grunde wird die Hautsubstanz zu den leimgebenden Stoffen zugerechnet. Als solche bezeichnet man überhaupt gewisse stickstoffhaltige thierische Gewebe (Knochenknorpel, Lederhaut), welche beim Kochen mit Wasser das Glutin, den gewöhnlichen Tischlerleim, liefern, indem sich der grösste Theil der betreffenden Gewebe in heissem Wasser auflöst.

Das Glutin, auch Gelatine, Knochen- oder Hautleim, quillt in kaltem Wasser an, löst sich beim Kochen zu einer klebrigen Flüssigkeit auf und erstarrt dann beim Abkühlen zu einer Gallerte. Die Gerbsäure fällt aus der Leimlösung den gerbsauren Leim als einen gelblichen, zähen Niederschlag aus; im Hautgewebe verbinden sich die leimgebenden Substanzen ebenfalls mit Gerbsäuren und bilden das Leder.

Durch anhaltendes Kochen oder beim Kochen mit wenig Salpeter-

1) TOLLENS, „Kurzes Lehrbuch der Kohlehydrate“, Zweite Auflage, I. 172.

2) Dr. KÖRNER in seinen „Beiträgen“ I. 4.

3) In den „Jahresberichten der Deutschen Gerberschule zu Freiberg in Sachsen“ I. Theil im 9. Jahresberichte 1898—1899, II. Theil im 10. J. 1899—1900.



säure, oder durch konzentrierte Essigsäure verliert die Leimlösung das Vermögen zu gelatiniren und man erhält den sog. flüssigen Leim; das Glutin wird nämlich peptonisirt, und man vermag auf diese Weise die wasserlöslichen Glutinpeptide rein darzustellen.

Das Glutin ist zwar seiner chemischen Zusammensetzung nach dem Eiweiss ganz ähnlich, es vermag aber die spezifischen Funktionen desselben im thierischen Stoffwechsel nicht zu vertreten, und kann daher auch als identisch mit demselben nicht betrachtet werden. Es ist dies auch aus dem Umstande ersichtlich, dass die getrocknete Blösse in kaltem Wasser zwar ebenso wie die Gelatine anschwillt, aber sie ist darin nicht wie diese bei Anwendung von Wärme leicht löslich, sondern muss erst eine beträchtliche Zeit lang gekocht werden, wenn sie in Lösung übergehen soll. Die weissen Fasern sind daher mit der Gelatine nicht völlig identisch; vielleicht unterscheiden sie sich davon durch ihren Gehalt an Wasser, da auch die gewöhnliche Gelatine nach scharfem Trocknen in Wasser weniger löslich wird.

Das Glutin ist in der Hautsubstanz in organisirter Struktur, als sog. Collagen enthalten, und wird erst bei höherer Temperatur im Wasser löslich und so auch in seinen Molekülen leicht beweglich. Es setzt, wie gesagt, die Hautfibrillen zusammen, geht aber in Berührung mit Wasser bei jeder Temperatur in Lösung und bildet so die Zwischengewebe substanz, wobei sich wahrscheinlich unter bestimmten Verhältnissen auch bestimmte Gleichgewichtszustände einstellen.

Wir wollen zuletzt noch die chemische, elementare Zusammensetzung der drei nahe verwandten Körper, nämlich des Eiweiss, des Glutins und der Blösse anführen, damit ihre nahe Verwandtschaft besser hervortritt, obwohl, wie besonders aus der organischen Chemie bekannt ist, eine bedeutende Anzahl von chemisch ganz verschiedenen Stoffen existirt, welche eine und dieselbe procentuelle, elementare Zusammensetzung besitzen.

	Eiweiss 1)	Glutin 2)		Blösse 3)
Kohlenstoff . . . . .	50·0—55·0 %	50·09 %	50·04 %	50·20 %
Wasserstoff . . . . .	6·8—7·3 "	6·67 "	6·8 "	6·40 "
Stickstoff . . . . .	15·4—18·2 "	18·12 "	18·3 "	17·80 "
Schwefel . . . . .	0·4—5·0 "	0·57 "	0·1 "	0·20 "
Sauerstoff . . . . .	22·8—24·1 "	24·55 "	24·5 "	25·40 "

1) Nach E. DRECHSEL in LADENBURG'S „Handwörterbuch der Chemie“, 1885, III. 540.

2) Nach PAAL in den „Berichten der deutschen chem. Gesellschaft“, 1892, 25, 1202 und aus HIRZEL'S „Katechismus der Chemie“, (Leipzig, J. J. Weber, 1894) 378.

3) Nach Dr. VON SCHROEDER im 5. Jahresberichte der Deutschen Gerberschule in Freiberg. 1894, 15.

Das leimgebende Gewebe, das Collagen, wird zur Leimfabrikation, dem sog. Leimsieden benutzt. Zu diesem Behufe werden die von Fett, Haaren und der Oberhaut befreiten Hautabfälle, also Blössenstücke und das Streckfleisch (ebenso wie Sehnen, Ohren, Schwanzstücke, Füße, Pergamentspäne, Hasen- und Kaninchenhäute und besonders auch entfettete Knochen) mit Dampf oder kochendem Wasser so lange behandelt, bis sie sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, dem sog. Leimwasser aufgelöst haben. Dieses Leimwasser wird geklärt, konzentriert und in Formen oder auf Glastafeln gegossen, wo es zu einer Gallerte erstarrt; diese wird bei niedriger Wärme aber bei stetem Luftwechsel so rasch als möglich getrocknet und liefert den mehr oder weniger reinen Leim; die reinste Leimsorte, wie sie in klaren, dünnen Blättchen verkauft wird, heisst Gelatine. Das sog. „Streckfleisch“, wie es beim Entfleischen abfällt, ist nichts anderes als das Unterhautbindegewebe, welches aus den weissen Hautfasern, den Fleischmuskeln und Fett besteht. Beim Leimkochen wird das Fett abgeschöpft und das Fleisch durch Filtration der Leimbrühe abgesondert.

Das Glutin ist mit dieser Gelatine identisch, es stellt eine farblose, durchsichtige, amorphe, sehr zähe, geruch- und geschmacklose Substanz dar, welche im Wasser untersinkt, bei längerem Liegen darin unter Aufnahme seines zwölffachen Gewichtes Wasser zur weichen, biegsamen Masse aufquillt, sich dann in warmem Wasser zur farblosen, schleimigen Flüssigkeit auflöst, welche klebende Eigenschaften besitzt und beim Erkalten wieder zu einer gallertartigen Masse erstarrt. Durch Gerbsäure wird es aus reinen Auflösungen gefällt, aber nur dann, wenn Salze zugegen sind<sup>1)</sup>.

Alkohol, Aether, Fette und flüchtige Oele lösen den Leim nicht auf, dagegen ist er in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure löslich. Beim Erhitzen schmilzt er und giebt bei der trockenen Destillation eine grosse Anzahl verschiedener Verbindungen. Durch längeres Kochen einer Leimlösung verliert dieselbe die Fähigkeit Gallerte zu bilden, indem sich der Leim in sog. Leimpepton verwandelt; dieselbe Veränderung erleidet er anscheinend auch unter der Einwirkung von schwachen Säuren. Wird Leim anhaltend bei 130<sup>o</sup> erhitzt, so verliert er etwa 0.75% an Gewicht und verwandelt sich in eine in Wasser unlösliche, dem Collagen ganz ähnliche Substanz, welche auch wie dieses wieder in Leim zurück verwandelt werden kann.

Wenn man die Haut durch Kochen mit Wasser vom Collagen befreit und dann mit Ammoniak behandelt, so bleibt ein Rückstand, der sich in Kupfer- oder Zinkoxydammoniak löst; aus diesen Lösungen wird er durch Neutralisation in Verbindung mit wechselnden Mengen Metall wieder gefällt. Durch konzentrierte

<sup>1)</sup> WEISKE in der „Zeitschrift für physiol. Chemie“, VII. 460.

Schwefelsäure wird er in Glykokoll übergeführt; mit Kali giebt er anscheinend weder Tyrosin noch Leucin in erheblicher Menge<sup>1)</sup>.

Die Hautsubstanz ist keinesfalls ein chemisch inaktiver Körper. Das Glutin zeigt nämlich die Eigenschaft, sowohl mit Säuren als auch mit Basen chemische Verbindungen eingehen zu können, was man als *amphotere Reaktion* bezeichnet. Dieses Vermögen kommt von seiner chemischen Natur her, und es ist nach den Forschungsergebnissen von PAAL wahrscheinlich, dass das Glutin gleichzeitig Karboxyl- und Amidogruppen enthält.

Bei der Bildung der meisten organischen Säuren aus den Kohlenwasserstoffen der Aethanreihe und des Benzols tritt an die Stelle von je einem Atom Wasserstoff je ein Molekül der sog. *Karboxylgruppe* CO(OH) oder CO<sub>2</sub>H. Säuren mit dieser Gruppe heissen *Karbonsäuren*, die vom Benzol hergeleiteten *aromatische Säuren*. Durch Vertretung von einem Atom Wasserstoff durch ein Molekül der Karboxylgruppe entstehen *einbasische Säuren* u. s. w., aus dem Benzol kann sogar durch Substitution aller sechs Wasserstoffatome durch sechs Karboxylmoleküle eine *sechsbasische Säure* C<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>6</sub> die *Mellithsäure* entstehen. Die eine Karboxylgruppe enthaltenden organischen Verbindungen wirken als *Säuren*, indem der Wasserstoff des Karboxyls durch ein Metall oder eine andere Gruppe ersetzt werden kann.

Das Ammoniak NH<sub>3</sub> bildet den Typus für eine grosse Anzahl chemischer Verbindungen, die als ein oder mehrere Moleküle von Ammoniak betrachtet werden können, in welchem die Wasserstoffe theilweise oder ganz durch andere Elemente oder Radikale ersetzt sind. Derartige Produkte heissen *Amine*. Die Abkömmlinge dieser Amine zerfallen wieder in drei verschiedene Gruppen, je nachdem nur ein Atom oder zwei oder alle drei Atome Wasserstoff des Ammoniakmoleküls durch andere Elemente oder Radikale ersetzt sind. Dabei entstehen, wenn bloss ein Wasserstoffatom substituiert ist, *Abkömmlinge mit dem Ammoniakrest* NH<sub>2</sub> der sog. *Amidogruppe*, die sog. *Amide*. Amidverbindungen sind also diejenigen, welche die Amidogruppe NH<sub>2</sub> enthalten und sich daher den Säuren gegenüber als Basen verhalten.

Doch die Hautsubstanz, obwohl amphoter, ist vorwiegend als alkalisch reagierend anzusehen, weil sie nach PAAL'S Untersuchungen<sup>2)</sup> den Stickstoff in drei verschiedenen Verbindungsformen enthält und die Produkte ihrer Spaltung durch chemische Eingriffe oder Fäulniss vorwiegend alkalisch sind. Dies ist wohl der Grund davon, dass gerade die Säuren eine besonders stark schwellende Wirkung auf die Haut ausüben.

Dabei kann aber mit HOFMEISTER und PAULI angenommen werden, dass ein amphoter reagirender Körper auch mit einem neutralen Salze zu einem Doppelsalze zusammentreten kann, ohne dass dieses neutrale Salz vorher eine Spaltung erlitten hat. Dass solche chemische Reaktionen zwischen der Hautsubstanz und verschiedenen anorganischen, elektrolytisch dissociirten Verbindungen stattfinden, wird übrigens dadurch mehr als wahr-

<sup>1)</sup> K. B. HOFMANN, „Lehrbuch der Zoochemie“ (Wien 1876), 23.

<sup>2)</sup> „Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft“ 1896, **29**, 1084. Hier nach KÖRNER'S „Beiträgen“ II. 11.

scheinlich gemacht, dass sie von sehr erheblicher Beständigkeit sind. Man kann z. B. Säuren und auch gewisse Salze aus der Haut und sogar aus dem Leder durch Behandlung mit Wasser nur sehr schwer entfernen.

Wenn aber eine solche chemische Reaktion zwischen Glutin und irgend einem anderen Reagens erfolgt, so kann man a priori annehmen, dass die neue Verbindung von dem ursprünglichen Ausgangsmaterial nach allen Richtungen hin verschiedene Eigenschaften aufweist.

### c) Physikalische Eigenschaften der Haut.

Die Entstehung des Leders aus der Hautblösse wurde früher fast ausschliesslich von dem chemischen Standpunkte aus, und daher auch recht einseitig, betrachtet. Die Gerbung selbst, obwohl bei ihr auch chemische Umbildungen der Gerbstoffe stattfinden, ist zunächst ein physikalischer und erst in zweiter Reihe ein chemischer Process, welcher durch die physikalischen Eigenschaften der Haut hervorgebracht wird.

In seiner verdienstvollen, leider aber nur zu viele falsche Anschauungen enthaltenden Schrift „*Traité pratique de la Fabrication des cuirs et du travail des peaux*“<sup>1)</sup> äussert sich Ing. A. M. VILLON in folgender Weise: „Die faserige Struktur der Haut ist zur Herstellung des Leders unerlässlich. Platten von Gelatine, Eiweiss, oder von der durch Druck zusammengeschmolzenen Hautsubstanz<sup>2)</sup> etc., können kein Leder ergeben. Die äusseren Schichten verbinden sich mit dem Gerbstoffe und bilden eine undurchdringliche Masse von gerbsaurer Verbindung, welche den Gerbstoff weiter in das Innere nicht eindringen lässt. Die anatomische Struktur ist also durchaus unerlässlich.“

Aber die anatomische Struktur der Haut allein vermag nicht die verschiedenen Prozesse zu erklären, welchen sie bei der Gerbung unterworfen wird. Man muss hierzu auch ihre übrigen physikalischen und theilweise auch chemischen Eigenschaften herbeiziehen, um eine auch nur für unsere heutigen, noch recht mangelhaften Kenntnisse ausreichende Erklärung zu geben. Dabei sind wir im Stande, die bereits früher angeführte Arbeit Dr. TH. KÖRNER's zu benützen, in welcher unser bisheriges Wissen in dieser Hinsicht übersichtlich angeführt ist.

Eine wesentliche Eigenschaft der Haut, welche auch für die Gerbung die grösste Bedeutung besitzt, ist ihre Quellungsfähigkeit. Dabei quillt nicht die Oberhaut sondern bloss die Lederhaut an, und weil nur diese zu Leder verarbeitet wird, werden wir uns bloss mit der letzteren befassen.

1) Paris, Librairie Polytechnique, Baudry et Cie Éditeurs, 1889, 503.

2) Die Haut verliert durch keinen, noch so hohen Druck allein ihre Faserstruktur; durch Kochen im Wasser unter Druck geht sie in Leimgallerte über, welche erst nach Austrocknen Leim liefert.

Unter **Quellung** oder **Imbibition** versteht man die Aufnahme der Flüssigkeit seitens eines festen Körpers, ohne dass eine chemische Veränderung desselben eintritt. Sie geht stets mit einer Gewichtsvermehrung, in den meisten Fällen, wenn nicht immer, auch mit einer Volumvergrößerung des festen Körpers einher. Man fasst dabei unter **Quellung** gewöhnlich drei ganz verschiedene Vorgänge zusammen, welche zwar häufig neben einander zur Geltung kommen, jedoch strenge auseinander zu halten sind; nämlich:

1. die **kapillare Quellung**, bei welcher eine poröse Masse in vorgebildete, nach aussen offene und daher meist mit Luft gefüllte Hohlräume Flüssigkeit aufnimmt, z. B. eine poröse Thonmasse mit Wasser getränkt.

2. **Quellung durch Endosmose**, wenn eine poröse Substanz in vorgebildete, abgeschlossene, mit löslichen Stoffen oder Flüssigkeit gefüllte Hohlräume durch Endosmose Flüssigkeit aufnimmt, z. B. bei Aufnahme von Salzlösungen durch pflanzliche Organe.

3. **Molekulare Quellung**, wenn eine homogene porenfreie Masse unter Volumvergrößerung Flüssigkeit aufnimmt. Hierher gehören die meisten schlechtweg als „**Quellung**“ genannten Vorgänge, soweit sie chemische Stoffe betreffen z. B. **Quellung der Gelatine**.

Dieser Unterschied zwischen kapillarer und molekularer Imbibition muss also besonders hervorgehoben werden, indem er häufig ausser Acht gelassen wird, wohl aus dem Grunde, weil alle drei Formen der Imbibition nebeneinander auftreten können, z. B. wenn sich ein Badeschwamm mit Wasser vollsaugt.

Bereits CHEVREUL, LIEBIG und C. LUDWIG sind zu der Ansicht gelangt, dass das Wasser in den quellbaren Körpern in zweierlei Form enthalten ist: ein Theil davon ist nämlich nur locker gebunden und leicht entfernbar, ein anderer aber „durch chemische Affinität“ in fester Verbindung vorhanden. Dabei besitzen die quellbaren Körper eine so grosse Verwandtschaft zum Wasser, dass sie es sogar dem Chloralcium und der Schwefelsäure zu entziehen vermögen, welche Körper bekanntlich ihrer grossen Hygroskopicität wegen in Laboratorien zum Entwässern von verschiedenen Körpern verwendet werden. Die **Quellung** ist also von der Wasseraufsaugung poröser Körper völlig verschieden, ebenso wie in den gequollenen Körpern organischer und anorganischer Natur das Wasser in verschiedenen Zuständen enthalten ist.

Dabei lassen sich aber die Erscheinungen der kapillaren und molekularen Imbibition von einander nie völlig trennen; jedoch machen sich die letzteren bei Körpern, welche eine grosse Oberfläche bieten, mehr bemerkbar, als bei einfach porösen.

Für unsere Zwecke ist bloss die echte **Quellung**, also die molekulare Imbibition von Bedeutung, ein Vorgang eigener Art, der zu den überaus wichtigen Absorptionserscheinungen gehört. Ueber die Art der Bindung

des Wassers in molekular imbibirten Kolloiden<sup>1)</sup> bestehen zur Zeit nachfolgende drei Erklärungsweisen:

Nach der ältesten Ansicht von NÄGELI (1858), welche erst später (1890) J. H. VAN T'HOFF weiter entwickelt hat, bildet das Wasser mit dem gequollenen Körper eine „feste Lösung“. Nach der anderen, welche sich an die Ansichten VILHELMY'S<sup>2)</sup> anlehnt, befindet sich das an der Oberfläche der Kolloide absorbierte Wasser in einem besonderen kondensierten Zustande. Diese Auffassung entfernt sich nicht weit von der ersten, da nach BODLÄNDER<sup>3)</sup> die Absorption als ein besonderer Fall der festen Lösung zu betrachten ist. O. BÜTSCHLI endlich<sup>4)</sup> versucht diese Erscheinungen durch die Annahme einer Struktur von mikroskopisch feinen bienenwabenartigen Zellen der quellbaren Körper aufzuklären. Solche wabig gebaute Gerüste sollen aus ungemein kleinen Hohlräumen von  $\frac{1}{1000}$  mm Durchmesser bestehen, deren Wände auf etwa  $\frac{1}{10000}$  mm abgeschätzt werden.

Welche Anschauung die richtige ist, kann jetzt noch schwer entschieden werden, doch lassen sich die Quellungserscheinungen der Haut reinem Wasser gegenüber aus den Gesetzen der Thermodynamik herleiten. Den bisherigen Untersuchungen über das Verhalten quellbarer Stoffe gegen Wasser und andere Flüssigkeiten kann man nach Dr. KÖRNER<sup>5)</sup> etwa nachstehende Sätze entnehmen:

---

1) Den Begriff der Kolloide im Gegensatz zu den Krystalloiden hat GRAHAM (Comptes rendus LIII. Annalen der Chemie und Pharmacie 1862, **121**, 1, NERNST, „Theoret. Chemie“ 2. Aufl. 383) in die Wissenschaft eingeführt. Danach sind *Kolloide* (vom lateinischen collum = der Leim) solche Körper, denen die Eigenschaft abgeht, durch vegetabilische oder animalische Membranen zu diffundiren. Sie sind nicht krystallisirbar und besitzen zumeist einen muscheligen Bruch. In ihren Lösungen werden sie nur durch geringe Kraft erhalten, tragen zu der Flüchtigkeit des Lösungsmittels nur wenig bei und werden durch Zusatz von Krystalloiden niedergeschlagen. Die *Krystalloide* haben dagegen die Eigenschaft, direkt oder in Verbindung mit anderen Körpern, Krystallform anzunehmen und diffusionsfähig zu sein; dabei werden sie in ihren Lösungen durch eine gewisse Kraft aufrecht gehalten und vermindern die Flüchtigkeit des Lösungsmittels, namentlich des Wassers. Ihre Lösungen sind dadurch charakterisirt, dass sie nicht leimig sind und stets einen Geschmack besitzen.

Diese Unterschiede erschienen GRAHAM so bedeutend, dass er sie als „zwei verschiedene Welten der Materie“ bezeichnete. Die Natur der meisten kolloidalen Körper ist bis jetzt noch wenig erforscht, weil die bisherigen Forschungsmethoden der Chemie nur auf krystallisirbare Körper anwendbar sind. Doch haben die neueren Forschungen ergeben, dass ein principieller Unterschied zwischen den Kolloiden und Krystalloiden nicht besteht und dass sich vielmehr alle Uebergänge zwischen beiden vorfinden.

2) POGGENDORFF'S „Annalen“ 119, 121, 122. Hier KÖRNER l. c. II. 4.

3) Im „Neuen Jahrbuche f. Mineralogie etc.“ XII., I. Beilage, Heft 52—114.

4) „Über den Bau quellbarer Körper“ (Göttingen, 1896) und „Untersuchung über Strukturen“ (Leipzig 1898); in beiden Publikationen ist auch die einschlägige Litteratur angeführt. Doch wird die Ansicht BÜTSCHLI'S noch viel umstritten. Siehe z. B. PASCHELES (Pauli) „Archiv für die gesammte Physiologie“ 1898, **71**, 15; HARDY, „On the structure of cell protoplasm.“ Im „Journal of Physiology“ 1899, **24**, 162.

5) Dr. KÖRNER l. c. I. 13.

1. Ein quellungsfähiger Körper nimmt, in Wasser gebracht, eine endliche Menge desselben, bis zu einer nicht zu übersteigenden Grenze, dem Quellungsmaximum zu. Dieses Quellungsmaximum liegt bei der Haut im Jugendzustande der Thiere höher als im Alter, was in einem anderen Molekularzustande der Hautsubstanz begründet sein mag; es geht dies aus den von SCHRÖDER und PÄSSLER ermittelten Wassergehalten verschiedener Blössen hervor.<sup>1)</sup> Der Praktiker bezeichnet ein hohes Quellungsvermögen als „schwammige Textur“ und es haben diese Verhältnisse bekanntlich grossen Einfluss auf das Lederrendement.

2. Das Quellungsmaximum ist abhängig von der chemischen Natur des Körpers sowohl als der Flüssigkeit, von der Kohäsion und Elasticität des quellbaren Körpers, der Temperatur und von der inneren Reibung der Flüssigkeit.

3. Die Quellung schreitet nicht durch die ganze Masse des Körpers gleichmässig fort, sondern die äusseren Schichten erreichen das Quellungsmaximum früher als die inneren.

4. Das Volumen des gequollenen Körpers ist kleiner als sein ursprüngliches Volumen plus dem der aufgenommenen Flüssigkeit. Die Quellung ist daher im Ganzen mit einer Volumverminderung verknüpft; ein Vorgang, wie er auch beim Vermischen von Flüssigkeiten (z. B. Wasser und Alkohol) vorkommt.

5. Die Quellung ist regelmässig von Wärmeentwicklung begleitet. Dieser Satz erklärt uns die dem praktischen Gerber sehr bekannte Erscheinung, nämlich des Schwellens der Haut in kaltem und des Verfallens in warmem Wasser. Die Quellung strebt einem Maximum zu, nach dessen Erreichung sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, der von verschiedenen Faktoren, darunter auch von der Temperatur abhängt. Nun begünstigt aber die Temperaturerniedrigung das unter Wärmeentwicklung gebildete System<sup>2)</sup>, und weil bei der Quellung Wärme entbunden wird, so folgt daraus, dass die Kälte die Quellung begünstigt, die Wärme sie aber behindert.

Noch mehr als in reinem Wasser quellen die Häute in ganz verdünnten, schon halbprocentigen Lösungen ziemlich schwacher, selbst organischer Säuren oder Alkalien stark auf, wobei nur geringe Mengen der Hautsubstanz aufgelöst werden. In etwas stärkeren Lösungen quellen sie weniger an, lösen sich aber mehr auf, bis sie sich bei hinreichend langer Einwirkung vollständig auflösen, ohne sich aber zu zersetzen. Sehr starke Säuren und Alkalien zersetzen aber das Hautgewebe in einfachere Produkte, zunächst in Peptone, dann in Amidosäuren, Ammoniak und viel-

1) DINGLER's „Polytechnisches Journal“ 1885, 257, 301.

2) Es ist der umgekehrte VAN T'HOFF'sche Satz, dass die steigende Temperatur das unter Wärmeabsorption gebildete System begünstigt. VAN T'HOFF, „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie“ (Braunschweig, Vieweg & S., 1898), 158.

leicht noch andere Spaltungsprodukte. Diese quellend wirkende Eigenschaft der Säuren auf die Hautfasern wird bekanntlich dazu benützt, die Haut für die Aufnahme des Gerbmittels empfänglicher zu machen, und ausserdem ein Aufflechten der zusammengesetzten Faserbündel in die Primärfasern und dadurch zugleich eine Vergrösserung ihrer Oberfläche zu bewirken. Wird dieser Quell- und Schwellprocess zu weit geführt, so muss dadurch augenscheinlich die Haltbarkeit der Faser wesentlich leiden.

Das Formaldehyd, welches jetzt in der modernen Schnellgerberei, besonders von Sohl- und Riemenleder, eine wesentliche Rolle spielt, schwillt die Haut trotz seiner starksauren Reaktion nicht an, wie häufig angenommen wird, sondern fixirt bloss die Schwellung der Hautblösse.

Aldehyde entstehen aus den Alkoholen durch gemässigte Oxydation, wobei sich zwei Wasserstoffatome abspalten. Das Formaldehyd, auch *Ameisensäurealdehyd* oder *Methylaldehyd*  $\text{CH}_2\text{O}$ , bildet sich als stechend riechendes Gas bei der Oxydation von Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wenn man dessen mit Luft gemischte Dämpfe über eine beim Beginn des Versuches zum schwachen Glühen erhitztes Kupferdrahtnetz leitet. Beim starken Abkühlen des gasförmigen Aldehyds kondensirt es sich zu einer relativ lange haltbaren Flüssigkeit mit dem Siedepunkte von  $-21^\circ$ . Es wird auch von Wasser aufgenommen und ist in verdünnter Lösung ziemlich beständig. Das Formaldehyd ist ein starkes Reduktionsmittel, es scheidet z. B. aus ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel ab.

Das Formaldehyd kommt jetzt unter verschiedenen Namen und auch mit mannigfaltigen Stoffen gemischt in den Handel. Die chemische Fabrik KOENIGSWARTER & EBELL in Linden vor Hannover verkauft es unter dem Namen „Formol“ als 40%ige wässrige Lösung (100 kg für 125 M.); die Berliner chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. SCHERING in Berlin N, Müllerstr. 170—171, als „Formalin“ ebenfalls eine 40%ige Lösung mit Säuren versetzt; chemische Fabrik SEELZE, vorm. MERCKLIN & LÖSEKAMM in Hannover, Bahnhofstrasse 7, als „Formatol“ mit 11,5% Formaldehyd und etwa 7% fremder Substanz (zumeist Glycerin und etwas Zucker); Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen: „Formoltan“ mit 13% Formaldehyd und 27% fremde Stoffe, zumeist Zucker und wenig Glycerin<sup>1)</sup>; „Pralloformin“ soll ein mit Milch- und Buttersäure versetztes Formaldehyd sein.

Das Formaldehyd ist ein sehr energisches Antisepticum und wird daher zur Desinfektion (bei ansteckenden Krankheiten, auch in der Gerberei gegen Milzbrand, und zur Verhütung der Fäulniss bei Häuten) sowie zur Herstellung von einer Art Sämischleder verwendet.

Man nimmt zum Anstellen des Formaldehydbades 2 l 40%iges Formaldehyd für 1000 l Wasser; bei weiterer Verwendung wird mit  $1-1\frac{1}{4}$  l Formaldehyd zugebessert. Die angefärbten und entweder in Sauerbrühen oder in künstlichem Säurebad angeschwellten Häute lässt man von der Brühe gut abrinnen und bringt sie in das Formaldehydbad.

Die derart behandelten Blössen fallen auch in schwachen Lohfarben mit geringem Säuregehalte nicht zurück, wogegen sie aus ziemlich starken Gerbstoffbrühen den Gerbstoff leicht aufnehmen, ohne dass sich die Narbe zusammenzieht, so dass die Haut gemächlich durchgerberbt werden kann.

1) „Der Gerber“, 1899, 600, 219.



## II. Abschnitt.

### Das Wesen der Gerbung. Die verschiedenen Gerbeverfahren und Ledersorten.

---

Die rohe oder „grüne“ Thierhaut ist wegen ihres Gehaltes an leimgebenden Stoffen und an Wasser sehr zu Fäulniss geneigt, so dass sie, sich selbst überlassen, leicht verfault und völlig zerstört wird. Die Gerbung hat nun den Zweck, die Thierhaut haltbar und dabei auch geschmeidig und biegsam zu machen, oder sie wenigstens derart vorzubereiten, dass sie durch Stollen jene Eigenschaften erhält.

Man behandelt daher die zweckmässig vorbereitete Haut mit verschiedenen Gerbmitteln, welche sie in richtiges Leder überführen, aber bevor dies geschieht, muss die Haut von der Oberhaut sammt den Haaren und von dem Unterhautbindegewebe befreit werden, denn nur die sog. Lederschichte, oder die Blösse, wie sie der Gerber nennt, wird gerberbt. Die vorbereitenden Arbeiten des Gerbers bezwecken also die Herstellung der Blösse. Diese besteht, wie wir bereits wissen, aus einer grossen Anzahl von Faserbündeln, welche bis 75<sup>0</sup>/<sub>10</sub> und noch mehr Wasser festhalten. In diesem Wasser ist die Zwischengewebesubstanz aufgelöst; wird die Blösse getrocknet, so klebt jene Substanz die Hautfasern zusammen und es resultirt eine zähe, hornartige, durchsichtige Masse, das sog. *Hornleder*. Ausserdem enthält noch eine jede Blösse mehr oder weniger Fett und etwas anorganischer Stoffe, die sog. Asche, deren Gehalt besonders beim Kälken und beim Gerben, hauptsächlich mit mineralischen Stoffen, anwächst.

Die Herstellung des Leders besteht also im Ausgerben der Blösse. Nun ist die Ledererzeugung so alt wie die Menschheit selbst: sobald der Mensch das Bedürfniss fühlte, seine eigene Blösse zu bedecken, hat er dazu sicherlich die Haut des von ihm erlegten Thieres verwendet. Aber die Härte der trockenen Rohhaut hat ihn nur zu bald gezwungen, dieselbe durch Einfetten weich zu machen: so war die Erfindung der Fett- oder Sämischgerberei gemacht. Es dauerte wohl nicht lange und bei Ge-

legenheit einer Fäulnis bemerkte er, wie das Haar leicht abgeht, und indem er die so enthaarte Haut zu färben versuchte, hat er die Lohgerberei erfunden. Auch dieses Gerbeverfahren ist uralte: nicht nur geschichtliche Quellen, sondern auch die in den Pharaonengräbern erhaltenen Lederwaaren sind hierfür ein schlagender Beweis<sup>1)</sup>. Ja man hat in den Pyramiden Sandalen und Frauenschuhe vorgefunden, welche schön bemalt waren. Verhältnissmässig viel später haben die Sarazenen und Araber die Gerbung mit Kochsalz und Alaun, die Weissgerberei, kennen gelernt, welche Kunst von den Mauren nach Spanien überbracht wurde.

Die Gerberei war selbstverständlich zunächst eine Hausindustrie, erst später entwickelte sie sich zu einem Handwerke, obwohl schon bei den Juden die Gerber als eine spezielle Kaste betrachtet wurden, die genötigt war, ihre Gerbereien ausserhalb der Stadtmauern anzulegen. Wie bei jedem Handwerke war auch die Gerberei ein empirisches Gewerbe, bis die französische Revolution und die napoleonischen Kriege einen solchen bisher ungeahnten Bedarf an Leder zeitigten, dass unbedingt neue Methoden zu seiner Herstellung erfunden werden mussten. Dies ist auch wirklich gelungen, denn in der „Geschichte der französischen Revolution“ von THIERS lesen wir, wie ROBERT LINDET in seinem am 20. September 1794 dem National-Konvente vorgelegten Berichte ausführte: „Wir haben die Künste verfolgt und doch haben sie uns die Kanonen giessen gelehrt. Die Künste waren es, welche die Metalle reinigten und verarbeiteten, welche das Leder zurichteten, dass es binnen acht Tagen zur Verarbeitung brauchbar wurde.“ Aber zur grössten Verwunderung musste man sich in den wissenschaftlichen Kreisen gestehen, dass man von der Ledererzeugung gar nichts weiss, dass man von den Processen, welchen die Rohhaut bei Verarbeitung zu Leder unterworfen wird, keine Ahnung hat, obwohl das Produkt ein jeder von uns täglich verwendet. Aber gerade diese fast undenkbare Unwissenheit hat die hervorragendsten Vertreter der Wissenschaft veranlasst, sich mit der Gerberei und zunächst mit dem Wesen des Leders zu befassen. Dabei wurde in erster Reihe das lohgare Leder, als das wichtigste Produkt der Gerberei, ins Auge gefasst.

Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts versuchte SÉGUIN eine Erklärung der Lohgerbung zu geben. Nach demselben sollte der Gerbeprocess nichts weiter sein, als eine einfache Präcipitation der Leimschubstanz oder der desoxydirten Haut durch den fällend wirkenden Gerbstoff; das Leder sollte also eine gerbsaure Leimschubstanz darstellen.

Aehnlich definirten auch BERZELIUS und DUMAS das Leder als

---

1) Die Fabel nennt SCHING-FANG, einen Beherrscher der Chinesen, PLINIUS dagegen einen gewissen TYCHIUS als Erfinder der Gerberei, unter welcher früher ausschliesslich die Lohgerberei verstanden wurde. Siehe J. H. M. VON POPPE „Geschichte der Erfindungen und Entdeckungen“ (Frankfurt a. M., 1847), 178.

eine Vereinigung der beiden Bestandtheile „Gerbsäure und Hautfaser“, ohne dass sie näher auf die Art dieser Vereinigung eingingen.

Diese Anschauung blieb lange die vorherrschende, bis im J. 1858 Prof. Dr. F. L. KNAPP seine umfassenden Untersuchungen in DINGLER's Polyt. Journal und in einer Brochüre „Die Natur und das Wesen der Gerberei“ (München 1858) veröffentlichte, welche die bisherigen Anschauungen über den Gerbeprocess völlig umstürzten. KNAPP hat zuerst nachgewiesen, dass das Leder keine chemische Verbindung von Gerbstoff mit dem leimgebenden Hautgewebe sei, indem er seine Behauptung damit begründet, dass

1. andere leimgebende Stoffe bei gleicher Behandlung kein Leder ergeben;

2. dass die verschiedensten Stoffe eine Ueberführung der Haut in's Leder bewirken können;

3. dass die histologische Form des Hautgewebes bei der Ueberführung in Leder unverändert bleibt, während sie in der Regel verschwindet, wenn chemische Verbindungen mit anderen Körpern stattfinden;

4. die chemischen Eigenschaften des auf die Haut niedergeschlagenen Körpers sind dieselben, wie im ungebundenen Zustande;

5. die Quantität der auf der Faser niedergeschlagenen Stoffe geht nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen vor sich;

6. die Verbindung zwischen Gerbstoff und Hautfaser kann bei manchen Ledern, so z. B. bei dem weissgaren Leder, schon durch Wasser wieder aufgehoben werden.

Es ist recht verleitend, zu diesen einzelnen Punkten weitere Kommentare zu geben, denn, wie wir heute wissen, ist nicht Alles genau so, wie es KNAPP behauptet. Nur als ein Beispiel möchten wir zum Punkt 4. anführen, dass sich nicht sämtliche Gerbmateriale in ihrer ursprünglichen chemischen Eigenschaft in der Haut ablageren: wir werden noch erfahren, dass z. B. der Alaun bei der Alaungerbung und die verschiedenen Chromsalze bei der Chromgerbung auch chemische Veränderungen erleiden, und dass auch das derart gegerbte Leder nicht mehr (wie im Punkt 6. behauptet wird) wieder entgerbt werden kann.

„Das Leder,“ führt KNAPP weiter aus<sup>1)</sup>, „ist keine chemische Verbindung von Gerbmittel und Haut oder Leimsubstanz, sondern besteht aus mehr oder weniger isolirten Fasern der Bindegewebesubstanz, die durch Zwischeneinlagerung der heterogensten Dinge, Gerbstoff in ursprünglichen oder mehr oder weniger verändertem Zustande, Fett, Salzen, Seifen und dergleichen, verhindert werden, beim Trocknen zusammenzukleben. Ebenso wie pflanzliche und thierische Fasern die Eigenschaft haben, direkt oder durch Vermittlung von Beizen Farbstoffe aus Lösungen auf sich niederzuschlagen, so zeigen auch die Fasern des Bindegewebes, namentlich wenn

1) DINGLER's Polyt. Journal, 1859, 149, 305.

sie durch Operation des Schwellens in einen hochgequellten Zustand versetzt worden sind, ein ganz analoges Verhalten gegen die verschiedenen zum Gerben zu benutzenden Materialien. Sie entziehen dieselben den Lösungen oder fangen dieselben durch Kapillarwirkung auf und umkleiden sich mit denselben derartig, dass beim Trocknen des Gewebes ein Zusammenkleben der Fasern nicht mehr eintritt, wodurch die dem Leder eigenthümliche Geschmeidigkeit erreicht wird.

Und ebenso wie die Farbstoffe durch geeignete Behandlung den gefärbten Stoffen je nach ihrer Beschaffenheit mehr oder weniger leicht wieder entzogen werden können, so lässt sich auch aus dem Leder der eigentlich gerbende Stoff je nach seiner Natur mehr oder weniger leicht durch geeignete Behandlung entfernen, wobei die ursprüngliche Haut mit allen ihren histologischen und chemischen Eigenschaften zurückbleibt.“

Es sei hierzu gleich bemerkt, dass durch Gerbung nicht immer direkt ein geschmeidiges Leder resultirt, wie dies z. B. bei loh- und fettgarem Leder wirklich der Fall ist, sondern man muss das mineralgare Leder erst durch das sog. Stollen, Ziehen und Dehnen geschmeidig machen.

„Wenn die Gerbung“, erklärt Prof. KNAPP, „das Wunder vollbringt, aus zwei im höchsten Grade veränderlichen Stoffen, z. B. thierisches Gewebe und Gerbstoff (Tannin), ein ungemein beständiges Ding wie das Leder zu erzeugen, so beruht dies einfach darin, dass mittelst der Flächenanziehung die beiden auf einander einwirkenden Stoffe sich gegenseitig unlöslich und für Verwesung unzugänglich machen“.

Nach KNAPP ist also für ein Gerbmittel weniger seine chemische Zusammensetzung, als seine physikalische Qualität entscheidend. Von den chemischen Eigenschaften wird nur vorausgesetzt, dass sie die Substanz nicht angreifen und keine für die Qualität der Haut nachtheiligen Eigenschaften besitzen. Die physikalischen Eigenschaften, welche ein Gerbmittel aufweisen soll, sind die folgenden: „Das Gerbmittel soll reichlich löslich sein, aber einmal gelöst vom Wasser leicht abgegeben und nicht zu stark zurückgehalten werden; es soll möglichst geneigt sein, der Flächenanziehung der Hautfaser zu folgen; es soll den Gesetzen der Diffusion möglichst entsprechen, d. h. eine von Wasser möglichst differente Lösung bilden, es soll endlich kolloidal aber doch amorph, niemals krystallinisch sein in dem Zustande, in welchem es von der Haut gebunden wird“.

Bezüglich des Gerbeprocesses selbst äussert sich KNAPP neuerdings<sup>1)</sup> in folgender Weise: „Sämmtliche Momente der Bildung und des Verhaltens der Leder verweisen den Gerbeprocess aus dem Bereich der Chemie in das Gebiet der Physik; sie kennzeichnen ihn als Erscheinung der „Flächenanziehung“, also ganz analog der Entstehung dessen, was man gemeinhin

1) „Festschrift der herzogl. technischen Hochschule Carola-Wilhelmina“ (Braunschweig 1897).

als Flecken auf Webstoffen, Papier etc. nennt, in vielen Fällen aber auch manchen technischen Processen. Unter diesen in erster Linie die Färberei, ja man kann die Gerberei im Princip als einen nur dem Zweck nach verschiedenen Fall der Färberei bezeichnen.

Ein auf ein weisses Tischtuch fallender Tropfen Rothwein bildet zwei concentrische Flecken: einen inneren blaurothen durch Haften des Farbstoffes an der Gewebsfaser und einen zweiten an der Peripherie des rothen durch die entfärbte Flüssigkeit. Zweierlei Kräfte kommen im Entstehen des Fleckens in Gegenwirkung auf den Farbstoff: die lösende des Weingeistes gegenüber der Anziehung, die von der Oberfläche der Fasern ausgeht, die bestrebt ist, die Farbstoffmoleküle der Lösung zu entziehen und an sich festzuhalten. Die letztere Kraft ist die stärkere, daher Entstehung des rothen Fleckens und Entfärbung des Weins.

Ganz so ist der Vorgang in der Kufe des Gerbers. Hier wie dort gestaltet sich der Verlauf nach den mitwirkenden begleitenden Umständen und zwar den folgenden, die sich wesentlich geltend machen. Die Kraft, mit welcher feste Körper andere in einer Flüssigkeit gelöste anziehen, ist von deren Natur in hohem Grade abhängig und ungleich, sie ist hervorragend gerade bei den Faserstoffen des Gewebes, höchst ausgezeichnet bei thierischer Kohle, wie bekannt. Selbstverständlich kommt aber auch der Umfang der anziehenden Fläche in Betracht, der bei pulverigen, faserigen, porösen Stoffen zu sehr bedeutenden Grössen anschwillt. Andererseits spielt auch die specifische Natur der Lösungsmittel für die Farb- beziehungsweise Gerbstoffe eine Rolle. Sie bietet nicht nur grosse Verschiedenheit hinsichtlich der Menge, die sie aufzunehmen vermögen, sondern auch in einer Eigenschaft, der man sonst wenig Aufmerksamkeit gönnt, während sie in Fällen, wie die vorliegenden, von hochgradigem Einfluss ist.

Es handelt sich um die Erscheinung, dass verschiedene Flüssigkeiten in ihnen aufgelöste Stoffe bald mit grösserer, bald mit geringerer Kraft zurückhalten gegen Einflüsse, die sie ihnen zu entziehen bestrebt sind. Im Gegensatze zu ätzenden Alkalien z. B. ist gerade die Kraft, mit der Wasser, Weingeist etc. aufgelöste Farb- und Gerbstoffe zurückhalten, sehr gering und sehr leicht durch Flächenanziehung zu bewältigen. Farbstoffe, Gerbsäuren z. B. zeichnen sich geradezu durch den geringen Widerstand gegen die Flächenanziehung, durch die Leichtigkeit, mit der sie ihren Lösungen durch Kohle, animale und vegetabilische Fasern entzogen werden.

Die Aufnahme von dem Gerbmittel würde an sich nun noch nicht ausreichen, ein die Bezeichnung Leder verdienendes Produkt zu bilden; es geschieht in Wirklichkeit, weil in der Aufnahme des Gerbmittels zugleich die Beseitigung einer dem Gerber höchst feindlichen Eigenschaft der thierischen Haut liegt. Die Faser dieses Gebildes (wesentlich Bindege-

webe) vermag sich nämlich mit einer sehr erheblichen Menge Wasser zu imprägniren und besitzt in diesem Zustande die ungewöhliche Geschmeidigkeit, die sie für den Thierorganismus so geeignet macht. Mit der Zeit aber verwandelt sie sich unter dem Einfluss der Imprägnation mit Wasser und Verlust ihrer Form allmählig in einen im Wasser unbegrenzt aufquellenden Körper, eine Gallerte (die Zwischengewebesubstanz). In der That ist diese Gallertbildung bei der Haut in der Hand des Gerbers stets einigermassen im Gang und jede Faser mit einer dünnen Schichte eingehüllt. Kommt nun die Haut zum Trocknen, so bleiben die Fasern bei ihrer Weichheit und Geschmeidigkeit, wie sie auch schwinden, immer dicht aneinander liegend und kleben mit dem endlichen Abgang des Wassers durch die anhängende Gallerte zu einer dichten, hornartigen Masse zusammen, in der die Fasern nun unsichtbar, latent liegen, die den Begriff des Leders geradezu verleugnet.

Umgekehrt in der Lösung des Gerbstoffes behandelt, überzieht sich jede Faser auf's Gleichmässigste mit einer Schichte des Gerbmittels, die Zwischengewebesubstanz niederschlagend und die Faser einhüllend, die im Trocknen die Berührung der klebenden Flächen und damit das Zusammengehen zu einer hornigen Masse verhindert. Alle Fasern trocknen zu freien, in ihrer Bewegung ungehinderten Fasern, zu losem Gewebe, damit die wichtige Beschaffenheit der Haut, die Basis ihrer Anwendung als Leder, konservirend.

Aus diesem Stande der Dinge begreift sich leicht die in Beziehung zur Haut grosse Beständigkeit des Leders gegen Fäulniss. Die Umhüllung der thierischen Faser mit dem Gerbmittel, zumal dieses durch den Bann der Flächenanziehung gegen seine Natur unlöslich vorliegt — ist ein lückenloser Schutz gegen die in der Luft verbreiteten Keime der Fäulniss (der verschiedenen Mikroorganismen), die sie einzuleiten pflegen. Kommt bei dem Gerbmittel nach seiner Natur eine an sich fäulnisswidrige Wirkung hinzu, so wächst der Widerstand auch damit erheblich.

Mit der Isolirung der Hautfasern durch die darauf fixirte Schicht des Gerbmateri als ist deren freier Beweglichkeit, d. i. die Weichheit und Geschmeidigkeit des Leders, im weiteren Sinne dem Begriff von Leder, aber noch keineswegs dem Begriff einer der verschiedenen Anwendungen des Leders genügt“.

Die ungegerbte Blösse giebt getrocknet das Hornleder, in welchem die einzelnen Hautfibrillen mit einander vermittels der Zwischengewebesubstanz zusammengeklebt sind. Wird die Blösse durch Einlagerung irgend eines Gerbmittels in den Zwischenräumen der Hautfasern und durch Umhüllen dieser Hautfasern mit jenem Gerbmittel ausgegerbt, so können die Hautfasern nicht mehr zusammenkleben, und es entsteht das Leder. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Gerbmittel müssen daher auch für die Beschaffenheit des resultirenden Leders ent-

scheidend sein, und je nach ihrer Natur wird auch ein mit verschiedenen Eigenschaften begabtes Leder entstehen. Thatsächlich können auch aus einer und derselben Blösse ganz verschiedene Ledersorten hergestellt werden, so dass man gar nicht glauben möchte, dass ein und dasselbe Rohmaterial vorliege.

Zum Gerben kann man überhaupt äusserst verschiedene Stoffe, die als *Gerbmittel* angesehen werden, verwenden; so ist es unlängst W. ERTNER<sup>1)</sup> und den Gebr. PULLMANN in Godalming<sup>2)</sup> gelungen, mit Formaldehyd ein dem sämischgaren Leder ähnliches Produkt herzustellen. Auch die gerbenden Eigenschaften der Pikrinsäure sind schon längst bekannt. Man kann sogar auch durch Glycerin oder Alkohol die Hautfasern isoliren; aber dies genügt zum Ausgerben der Haut noch nicht. Die Gerbmittel, resp. das fertige Produkt muss auch bis zu einem gewissen Grade den äusseren Eingriffen widerstehen können, was bei dem glycerin- oder alkoholgaren Leder nicht der Fall ist, indem die darin enthaltenen Stoffe, Glycerin und Alkohol nämlich, sehr leicht schon durch blosses Wasser beseitigt werden können.

Obwohl also manchmal auch diese beiden Stoffe und wohl noch manche andere ausnahmsweise zur Gerbung herangezogen werden, so verwendet man doch zumeist nur die vegetabilischen Gerbstoffe, verschiedene Fette und etliche Mineralsalze zum Gerben, so dass man nach den drei Naturreichen, welchen diese Gerbmittel entstammen, auch drei Hauptgattungen von Leder und auch dreierlei Gerbverfahren unterscheiden kann, und zwar:

1. Die Gerberei mit vegetabilischen Gerbmitteln, welche durch ihren Gerbstoffgehalt die Haut in Leder überführen, die sog. *Loh- oder Rothgerberei*.

2. Die Gerberei mit mineralischen Körpern: die sog. *Mineralgerberei*, welche auch die Weissgerberei (bei welcher Alaun und Kochsalz zum Gerben verwendet werden) und die Chromgerbung umfasst. Und zuletzt

3. die *Sämischgerberei*, bei welcher die Häute in der Regel mit thierischen Stoffen und zwar mit verschiedenen Fetten (Fischthran, Rindstalg, Gehirn, Eidotter, Kuhbutter u. a.) ausgegerbt werden; jedoch kann man die Sämischgerbung auch mit einigen pflanzlichen Fettstoffen, z. B. mit Leinöl ausführen.

Ausser diesen einfachen Gerbmethoden giebt es aber noch verschiedene *kombinierte Gerbverfahren*, bei welchen zwei oder sämmtliche drei einfache Gerbmethoden zum Ausgerben der Häute angewendet werden. Besonders werden sämmtliche Ledersorten gefettet, wodurch einigermassen stets auch

1) „Der Gerber“, 1899, 600, 218.

2) H. R. PROCTER, „Cantor Lectures“ 28.

eine Fettnachgerbung resultirt; diese wird aber in der Praxis als eine solche gar nicht angesehen.

Wir wollen jetzt die einzelnen Gerbverfahren und deren Produkte näher betrachten.

### a) Die Loh- oder Rothgerberei.

Die Lohgerberei ist noch heute das wichtigste Gerbverfahren, indem dadurch die grösste Menge Leder hergestellt wird; aus diesem Grunde wollen wir auch dieser Gerbmethode grössere Aufmerksamkeit schenken und sie später noch ausführlicher besprechen.

Zum Lohgerben werden verschiedene Theile von einer bedeutenden Pflanzenanzahl verwendet, welche sämmtlich den sog. Gerbstoff enthalten. Aber der „Gerbstoff“ ist keine einheitliche chemische Verbindung, sondern die verschiedenen *vegetabilischen Gerbmittel* enthalten mannigfaltige und in ihrer chemischen Zusammensetzung und auch in ihrer Wirkung ganz abweichende Gerbstoffe. Wir werden die Eigenschaften und Zusammensetzung der vegetabilischen Gerbmaterien und der Gerbstoffe selbst noch in einem besonderen Abschnitt näher behandeln. Hier wollen wir uns mit der Konstatirung zufriedenstellen, dass man bei der Lohgerbung zumeist verschiedene Rinden verwendet (so die Eichen-, Fichten-, Hemlock-, Mimosa-, Kastanien-, Erlen-, Weiden- u. a. Rinden), weiter auch Hölzer (Eichen-, Quebracho-, Kastanienholz), Wurzeln (Canaigre, Ratanhia, Garouille), Früchte und verschiedene Auswüchse (Valonea, Myrobalanen, Divi-Divi, Galläpfel, Knoppeln), ganze Pflanzen (Sumach) oder eingetrocknete Säfte (Gambier, Japonika).

Diese vegetabilischen Gerbmittel bestehen zum Theil aus einem wasserunlöslichen, zum Theil aus einem wasserlöslichen Bestandtheil; in diesem gerade sind die gerbenden Stoffe enthalten. Diese Gerbstoffe besitzen ein sehr hohes Molekulargewicht und sind in der Lösung gar nicht dissociirt; in Berührung mit Haut oder anderen Körpern kolloidaler Natur werden sie adsorbirt. Aber bei dieser Adsorption lagert sich der Gerbstoff nicht einfach in die Zwischenräume der Hautfasern ein, sondern es scheint, dass

1. ein Theil des Gerbstoffes mit dem Zwischengewebe chemisch verbunden wird,
2. ein anderer Theil durch die Zellenwände der Hautfasern eindringt und die im Innern der Fasern enthaltenen Eiweissstoffe ausfällt;
3. ein Theil des Gerbstoffes durch Flächenattraktion der Hautfaser niedergeschlagen wird und
4. bei vollständig satter Gerbung ein weiterer Antheil des Gerbstoffes nach dem Trocknen der Haut in deren Zwischenräumen als amorphe Masse zurückbleibt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dr. CHRISTIAN HEINZERLING „Grundzüge der Lederbereitung mit besonderer



Dadurch würde man sich erklären können, wie so der im Leder enthaltene Gerbstoff durch Wasser nur theilweise entfernt werden kann und warum man aus einem satt oder übermässig gegerbtem Leder mehr Gerbstoff auslaugen vermag, als aus einem weniger satt gegerbten. „Diese auf vier verschiedene Weisen vertheilte Menge Gerbstoff wird sich schwerer oder leichter in Wasser lösen lassen. Am leichtesten wird sich der zwischen die Faser gelagerte Gerbstoff lösen; schwerer der durch Flächenattraktion zurückgehaltene. Der durch Osmose durch die Zellenwände in das Innere der Faser gedrungene Gerbstoff wird, insofern er nicht durch Eiweissstoffe in unlösliche Verbindungen überführt ist, nur durch lange Einwirkung des Wassers mittels Diffusion zu entfernen sein. Denn wie die Aufnahme des Gerbstoffes eine langsame, oft Jahre in Anspruch nehmende ist, so wird auch die Entfernung nur durch lange Einwirkung von Wasser möglich sein. Der mit der löslichen Zwischenzellensubstanz verbundene Gerbstoff wird, wenn keine Spaltung dieser Verbindung eintritt, nur insofern zu entfernen sein, als die Gerbsäure-Eiweissverbindung löslich ist“.

Man kann hieraus auch weiter folgern, dass man mit den vegetabilischen Gerbmitteln mehr oder weniger sattgerben kann, ebenso dass ein lohbares Leder noch Wasser, Fett oder andere Stoffe, event. auch andere Gerbmittel aufnehmen kann. Aber während die frische Haut für das Wasser ein molekulares Imbibitionsvermögen besitzt, so dass sie darin aufquillt, geht ein solches dem lohbaren Leder mehr oder weniger ab und zwar je nach dem Grade der Sättigung mit dem Gerbstoffe. Dieses Leder hat zwar eine deutlich poröse Struktur und nimmt auch Wasser auf, aber vorwiegend durch kapillare Imbibition und das noch in ziemlich geringer Menge. Das auf solche Art aufgenommene Wasser ist ausserdem noch sehr locker gebunden und kann durch Trocknen leicht entfernt werden<sup>1)</sup>.

Anders verhält es sich mit Fett und anderen Gerbmitteln. Das lohbare Leder nimmt zwar alle Fette leicht an, während es aber von einigen bloss mechanisch geschmiert, also aufgefüllt wird, verbindet es sich mit anderen in der Weise, dass auf eine Nachgerbung mit Fett geschlossen werden muss. Desgleichen kann man das lohbare Leder auch mit verschiedenen Mineralstoffen nachgerben, welche Kombinationsgerbungen in der letzten Zeit grosse Wichtigkeit erlangt haben.

Wie bei allen Gerbungen überhaupt ist auch die Aufnahme und Festbindung der Gerbstoffe von der Blösse ein physikalischer Vorgang, und zwar eine *Adsorptionerscheinung*. Unter *Adsorption* versteht man die Erscheinung, dass sich Gase, Flüssigkeiten und in Flüssigkeiten gelöste feste Körper auf der Oberfläche fester Körper verdichten und nieder-

---

Berücksichtigung der neueren Fortschritte auf diesem Gebiete“. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1882), 18.

<sup>1)</sup> Dr. TH. KÖRNER „Beiträge“ II. 34.

schlagen<sup>1)</sup>. Die Adsorption ist eine Art Lösung, welche aber nur an der Oberfläche des adsorbirenden Körpers stattfindet; je feiner dieser vertheilt ist, desto grösser ist die adsorbirende Oberfläche und um so energischer der Vorgang selbst. Schon aus dieser Erklärung geht hervor, dass die Hautsubstanz als kolloidaler Körper ganz besonders für die Adsorption befähigt ist.

Die Gesetze der Adsorption sind bisher nur wenig bekannt. Sie ist manchmal mit einer Zersetzung der adsorbirten Körper verbunden, wie wir dies bei der Alaun- und Chromgerbung werden kennen lernen; stets ist sie von Wärmeentwicklung begleitet, welche sich z. B. bei der Fassung, wo grössere Gerbstoffmengen in kurzer Zeit adsorbirt werden, ziemlich stark bemerkbar macht.

Bei der Lohgerbung laufen zwei Prozesse nebeneinander, welche sich theilweise entgegenwirken. Die Haut in die Farben eingebracht, welche die aus den Nichtgerbstoffen entstandenen organischen Säuren oder die zugesetzten anorganischen Säuren enthalten, quillt nämlich auf; nebenbei nimmt aber die Haut auch den Gerbstoff an, welcher auf die Blösse adstringirend wirkt. Je mehr Gerbstoff die Brühen enthalten, desto mehr Gerbstoff wird von der Haut adsorbirt und hat sie sich in ihren äusseren Schichten stärker mit Gerbstoff gesättigt, als dies im Innern geschehen ist, so wird sie *to d g e r b t*: der Gerbstoff kann nunmehr nicht so leicht in die inneren Hautschichten eindringen, da sich die äusseren geschlossen haben. Derselbe Vorgang kann sich aber auch im Innern der Haut abspielen, wenn durch irgend ein Schwellmittel oder Schwellungs-Fixirmittel (z. B. das Formaldehyd) die Haut im geschwellten Zustande künstlich und kräftig aufgehalten wird. Da dringt die starke Gerbstofflösung auf einmal und sehr rasch in die Innenschichten der Haut ein, die Hautfibrillen werden dadurch stärker von einander getrennt und das fertige Produkt bekommt ein grobfaseriges Gefüge. Auf diesen wichtigen Umstand werden wir noch später, bei Ausführung der Lohgerbung zurückkommen.

Die Schwellung und die Gerbstoffaufnahme, obwohl sie nebeneinander verlaufen, üben also entgegengesetzte Wirkungen aus, und es ist Sache des Gerbers, beide Vorgänge möglichst günstig und je nach dem zu erreichenden Zwecke mit einander zu vereinigen. Dabei besitzen die vegetabilischen Gerbstoffe, jedoch ihrer Natur gemäss in verschiedenem Maasse, die Fähigkeit, sich nicht nur an der Aussenseite der Hautfibrillen, in den Zwischenzellenräumen abzulagern, sondern auch in die Faserzellen selbst einzudringen, sich auch an deren Innenseiten anzulegen und sogar mit dem Zelleninhalte festzubinden. So wird die ganze Haut durch und durch gerbt und nimmt an Masse und Gewicht zu.

1) Dr. TH. KÖRNER „Beiträge“ II. 35 u. f.

Dagegen vermögen aber die vegetabilischen Gerbstoffe nicht die Hautfibrillen dermassen zu isoliren wie die mineralischen Gerbmittel, und so muss diese Isolirung nöthigenfalls durch andere Mittel als durch den Gerbstoff herbeigeführt werden. Man kann nämlich bei der Lohgerbung entweder ein weiches und geschmeidiges Leder (das Schuhoberleder) oder auch festes, steifes Leder (Sohlleder) herstellen; das letztere hat durch Aufnahme von ziemlich bedeutenden Gerbstoffmengen an Masse und Gewicht stark zugenommen, wobei dieses vegetabilische Gerbmittel so fest an das Hautgewebe gebunden ist, dass es durch einfaches Auswaschen mit Wasser nur zum geringen Theile entfernt und das Leder demnach in dieser Weise nicht wieder entgerbt werden kann. Dieses steife lohgare Leder, welches nicht wie mineralgares Leder durch mechanische Bearbeitung weich gemacht werden kann, wird gerade durch eine solche Isolirung der Hautfibrillen hergestellt, welche man durch Quellen der Blösse mit schwachen, entweder organischen oder anorganischen Säuren herbeiführt.

Was zuletzt die charakteristischen Eigenschaften des lohgaren Leders anbelangt, so ist es weder zügig noch ausdehnungsfähig, dass es eine grössere Fläche als diejenige der rohen Haut einnehmen könnte, dagegen hat es an Dicke u. z. auf Kosten der Fläche zugenommen. Seine Zerreisfestigkeit ist bei gleichem Material geringer als die des Alaunleders, und sie sinkt noch mit der satteren Gerbung. Dagegen verträgt lohgares Leder den Einfluss von Wasser und höherer Temperatur viel besser als Alaunleder; auch gegen schwache Säuren, durch welche dieses leicht zerstört wird, ist es recht widerstandsfähig. Gegen alkalische Lösungen ist lohgares Leder viel empfindlicher, weil die vegetabilischen Gerbstoffe in Alkalien leicht löslich sind und so dem Leder entzogen werden, was bei dem mineralgaren Leder in dem Maasse nicht der Fall ist. Durch Kochen wird lohgares Leder stark angegriffen, aber nur schwer und unvollständig in Leim überführt, weil der Gerbstoff die zerkochte Hautsubstanz gleich wieder ausfällt. Besonders bei dem mittels saurer Grubengerbung hergestelltem Leder ist deren Substanz viel widerstandsfähiger gegen Hitze, weil der Gerbstoff bis in das Innere der geschwollenen Hautfibrillen eingedrungen ist; erst beim Kochen unter Druck oder bei Zusatz von Alkalien wird ein solches Leder zerstört.

## b) Die Mineralgerberei.

Es können verschiedene Metallsalze auf die Haut gerbend einwirken, so Eisenoxydsalze, Zinksalze und Wolframsalze, aber in der Praxis werden hierzu fast ausschliesslich die Thonerde- und Chromsalze verwendet. Es resultiren so das Alaun- und das Chromleder, welche recht abweichende Eigenschaften besitzen.

Die reine Mineralgerbung ist nach W. EITNER<sup>1)</sup> durch eine derartige Präparation charakterisirt, dass dieselbe durch mechanische Operation des Aufstollens weich und zülig wird und diese Eigenschaften auch im Trocknen beibehält, weiter dass der Haut nach solcher Gerbung ein noch bedeutender Grad von Zähigkeit erhalten bleibt, endlich dass durch die Mineralgerbung der Haut nur eine geringe Menge von Masse mitgetheilt und demgemäss diese auch nicht vollgriffig wird und nebst dem auch nur geringes Gewicht liefert. Hierzu sei aber bemerkt, dass das bloss chromgare Leder auch ohne Stollen milde und zülig ist und auch schon aus diesem Grunde eine Ausnahmestellung in der Reihe der mineralgaren Leder einnimmt.

Untersucht man ein mineralgares Leder näher, so findet man als die wichtigste Wirkung der Mineralsalze je nach der Intensität ihrer Einwirkung auf die Haut eine bedeutende bis vollständige Isolirung der die Gewebefaser zusammensetzenden Hautfibrillen, sodass durch die mechanische Einwirkung des Stollens die Faser auseinander gelegt werden. Dadurch erklärt sich auch das Weichwerden und die Zughaftigkeit der mineralgaren Leder. Man findet bei diesen Untersuchungen weiter, dass das Innere der Fibrillen von den Mineralsalzen nicht ausgefüllt ist, sondern dass diese — je nach der Art des Salzes — in grösserer oder geringerer Menge bloss an den Aussenpartien der Fibrillen haften und zwar wieder je nach der Natur des Salzes mit grösserem oder geringerem Adsorptionsvermögen. Hierbei verändern sich die Hautfibrillen in ihrer Form und Masse durch Einlagerung und Anhaftung fremder Substanzen wesentlich nicht, und hieraus erklärt es sich, warum das Leder zähe geblieben ist und auch nicht viel an Gewicht und Massigkeit zugenommen hat, obwohl sich sein Volumen besonders in Bezug auf Dicke stark vergrössern kann. Die isolirten Fibrillen nämlich, wenn sie von einer starren Salzschiichte umgeben sind, werden selbst starrer, sträuben sich auf und beanspruchen unter sich grössere Zwischenräume.

Durch Behandlung mit Mineralsalzen, führt W. EITNER aus, werden die Leder voll, wenn auch nicht voll gefüllt und zeigen daher jenen Zustand, welchen man bei lohegarem Leder „schwammig“ nennt; hierbei können die Mineralsalze in einer ziemlich geringen Menge vorhanden sein. Diese als allgemein geltende Wirkung der gerbenden Mineralsalze auf die Haut, erfährt je nach der Wahl und je nach der Verwendungsart dieses oder jenes Gerbsalzes Ergänzungen, welche von ganz bedeutendem Einfluss auf den Charakter und die Qualität des Leders werden können.

1. Die älteste Mineralgerbung ist die sog. **Weissgerberei**, d. h. die Ausgerbung mit Thonerde-Kalialaun, gemeiniglich Alaun genannt, und Kochsalz.

<sup>1)</sup> In der Zeitschrift „Der Gerber“, 1896. 13.

**Alaun**, auch *Kaliialaun*, ist eine Verbindung des Aluminium- und Kaliumsulfats  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ . Er bildet schöne, meist oktaëdrische, grosse, farblose und durchsichtige Krystalle von säuerlich zusammenziehendem Geschmack, in 14 Theilen kaltem oder  $\frac{1}{2}$  Theil siedendem Wasser löslich; die Krystalle schmelzen bei  $90^\circ$ . Beim Liegen in warmer Luft verwittern die Alaunkrystalle unter Verlust eines Theiles ihres Krystallwassers. Werden solche verwitterte Krystalle in einer offenen Schale unter Umrühren bis auf  $160^\circ$  erhitzt, so erhält man den wasserfreien, sog. gebrannten Alaun als weisses Pulver. Beim Glühen zersetzt sich der Alaun und hinterlässt ein Gemenge von Thonerde und Kaliumsulfat. Der zum Weissgerben verwendete Alaun soll völlig eisenfrei sein.

**Kochsalz**, auch *Berg-* oder *Steinsalz* genannt, das Natriumchlorid oder Chlornatrium  $\text{NaCl}$ , bildet mächtige Lager (Stassfurt, Vieliczka, Salzkammer), wo es bergmännisch gewonnen wird. Es ist luftbeständig und enthält kein gebundenes Wasser, schmilzt erst bei  $772^\circ$  zu einer farblosen, öligen Flüssigkeit; in der Weissglühhitze verflüchtigt es sich vollständig. 100 Theile Wasser von  $0^\circ$  lösen 35.5 Theile, von  $100^\circ$  aber 39.2 Theile, und bei  $109.7^\circ$ , wo die gesättigte Lösung siedet, 40.3 Theile, so dass also die Löslichkeit des Chlornatriums mit der Wärme des Lösungsmittels kaum zunimmt. In Alkohol und Aether löst es sich nur ganz wenig auf. Das Kochsalz ist in einigen Staaten monopolisirt, doch wird es für den technischen Bedarf durch mannigfaltige Stoffe denaturirt und zu billigem Preise verkauft. Zum Konserviren von Häuten ist eine Denaturirung des Kochsalzes mit Glaubersalz recht geeignet.

Das Mengeverhältniss zwischen Alaun und Kochsalz, sowie dieser beiden Stoffe zum Wasser wird recht verschieden angegeben. Es werden auf 100 Theile Alaun 20 bis 140 Theile Kochsalz vorgeschrieben. Dr. W. GINTL<sup>1)</sup> empfiehlt als das beste Verhältniss, auf 100 Theile Alaun im Sommer etwa 30 Theile Kochsalz (eigentlich auf 14 Theile Alaun 4 Theile Kochsalz) und im Winter 25 Theile Kochsalz zu verwenden. Für 100 Stück Blößen mittlerer Grösse sollen nach ihm 8 kg Alaun und  $2\frac{1}{4}$  kg Kochsalz in 60 l Wasser aufgelöst, und die erhaltene Lösung nach einigem Stehen von dem gebildeten schwachen Bodensatz abgegossen werden. Für schwächere Blößen kann man um  $\frac{1}{2}$  kg Alaun weniger nehmen.

Neben oder anstatt Alaun wird in letzter Zeit die schwefelsaure Thonerde in grösserem Maasse verwendet. Die übrigen empfohlenen Ersatzmittel, wie Ammoniak- und Natronalaun, sowie die essigsäure Thonerde haben sich nicht einbürgern können: die beiden ersten, weil sie eben nicht billiger sind und dabei theilweise ungünstige Eigenschaften besitzen, die letztere wegen des vorläufig hohen Preises. Die schwefelsaure Thonerde dagegen, welche jetzt bei sehr billigem Preise säure- und eisenfrei zu haben ist, sollte hier eine grössere Verwendung finden, als dies noch heute der Fall ist.

**Schwefelsaure Thonerde**, auch *Thonerdesulfat*, *Aluminiumsulfat* oder *konc. Alaun*,  $(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2$ , wird durch Auflösen von eisenfreier Thonerde, Bauxit oder Kryolith, in entsprechender Menge Schwefelsäure hergestellt, wobei die klare

1) „Handbuch der Weissgerberei“ (Weimar, B. F. Voigt, 1873), 55.

Lösung bis zu einem festen Kuchen verdampft wird. Das Thonerdesulfat ist im Wasser leicht löslich, krystallisirt mit 18 Molekülen Wasser und enthält eine bedeutend grössere Menge von Thonerde als der Alaun; es enthält nämlich

	Thonerde = $\text{Al}_2\text{O}_3$	Schwefelsäure = $\text{SO}_3$
wasserfreie schwefelsaure Thonerde . . .	30·0%	und 70·0%
wasserhaltige (krystallisirte) schwefelsaure		
Thonerde . . . . .	15·4 „	36·0 „
Kalialaun . . . . .	10·8 „	33·7 „

so dass ein Theil des wasserfreien Thonerdesulfats fast drei Gewichtstheile Kalialaun ersetzt.

KNAPP und REIMER<sup>1)</sup> waren schon in den sechziger Jahren bemüht, die Vorgänge bei der Alaungerbung aufzuklären, doch ist es ihnen nur theilweise gelungen, indem sie behaupteten, dass dabei auf der Hautfaser basische Thonerdesalze niedergeschlagen werden, während in der Gerbrühe die entsprechenden sauren Salze gelöst bleiben. W. EITNER<sup>2)</sup> ist der gegentheiligen Meinung, er will durch seine Versuche gerade das Gegentheil bewiesen haben, dass nämlich ein basisches Salz an der Hautfaser nicht haftet und daher in der Gerbeflüssigkeit zurückbleibt, sodass beim Brochiren ein basisches Salz von der Zusammensetzung  $3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ausgewaschen wird, während das von der Faser festgehaltene Salz mehr sauer ist als die normale schwefelsaure Thonerde oder Alaun.

Dr. PHILIPP<sup>3)</sup> meint die Unrichtigkeit dieser Anschauung nachgewiesen zu haben, indem bei der Alaungerbung zunächst eine hydrolytische Zerlegung des Aluminiumsalzes und darauf eine Fixirung des entstandenen freien Aluminiumoxydes in der Haut stattfindet. Thatsächlich ist neuerdings von LEY<sup>4)</sup> und BRUNER<sup>5)</sup> festgestellt worden, dass die Aluminiumsalze zu solchem Zerfalle geneigt sind. Auch wurde durch Versuche, besonders bei chromgarem Leder, die Anschauung als richtig befunden, dass die Haut nicht saure, sondern basische Verbindungen, wenn nicht gar die Oxyde selbst aufnimmt und ein mehr saures Salz zurücklässt.

Nun ist aber die Wirkung von Kochsalz bei der Alaungerbung aufgeklärt geblieben. KNAPP und REIMER meinten, es befördere die Osmose und schaffe das rückständige saure Salz aus der Haut heraus. Aber diese Anschauung ist nach DR. KÖRNER'S<sup>6)</sup> Meinung mit den heutigen Anschauungen nicht mehr vereinbar, er versuchte selber eine Aufklärung, welche er aber später selbst modificirte<sup>7)</sup>. Eine schöne Erklärung der

1) DINGLER'S „Polytechnisches Journal“ 1866. **181**, 311; 1872, **205**, 358 etc.

2) „Der Gerber“, 1896, 14; 1900, 71.

3) „Zeitschrift für angew. Chemie“ 1897, 680.

4) „Zeitschrift für physik. Chemie“ 1899, **30**, 193.

5) Ebendort, 1900, **32**, 133.

6) In seinen „Beiträgen“, 1899, I. 38.

7) Ebendort, 1900, II. 20.

Wirkung des Kochsalzes hat H. R. PROCTER<sup>1)</sup> und zwar in folgender Weise gegeben:

Legt man die gereinigte Hautblösse in reines Wasser, so schwillt sie an; grösser ist die Schwellung, wenn etwas Kochsalz in dem Wasser zugegen ist, und noch grösser, wenn das Wasser ein wenig irgend einer Säure enthält. Uebersteigt der Säuregehalt einen gewissen Grad nicht, so wird die gesammte Säure von der Blösse aufgenommen, so dass das übrig gebliebene Wasser völlig neutral reagirt. Bei einem gewissen Säuregehalt wird das Maximum der Schwellung erreicht, welches dann mit der stärkeren Säure wieder abnimmt. Die maximale Schwellung entspricht daher dem Maximum der von der Haut aufgenommenen Säure, welches bei verschiedenen Säuren auch einer verschiedenen Konzentration entspricht.

Also sowohl die Lösungen von Kochsalz als auch von Säuren verursachen die Schwellung der Haut; wird diese aber in ein Gemisch von beiden eingelegt, so schwillt die Haut nicht an, sondern gerade umgekehrt, sie zieht sich stark zusammen. Diese Erscheinung kann man sich durch das Bestreben erklären, das Gleichgewicht zwischen den Chlorionen der aussen gebliebenen Salzsäure und den Ionen jenes Antheils der viel weniger ionisirten Säure, welche von der Haut aufgenommen wurde, wieder herzustellen. Ist diese Aufklärung richtig, so sieht man leicht ein, wenn die äussere Lösung mit dem hoch ionisirten Kochsalz gesättigt ist, welches von der Haut nicht aufgenommen wurde, sondern dieselbe leicht durchfliesst, dass sich die saure Haut zusammenziehen und dadurch die Säure konzentriert werden muss, damit das Gleichgewicht zwischen den überschüssigen, äusseren Chlorionen wieder hergestellt wird.

„Durch LIEBIG und eine Anzahl späterer Forscher wurde erkannt, dass man als die wahren Bestandtheile der Salze das Metall einerseits, das Halogen oder den Säurerest (Salz minus Metall) andererseits aufzufassen hat; für diese Bestandtheile hat FARADAY den Namen Ionen eingeführt und man unterscheidet die positiven oder „Kationen“ (Metalle und metallähnliche Komplexe wie  $\text{NH}_4$ ) von den negativen Ionen oder Anionen (Halogene und Säurereste wie  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  etc.)<sup>2)</sup>.“ Nun giebt es viele zusammengesetzte Stoffe, besonders Salze, sowie auch wässrige Säuren und Basen, welche die Elektrizitätsbewegung nur in der Weise zu vermitteln vermögen, dass in ihnen eine Zersetzung vorgeht; dabei scheidet sich an jenem Metallbleche, durch welchen die positive Elektrizität eintritt (an der Anode) das Kation, und an dem Bleche, durch welchen jene Elektrizität austritt (an der Kathode) das Anion aus. Nun bestehen aber zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen sehr nahe Beziehungen; von dem Dissociationsgrade eines gelösten Elektrolyten hängt nicht nur dessen Leitfähigkeit, sondern auch die Fähigkeit des betreffenden Stoffes ab, chemische Reaktionen auszuüben. Demnach ist auch die molekulare Leitfähigkeit der Salze, Basen und Säuren für deren

1) „Cantor Lectures“ 20.

2) Aus W. OSWALD „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ (Leipzig, 1897, II. Aufl.), 46.

Dissociationsgrad, sowie für deren Reaktionsfähigkeit oder chemische Affinität als Maass verwendbar<sup>1)</sup>.

Aehnliche Wirkungen üben auch die Sulfate in Gegenwart der Schwefelsäure aus und wohl auch jede andere Säure in Gegenwart von Kochsalz, weil dann die von der Haut aufgenommene Säure auch salzsäurehaltig sein muss.

Diese Thatsachen erleichtern uns nun auch, die Wirkung des Kochsalzes in der Alaungerbung zu verstehen. Das Aluminiumoxyd,  $Al_2O_3$ , ist in seinen Verbindungen eine schwache Base, sodass es sich von der begleitenden Säure leicht abspaltet. Wird also die Haut mit einer Lösung von irgend einem Aluminiumoxydsalze behandelt, so wird es zersetzt; dabei lagert sich die basische Verbindung, welche auf die Haut gerbend einwirkt, in der Hautmasse ab, die aber gleichfalls auch die abgespaltene Säure zurückhält und dadurch anschwillt. Wird aber der Gerbeflüssigkeit neben dem Thonerdesalze zugleich auch Kochsalz zugesetzt, so wird zunächst die Hautschwellung verhindert, weil die freigemachte Säure in grösserer Menge gebunden wird, und die Haut kann auch mehr Thonerde aufnehmen; man erhält so ein genügend gegerbtes Leder, welches wir als theilweise gegerbt und theilweise gepökelt<sup>2)</sup> betrachten können.

In den fünfziger Jahren des XIX. Jahrhunderts liess sich BERTRAM HUNT die Verwendung von basischen Thonerdesalzen patentiren; diese Methode hat im Jahre 1858 J. KNAPP in seiner Brochüre „Die Natur und das Wesen der Gerberei“ genau beschrieben und auch für Eisen- und Chromsalze angewendet. Sie besteht einfach darin, dass man die Lösung von neutralen Thonerdesalzen so lange mit einem Alkali oder Alkalikarbonat (am besten mit Soda) versetzt, bis sich ein ständiger Niederschlag zu bilden beginnt.

Diese Methode ist, obwohl sie bisher in die Praxis noch nicht Eingang gefunden hat, recht zweckmässig. Es wird nämlich bei der Adsorption des Metalloxydes durch die Haut nicht mehr so viel Säure freigemacht, als wenn mit normalem Thonerdesalze gearbeitet wird, und ist dann auch die Zugabe von Kochsalz nicht mehr so unbedingt nöthig.

Doch ist zum Weissgerben des Leders auch die Anwesenheit einer Thonerdeverbindung nicht unerlässlich, wie wir noch bei dem Pökeln erfahren werden, es kann auch bloss mit Kochsalz und Schwefelsäure ausgegerbt werden. In dieser Weise verarbeitet man auch thatsächlich im östlichen Europa Lammfelle zu Pelzen. Dieses Verfahren hat sich auch s. Z. CUREANDEAU patentiren lassen.

JENNINGS hat diese beiden Verfahren, nämlich die basische und saure Alaungerbung in Eins zu verbinden getrachtet, aber mit keinem guten

<sup>1)</sup> Aus Dr. H. HIRZEL's „Katechismus der Chemie“ (Leipzig, Weber, 1894) 57, 70.

<sup>2)</sup> Darüber später in der dritten Vorlesung.



Erfolg<sup>1)</sup>. Er wollte die Blössen in zweierlei Brühen ausgerben; die erste bestand aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Alaun oder schwefelsaurer Thonerde mit 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Schwefelsäure und 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Salzsäure, die zweite aus einer ebenfalls gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron (Soda), der man zweckmässig 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> wolframsaures Natron zusetzen sollte. Die aus der ersten Brühe aufgenommene Thonerdeverbindung sollte durch Soda in ein unlösliches basisches Salz überführt und gleichzeitig die in der Haut enthaltenen Säuren neutralisirt werden; das Natriumwolframat sollte dabei zur Gerbung beitragen, wie es auch thatsächlich auf die Haut gerbend einwirkt. Aber durch Säurezusatz, noch dazu bei Abwesenheit von Kochsalz, wird von der Blösse nur wenig Thonerde aufgenommen und ist darum auch eine genügende Ausgerbung nicht möglich.

Bei der Alaungerbung werden die gelblichen Hautfasern von aussen eingehüllt und mit einer zarten Decke von Thonerde überzogen, sodass sie eine blendend weisse Farbe annehmen; hierzu dürfte vielleicht auch das Kochsalz beitragen. Dieser Umstand wird dadurch bestätigt, dass beim Ausbrochiren, wo der leicht abgelagerte Alaun ausgewaschen wird, das Leder nach dem Trocknen im Verhältniss zu dem Verluste an Alaun auch an seiner Weisse verloren hat; es bedarf sodann einer mehrtägigen Bleiche an der Sonne oder des Ausbleichens mit Wasserstoffsuperoxyd, um die Weisse wieder einigermassen zu heben.

Das Alaunleder enthält etwa 6—8<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Thonerde, welche aber durch tüchtiges Auswaschen zum grössten Theil wieder abgehen; es bleiben davon höchstens 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>10</sub> zurück, welche festgebunden sind und sich nur recht schwierig auswaschen lassen. Dieses, obwohl in nur geringer Menge zurückbleibende Gerbmittel genügt, dem Leder seinen Charakter zu erhalten; das Leder lässt sich durch mechanische Operation noch immer weich und zülig machen, weil sich die früher auseinander gelösten Faserbündel nicht wieder vereinigen lassen. Doch widersteht im Ganzen das Alaunleder der Einwirkung von Wasser nicht lange, und durch längeres Kochen im Wasser kann die Thonerde völlig beseitigt werden, sodass es zu Leim oder Gelatine zerkocht werden kann. Auch gegen andere Agentien ist es nur wenig widerstandsfähig, so wird es durch verdünnte Säuren leicht in den ursprünglichen, blössenartigen Zustand zurückversetzt. Diese Unbeständigkeit ist in dem ungenügenden Gerbungsvermögen der Thonerde begründet. Ueberhaupt stellt das Alaunleder in Vergleich mit anderen Lederarten fast nur eine imprägnirte Blösse dar, welche erst durch weitere Bearbeitung die gewünschten Eigenschaften des Leders erhält. Eine derselben, welche bloss ihm eigen ist, besteht in der aussergewöhnlichen Züligkeit, vermöge welcher man dieses Leder nach jeder Richtung

<sup>1)</sup> Dr. W. GINTL's „Weissgerberei“, 134.

hin ausdehnen kann, ohne dass es wieder zurückgeht, und so zur möglichst grossen Fläche ausgezogen wird. Dabei ist das Alaunleder sehr milde und weich, aber gegen das Zerreißen dennoch ziemlich widerstandsfähig, wenn die Hautsubstanz nicht schon vorher, vielleicht beim Aeschern oder Beizen angegriffen wurde.

Seiner Zeit wurden Versuche angestellt, Häute auch mit anderen Metallsalzen, besonders mit Zinksulfat und Eisenoxydulsalzen auszugerben, aber die Versuche waren mit keinem besonderen Erfolge gekrönt, obwohl sich KNAPP<sup>1)</sup> alle mögliche Mühe gab, ein gutes eisengares Leder herzustellen; vielleicht besitzen die Eisensalze überhaupt kein genügendes oder entsprechendes Gerbvermögen. Dagegen hat das **chromgare Leder**, welches einige günstige Eigenschaften besitzt, welche man sich vor 20 Jahren noch gar nicht träumen liess, eine grosse Bedeutung in der Lederindustrie erlangt.

Schon im Jahre 1858 hat F. KNAPP in seiner bereits früher angeführten Brochüre<sup>2)</sup> folgenden Ausspruch gethan, dessen Bedeutung er selber gar nicht geahnt hatte: „Die saure Reaktion der Eisensalze und Chromsalze bedingt selbst bei dünnen Häuten ein allzu steifes, besonders dem Narbenbruch unterworfenes Leder. Versetzt man aber die salzsaure Lösung des Eisen- oder Chromoxyds allmählig mit soviel Soda oder Natron, als sie verträgt, ohne einen bleibenden Niederschlag zu bilden, so wird die Verbindung des Oxyds auf diese Art leichter und reichlicher auf die Haut niedergeschlagen.“

„Das ist ja“, ruft Prof. H. R. PROCTER<sup>3)</sup> aus, „genau die Methode zur Erzeugung der Chromgerbebrühe, wie sie im Jahre 1893 MARTIN DENNIS patentirt wurde, und eine weitere Erklärung dieses Patentes ist überflüssig.“ Ja, es ist das moderne Chrom-Einbadverfahren, welches den Gerbern, die darnach arbeiten, und den Fabrikanten, welche die Chrombrühe erzeugen, bereits Hunderttausende eingebracht hat.

Das Einbadverfahren ist nämlich sehr einfach: Man bereitet sich eine Lösung von irgend einem Chromisalze, entweder Chromichlorid, Chromisulfat oder Chromalaun, und versetzt dieselbe mit soviel Soda, bis sich ein bleibender Niederschlag zu bilden beginnt. Dadurch wird das neutrale, resp. saure Chromisalz in ein basisches überführt, und in dieser Lösung des basischen Chromisalzes wird die Blösse ausgegerbt. Dabei werden die Chromgerbebrühen nach und nach verstärkt, indem man mit einer verdünnten anfängt und dieselbe je nach Bedarf mit stärkerer

1) Siehe JOS. JETTMAR „Handbuch der Chromgerbung“ (Leipzig, Schulze & Co., 1900), 133 u. f.

2) „Die Natur und das Wesen der Gerberei“, 28.

3) „The Leather Trades' Review“, 1899, 691, 685.

Lösung versetzt. Selbstverständlich müssen dabei einige Vorsichtsmassregeln beobachtet werden: so muss man namentlich die Hautblößen ohne Falten in die Brühen einhängen und die Gerbung selbst im richtigen Momente (in dem Augenblicke nämlich, wo die Hautblöße am Querschnitte durch und durch enteneiblau erscheint) unterbrechen; das Leder darf man nämlich mit Chrom nicht übersättigen lassen, da es sonst brüchig und weniger fest wird.

Für das Einbadverfahren kauft man die Chromisalze entweder fertig an, oder man kann sich auch das Chromisulfat und Chromichlorid leicht selber herstellen. Zu diesem Zwecke löst man das sog. lösliche Chromhydroxyd in verdünnter (etwa 50° Bé starker) Schwefelsäure, resp. in etwa 15° Bé starker Salzsäure auf.

Das Chromhydroxyd oder Chromoxydhydrat  $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung irgend eines im Wasser gelösten Chromisalzes (z. B. des Chromalauns) mit Ammoniak. Es entsteht ein blaugrauer Niederschlag des Chromhydroxyds, welcher bei niedriger Temperatur getrocknet, als blaugrün graue Stücke in den Handel kommt. Dieses Chromhydroxyd ist sowohl in Säuren, als auch in Alkalien (Natrium- oder Kaliumhydrat) leicht löslich.

Um die oben angeführten Chromisalze zu erhalten, bringt man die betreffende verdünnte Säure in eine grosse Porcellanschale, stellt diese über Feuer und trägt das Chromhydroxyd parthienweise so lange ein, bis sich davon nichts mehr auflöst. Dann rührt man noch mit einem Glasstabe tüchtig um und lässt erkalten. Durch Abwiegen des vorhandenen Chromhydrates vor und nach dem Eintragen erfährt man dessen aufgelöste Menge, so dass man auch die Stärke der Chromlösungen leicht bestimmt. Die Salzlösung wird dann mit Wasser in erforderlicher Weise verdünnt und mit der beliebig starken Sodalösung so lange versetzt, bis sich wieder unlösliches Chromhydrat auszuschcheiden beginnt. Sollte sich davon zu viel abscheiden, so genügt ein geringer Zusatz von Säure, um es wieder in Lösung zu bringen.

Das Chromichlorid  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$ , kommt ähnlich wie auch die übrigen Chromisalze in zwei Modifikationen, in einer grünen und in einer violetten, vor. Erhitzt man eine wässrige Lösung des grünen Salzes, kühlt dann auf 0° ab und leitet dann Salzsäuregas ein, so erhält man ein graublaues Salz. Das Chromichlorid kommt für Gerbereizwecke als eine ziemlich dicke grüne Flüssigkeit in den Handel<sup>1)</sup>.

Wasserfreies Chromisulfat oder schwefelsaures Chromoxyd,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , enthält 38·93% Chromoxyd  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 61·07% Schwefeltrioxyd  $\text{SO}_3$ ; es wird aus dem wasserhaltigen Salze durch längeres Trocknen in einem Kohlensäurestrome bei 280 und dann 500° erhalten.

Das wasserhaltige Salz kennt man in zwei Isomeren, dem violetten und grünen Chromsulfat.

Violettes Salz erhält man durch Auflösen einer berechneten Menge von Chromhydroxyd in konzentrierter Schwefelsäure. Es geht in der Lösung bei 65—70° C. in die grüne Modifikation über und hinterlässt beim Verdunsten ein grünes Gummi; die grüne Lösung wird beim Stehen oder durch Kochen mit Salpetersäure wieder blauviolett. *Grünes Chromsulphat* ist eine komplexe Verbindung, denn frisch gelöst giebt es mit Baryumchlorid keinen Niederschlag, erst

1) Die Chem. Fabrik KÖNIGSWARTER & EBELL in Linden vor Hannover liefern 100 kg Chromchlorid von 30° Bé zu 33 M., von 50° Bé zu 53 M., incl. Barel von 250 kg M. 29 resp. 48.

nach einiger Zeit tritt die Ausscheidung von Baryumsulfat ein, je nachdem es in die violette Modifikation übergeht.

Schwefelsaures Chromoxyd kommt für Gerbereizwecke in wässriger Lösung als grüne Flüssigkeit in den Handel; die Brühe von 45° Bé enthält etwa 15·5% Chromoxyd<sup>1)</sup>.

**Chromkalialaun**,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ , 100 Theile enthalten 15·25 Th. Chromoxyd  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 9·44 Th. Kalioxyd  $\text{K}_2\text{O}$ , 32·02 Schwefeltrioxyd  $\text{SO}_3$  und 43·31% Wasser. Der Chromkalialaun entsteht vielfach als Nebenprodukt bei Oxydationen organischer Körper mit Kaliumbichromat, oder wird aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure dargestellt<sup>2)</sup>. Er bildet grosse violette Oktaëder, welche beim auffallenden Lichte grünschwarz, im durchfallenden dunkelroth erscheinen; schmilzt bei 89°, die geschmolzene Masse ist grün und erstarrt auch bei -20° nicht mehr. Chromalaun verwittert an der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verliert er 12 Moleküle Wasser; bei 300–350° erhitzt, wird er wasserfrei, bleibt aber noch im Wasser löslich, während er über 350° erhitzt, ohne weiteren Gewichtsverlust unlöslich wird.

Chromalaun löst sich in 6 Th. kalten Wassers zu einer violetten Lösung; bei 50–75° wird die Lösung grün, noch rascher beim Kochen, und krystallisirt dann nicht mehr aus. Die wässrigen Lösungen zeigen den nachfolgenden Gehalt:

spezifisches Gewicht	1·0174	1·0342	1·0524	1·0746	1·1004	1·1274	1·1572
Procente Chromalaun	5	10	15	20	25	30	35

Die Lösung zerfällt bei der Diffusion<sup>3)</sup>, wie sie auch bei deren Einwirkung auf die Blössen stattfindet; bei der Dialyse grüner Lösungen geht relativ mehr Schwefelsäure in's Dialysat als bei den violetten.

Der Chromalaun ist für die Chromgerbung von grosser Bedeutung. Seine wässrige, in der Kälte bereitete Lösung ist violett, ähnlich wie das Salz selbst; wird aber die violette Lösung erwärmt, so geht sie in die grüne Modifikation über, und erst nach ziemlich langem Stehen kehrt die violette Färbung wieder zurück. Der Grund hiervon ist nicht genau bekannt, er ist in der Natur des Salzes selbst begründet; wahrscheinlich spaltet sich ein wenig Säure ab und es bildet sich eine basische Verbindung.

Ohne Durchrührung löst sich der Chromalaun in kaltem Wasser nur schwierig auf; man bereitet daher die Chrombrühe am besten in einem Drehfasse oder in der Weise, dass man den Chromalaun in einem Korbe derart in das Wasser einhängt, dass er gerade die Wasserfläche berührt, er löst sich dann ohne jede weitere Mühe in einigen Stunden auf<sup>4)</sup>.

Nicht ganz so einfach, aber auch nicht zu sehr complicirt, ist das sog. Chrom-Zweibadverfahren, oder die „saure Chromgerbung.“

Bei diesem Verfahren wird die gereinigte Hautblösse zuerst in eine Chromsäurelösung eingegeben, woraus sie die Chromsäure aufnimmt. Dieses Chromirbad wird in der Weise bereitete, dass man pro 100 kg Blösse etwa 5 kg Kaliumbichromat in genügender, etwa hundertfacher, Menge Wasser auflöst und 2½ kg gewöhnlicher (etwa 20° Bè. starker) Salzsäure zusetzt. W. EITNER verwendet zum Anstellen des Chromirbades gleiche Theile

1) 100 kg kosten bei der chem. Fabrik KÖNIGSWARTER & EBELL in Linden vor Hannover 28 M., incl. Fass von 250 kg je M. 24.

2) J. JETTMAR „Handbuch der Chromgerbung“, 179.

3) Siehe RÜDORFF in den „Berichten d. deutschen chem. Gesellschaft“, 21, 3045.

4) H. R. PROCTER in „The Trades Review“ 1899, 691, 685.

Bichromat und Salzsäure, und zwar je 1 kg auf 100 l Wasser. Von diesem einen Percent Salzsäure sollen 0·6 0/0 für die Freimachung der Chromsäure dienen, so dass nur 0·4 0/0 freier Säure verbleiben, welche auf eine durch Chromsäure gehärtete Haut ganz ohne schädliche Wirkung bleiben<sup>1)</sup>. Die Blössen werden in dem Bade bewegt; dabei nimmt die Haut die Chromsäure ziemlich rasch auf, wie sie überhaupt für Säuren sehr aufnahmefähig ist und wird in dem Chromirbade so lange belassen, bis sie durch und durch gelb ist. Hierauf wird sie aus diesem Bade herausgenommen, die überflüssige Chromsäure entweder einfach abtropfen gelassen oder durch Ausrecken oder Ausstossen (vermittels einer Ausstossmaschine) beseitigt und die Haut in das Reducirbad eingebracht.

**Kaliumbichromat** oder *rothes* auch *saurcs chromsaures Kali* (häufig auch nur Bichromat genannt)  $K_2Cr_2O_7$ , enthält 32 0/0 Kali  $K_2O$  und 68 0/0 Chromoxyd  $CrO_3$ . Es ist die wichtigste Chromverbindung, aus welcher die sämtlichen anderen fabricirt werden. Hauptsächlich wird es in England im grossen hergestellt, und zwar aus dem Chromeisenstein, welcher an mehreren Fundorten bergmännisch gewonnen wird.

Das Kaliumbichromat bildet grosse, orangerothe, trikline Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig rein erhalten werden, da sich das Bichromat bei 100° in gleicher, bei Zimmertemperatur dagegen erst in zehnfacher Menge Wasser auflöst.

100 Gewichtstheile Wasser lösen bei

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100° C.
4·8	7·9	12·6	18·4	27·5	35·0	47·25	56·7	70·8	81·1	98·05

Gewichtstheile Kaliumbichromat.

Die gesättigte Lösung kocht bei 104°; die Lösung schmeckt bitter und metallisch, röthet den Lackmus. Das Kaliumbichromat ist luftbeständig und ein starkes Oxydationsmittel, es wirkt daher äusserst giftig. Durch Reduktionsmittel wird es ziemlich leicht angegriffen: Schwefelwasserstoff giebt Schwefel und Chromoxyd, schweflige Säure giebt Sulfat und Dithionat; beides Reaktionen, welche für die Chromgerbung von grosser Wichtigkeit sind.

Das Kaliumbichromat kann in der Chromgerbung durch das **Natriumbichromat** ersetzt werden, welches etwas billiger kommt. Natriumbichromat,  $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$  mit 20·7 0/0  $Na_2O$ , 67·2 0/0  $CrO_3$  und 12·1 0/0 Wasser, bildet monokline, sehr hygroskopische Krystalle. 100 Th. Wasser lösen bei 15° 109, bei 30° 116 und bei 100° 160 Th. Natriumbichromat. Es ist also mehr löslich in kaltem Wasser als das Kaliumbichromat.

**Natriumthiosulfat**,  $S_2O_3Na_2 + 5H_2O$ , auch *unterschwefligsaures Natron* oder *Antichlor* genannt, wird aus den Abfalllaugen der Sodafabrikation nach **LEBLANC** hergestellt.

Es bildet grosse, wasserhelle, monokline Säulen, welche geruchlos sind, kühlend und bitter, zugleich alkalisch und schweflig schmecken, aber nicht alkalisch reagieren. Es verwittert bei 33° und schmilzt bei 48°, bei 215° wird es wasserfrei.

100 Gewichtstheile Wasser lösen bei

16	20	25	30	35	40	45	47	60° C.
65	69	75	82	89	98	109	114	102 Gewichtstheile Thiosulfat.

<sup>1)</sup> „Der Gerber“ 1900, **629**, 295.

Das Natriumthiosulfat ist ein starkes Reduktionsmittel und wird besonders auch als „Antichlor“ zur Entfernung des Chlors aus, mit Chlorkalk gebleichten Spinnfasern angewandt. Die meisten Säuren machen das Schwefeldioxyd  $\text{SO}_2$  frei, während Schwefel sich abscheidet; dieser Zersetzung geht aber die Freibindung der Thioschwefelsäure (unterschwefligen Säure)  $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$  voraus, welche aber in freiem Zustande nicht bekannt ist.

Die freie Thioschwefelsäure oder unterschweflige Säure  $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$  spaltet sich nämlich, wenn man sie durch Mineralsäuren in Freiheit setzt. Nur die sehr verdünnte Lösung ist etwas beständiger. Die Zersetzung ist ziemlich verwickelt und treten dabei auch andere Zersetzungsprodukte, so auch die Tetrathionsäure  $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$  auf.

Das Reducirbad besteht aus einer Lösung von Natriumthiosulfat, wovon man etwa 12 kg für 100 kg Blössengewicht in 400 l Wasser auflöst, worauf nach und nach im Ganzen etwa 6 kg Salzsäure zugesetzt werden. Die in der chromirten Hautblösse wird durch die in dem Reducirbade freigemachte Thioschwefelsäure zu Chromoxyd reducirt, und dadurch ist auch die Haut ausgegerbt.

Eine neue Theorie des Chrom-Zweibadverfahrens hat W. EITNER<sup>1)</sup> aufgestellt. Demnach bildet sich als gerbendes Salz Chromoxychlorid. „Während des eigentlichen Reduktionsprozesses bilden sich zwar zuerst das basische chromsaure Chromoxyd, welches aber weiter reducirt wird, und die neutralen Chromsalze Chromsulfat und Chromchlorid, insofern als Thiosulfat in genügender Menge, hingegen Salzsäure nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Nach vollendeter Reduktion und nach dem Verschwinden der freien Säure beginnt bei Vorhandensein von weiteren Mengen unzerlegten Thiosulfats ein anderer Process, nämlich die Umwandlung der neutralen Chromsalze in basische.“

Wohl zu bemerken ist, dass im Reduktionsbade mit Thiosulfat nicht nur die Reduktion der Chromsäure vor sich geht, sondern, was höchst wichtig für den Ausfall des Leders ist, dass sich hiebei auch aus den durch die Reduktion gebildeten neutralen Chromoxydsalzen die besser fixirbaren basischen Salze bilden, und dass weiter eine Schwefelausscheidung im Leder stattfindet, welche zur Milde des chromgaren Leders beiträgt.“

Die Chromgerbung besteht nämlich darin, dass sich zwischen den Hautfibrillen kolloidales und vielleicht auch wasserhaltiges Chromoxyd, eventuell ein stark basisches Chromsalz ablagert. Nach VAN BEMMELLEN<sup>2)</sup> ist das kolloidale Chromoxyd im Stande, im getrockneten Zustande wieder erhebliche Wassermengen aufzunehmen, und verhält sich also wie eine molekular quellbare Substanz. In dieser Hinsicht unterscheidet es sich von dem analogen und nahe verwandten Eisen- und Aluminiumoxyd, und nach DR. KÖRNER<sup>3)</sup> ist vielleicht gerade darin die Ursache der besonderen Milde und Geschmeidigkeit des Chromleders zu suchen.

Die Erklärung der Chromgerbung ist nicht schwierig. Bei der Ausgerbung mit basischen Chromsalzen kann man annehmen, dass bei der Aufnahme dieser Salze durch die Hautsubstanz dieselben eine Zersetzung

1) „Der Gerber“ 1900, 629, 297.

2) „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas“ 1888, 114.

3) „Beiträge“ I., 1899, 39.

erleiden, indem sich derjenige Antheil von Chromhydrat, welcher gerade ihre Basicität bedingt, oder eine stark basische, im Wasser unlösliche Chromverbindung in der Haut ablagert, während die saueren, im Wasser leicht löslichen Chromsalze zurückbleiben, was auch thatsächlich der Fall ist. Bei dem Zweibadverfahren — wiewohl hier bezüglich der Zersetzung des Natriumthiosulfats und der Reduktion selbst noch Vieles unaufgeklärt ist<sup>1)</sup> — nehmen die Hautblößen aus dem Chromirbade Chromsäure auf und diese wird in dem Reducirbade zu Chromoxyd resp. zu einem stark basischen Chromsalze reducirt<sup>2)</sup>.

Wie bei jeder Mineralgerbung ist die Gewichtsvermehrung der chromgegerbten Blöße nur eine sehr geringe, bedeutend kleiner als bei lohgarem Leder, obwohl bei der Chromgerbung die Haut stark zusammenschumpft, so dass sie ausgegerbt bedeutend kleiner ist als im rohen Zustande. Dabei ist das Chromleder zwar zügig, aber sein Zug ist bedeutend kürzer als beim Alaunleder, auch springt er wieder zurück, wovon auch die häufige Benennung „das Kautschukleder“. Man kann also nicht das fertige Chromleder auf eine grössere Fläche ausdehnen, als welche es bei der Gerbung erhalten hatte.

Aber neben diesen für den Gerber weniger günstigen Eigenschaften, hat das neue Leder auch bedeutende Vorzüge. So besitzt es einen äusserst weichen Griff ohne sich fettig anzufühlen, da es zumeist mit Seife gefettet wird, und fühlt sich sehr mollig an. Es besitzt weiter eine grosse Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen das Zerreißen und gegen Abnützung, wodurch seine Tragfähigkeit bedeutend vergrössert wird; es zeichnet sich weiter auch durch einen hohen Grad von Biegsamkeit und Elasticität aus. Aber diejenige Eigenschaft, welcher es seinen grössten Ruhm verdankt, ist seine Widerstandsfähigkeit gegen äussere Eingriffe. Während alaugares Leder schon in kaltem Wasser zum grössten Theil entgerbt und daher auch arg beschädigt wird, kann das Chromleder sogar im Wasser einige Zeit gekocht werden, ohne dass sein Bestand in irgend einer Weise Schaden leiden würde; auch das lohgare Leder wird bekanntlich schon bei 50° Wärme ziemlich stark angegriffen. Auch gegen trockene Hitze, gegen Alkalien und Säuren ist das Chromleder viel widerstandsfähiger als andere Leder.

Aber die Eigenschaft, dass das Chromleder auch von warmem Wasser nicht angegriffen, d. h. nicht aufgequellt wird, hat auch ihre Schattenseiten. Nicht als ob es gegen Wasser, also auch gegen Schweiss undurchlässig wäre, wie früher häufig behauptet wurde, denn es ist ebenso

1) Siehe Ing. JOS. JETTMAR's „Handbuch der Chromgerbung etc.“ 200 u. f.

2) H. R. PROCTER und E. F. HAMER im „Journal of the Society of Chemical Industry“ 1900, 31. März; H. R. PROCTER und R. W. GRIFFITH, dortselbst; weiter W. EITNER im „Gerber“ 1900, 619, 156.

porös wie loh- und glaçé- oder fettgares Leder, ja auch gefettet besitzt es noch die gewünschte Aufnahmefähigkeit und Durchlässigkeit. Aber einmal ausgetrocknet, kann das chromgare Leder weder in kaltem noch in warmem Wasser wieder aufgeweicht werden. Es lässt sich zwar durchnetzen, aber seine Hautfasern quellen nicht mehr an. Weil aber gerade für die wichtigsten Zurichtoperation, so namentlich für das Fetten, Färben und auch Façoniren, das Leder völlig erweicht werden muss, so müssen auch jene Operationen noch vor dem völligen Auftrocknen des Chromleders vorgenommen werden.

Das Chromleder ist sehr leicht, was ihm als Riemen- oder Zeugleder sehr zu Statten kommt, auch braucht das daraus gemachte Schuhwerk nicht mit Wachsen oder Polituren geputzt werden, sondern es wird einfach mit einem feuchten Lappen abgerieben und mit trockenem Flanell geputzt. Was Wunder, wenn die Chromgerbung als das Gerbungsverfahren der Zukunft angesehen wird, besonders als durch seine mannigfaltigen Kombinationsgerbungen, wie wir noch erfahren werden, recht verschiedene Ledersorten hergestellt werden können.

### c) Die Sämischgerberei.

Es giebt verschiedene Fettstoffe animalischer Herkunft, besonders Thrane und Gehirnfett, dann auch Eigelb und Butter, welche die Hautblösse zum sämischgaren Leder mit seinen charakteristischen Eigenschaften auszugerven vermögen.

Aber nicht jedes Fett besitzt gerbende Eigenschaften, so der Rindstalg, die Mineral- und einige Pflanzenfette, welche einfach die freien Zwischenräume in der Haut ausfüllen. Gerbende Eigenschaften sind bloss den austrocknenden und halbaustrocknenden Oelen gemein, wie z. B. auch dem Leinöl, mit welchem FAHRION ein sämischgares Leder erhielt.

Die Fettgerbstoffe lösen die Faserbündel in der Haut auf und isoliren die Hautfibrillen in einer ähnlichen Weise, wie wir dies bei mineralgarem Leder gesehen haben. Dabei werden die Hautfasern von dem Gerbemittel vollkommen durchdrungen und dieses wird dort ähnlich festgebunden, wie der vegetabilische Gerbstoff bei grubengarem Lohleder. Dabei erleiden die Fettgerbstoffe eine Veränderung, ja chemische Spaltung, welche H. R. PROCTER<sup>1)</sup> in folgender Weise auffasst: Die Fettgerbstoffe spalten bei ihrer Oxydation Aldehyde ab, welche sämtlich das Vermögen zu besitzen scheinen, die gelatinösen Hautfasern zu erhärten; die gerbende Wirkung der austrocknenden, d. h. oxydationsfähigen Fettstoffe ist also

1) In seinen „Cantor Lectures“, 28.



wohl in dem direkten Gerbungsvermögen der sich aus ihnen bildenden Antheile von Aldehyden begründet.

Aber für die Fettgerbung ist unbedingt mechanische Bearbeitung, nämlich ein intensives, länger andauerndes Walken nöthig, durch welches der Gerbstoff in die Fasern hineingebracht wird, weil Fette auf dem Wege der Osmose oder Diffusion in das Innere der Hautfaser nicht gelangen können; es ist daher stets, auch dann wenn nur eine theilweise Fettgerbung beabsichtigt wird, die mechanische Bearbeitung der Häute unerlässlich; dabei entweicht ein Theil der Feuchtigkeit und die Gewebestruktur wird lockerer, was Beides die Fettaufnahme begünstigt.

Der Fettgerbstoff lagert sich aber, was für die Fettgerbung charakteristisch ist, da sie sich dadurch von der Loh- und Mineralgerbung unterscheidet, nicht auf der Oberfläche der Hautfasern ab. Dem Sämischleder kann man nämlich das sämmtliche überschüssige Fett durch geeignete Mittel (wie durch alkalische Laugen, neuerdings auch durch fettlösende Mittel) entziehen, so dass kein freies oder nicht gebundenes Fett zurückbleibt und dennoch werden dadurch seine charakteristischen Eigenschaften nicht berührt. Wenn man so entfettetes Sämischleder untersucht, so findet man, dass die Hautfasern an ihren Oberflächen kein Fett aufgelagert besitzen.

Dies ist ein gewichtiger Unterschied zwischen dem fettgaren und dem bloss gefetteten oder mit Fett imprägnirten Leder, dass nämlich bei ersterem das Fett als Gerbstoff im Innern der Fasern festgebunden ist, während sich bei letzterem das Fett an der Oberfläche der Hautfasern und in den Zwischenräumen des Fasergewebes befindet. Dabei lässt sich aber in der Praxis keine scharfe Grenze zwischen dem Schmieren und dem Fettgerben des Leders ziehen, da in vielen Fällen Beides bei einem und demselben Leder vorkommt. Bekanntlich erleidet das Fett auch im lohgaren, mit Thran gefetteten Leder nach und nach eine Veränderung, sodass es sich nach einige Jahre langem Liegen nicht mehr sämmtlich mit den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln (Aether, Benzin) auslaugen lässt; ein Theil des Thranes hat sich nämlich in den im Petroläther unlöslichen Dégrasbildner oxydirt, welcher zu der Hautfaser eine grosse Verwandtschaft besitzt und sich mit ihr zu fettgarem Leder verbindet. Ein Produkt dieser Oxydationsprocesse der Fette im Leder, mit welchem wir uns noch später zu befassen haben werden, ist die Weissgerberbrühe und der Moëllon, welche bei der Zurichtung für die Lederschmiere zweckmässig verwendet werden.

Das sämischgare Leder unterscheidet sich von den übrigen Ledersorten durch seine weiche mollige Beschaffenheit und durch die Fähigkeit, sich im Seifenwasser waschen zu lassen, ohne seine Geschmeidigkeit einzubüssen. Seiner Durchlässigkeit für Wasser und seiner geringen Festigkeit wegen kann dieses Leder nur da angewendet werden, wo man auf Wasserdichte und Zugfestigkeit kein grosses Gewicht legt.

### d) Die kombinirten Gerbungen.

Die einzelnen Gerbeverfahren, wie wir sie soeben kennen gelernt haben, ertheilen der gegerbten Haut besondere charakteristische Eigenschaften, welche bei deren Verwendung theilweise von Vortheil, theilweise aber auch nachtheilig sind, und diese Mängel des Leders, welche die Natur der Gerbung mit sich bringt, lassen sich bloss bis zu einer gewissen Grenze verbessern. So hat lohbares Leder den Uebelstand, dass es die Feuchtigkeit verhältnissmässig leicht aufnimmt, beim Trocknen gerne spröde wird und im allgemeinen weniger Zugkraft und Dehnbarkeit als alaugares Leder besitzt. Das Mineralleder, in erster Reihe das Chromleder, ist für manche Zwecke zu weich und zu elastisch, es lässt sich auch nur ziemlich schwierig zurichten, seine Vortheile dagegen bestehen in ausserordentlicher Zähigkeit und in der fast vollständigen Wasserdichtheit, während lohbares Leder sich von allen übrigen durch grössere Fülle, sowie durch schöneres Aussehen auszeichnet.

Hierzu tritt noch der weitere wichtige Umstand, dass lohbares Leder zu seiner Ausgerbung Monate, ja ganze Jahre (wenn man nach den älteren Gerbeverfahren arbeitet und die Schnellgerbeverfahren nicht berücksichtigt) erfordert, während mineral- und fettbares Leder in einigen Stunden, höchstens Tagen fertig gegerbt ist.

Um nun eine raschere oder billigere Ausgerbung und um ein Produkt zu erzielen, welches die Eigenschaften der verschiedenen Ledersorten verbindet, werden die verschiedenen Gerbeverfahren unter einander kombinirt. Unter kombinirter Gerbung oder Kombinationsgerbung versteht man also ein solches Gerbeverfahren, bei welchem zur Herstellung von Leder zwei oder sämmtliche drei Haupt-Gerbemethoden angewendet wurden. Dabei werden die verschiedenen Gerbungen entweder gleichzeitig oder nacheinander ausgeführt.

Diese Kombinationsgerbungen sind durch die besondere Eigenschaft des Leders ermöglicht, dass es mit irgend einem einzigen Gerbemittel auch völlig gargemacht, noch andere Gerbemittel ganz genau so annimmt, als ob es nur eine Blösse wäre. Ja auch das fettbare Leder nimmt z. B. die Lohbare in dem Maasse an, dass eine völlige Nachgerbung mit vegetabilischen Gerbemitteln resultirt.

Durch Kombination der verschiedenen Gerbeverfahren erhält man eine grosse Anzahl von Varianten in der Gerbung, die sich zudem noch stark vervielfältigt, wenn man auch die verschiedenen Gerbungsgrade mit in Anschlag nimmt. Dabei wollen wir aber auch gleich anführen, dass das Einfetten, wie es bei sämmtlichen lohbaren und mineralbaren Leder üblich ist, gewöhnlich als eine besondere Fettnachgerbung nicht angesehen wird, obwohl eine solche, wenn auch nur zu geringem Theile, thatsächlich erfolgt.

Es würde uns zu weit führen, wenn wir die theoretischen Umstände der verschiedenen Kombinationsgerbungen erklären wollten und es sei daher auf das „Handbuch der Chromgerbung mit besonderer Berücksichtigung von Kombinationsgerbungen“ von Ing. JOS. JETTMAR (Leipzig, Schulze & Co., 1900) verwiesen. Hier können wir nur einige der hauptsächlichsten Typen dieser Gerbungen besprechen.

1. Die allerwichtigste von sämtlichen Kombinationsgerbungen ist die **Glaçégerberei**, welche uns nicht nur die bekannten Handschuhleder sondern auch feine Schuhoberleder darbietet. Die Glaçégerberei ist eine kombinierte Fett- und Mineralgerbung, welche bei alaungarem Leder gleichzeitig mit der sog. Glaçégare oder Nahrung, bei chromgarem Leder dagegen stets nacheinander ausgeführt wird; damit wollen wir zugleich darauf aufmerksam machen, dass man die Glaçégerbung, und zwar schon durch einige Jahrhunderte, nicht nur bei alaungarem Leder, sondern neuerdings auch bei chromgarem Leder anwendet.

Das mineralgare Leder besitzt, wie wir bereits wissen, „keinen Körper“, es ist schwammig, man füllt es daher vermittels der Nahrung, welche aus Mehl und Eidottern oder anderen Fettstoffen zusammengesetzt ist.

Bei der gewöhnlichen Glaçégerberei besteht die Nahrung aus Alaun, Kochsalz, Mehl und Eidottern zugleich, dabei soll nach W. EITNER<sup>1)</sup> für alle Gewichtsstufen der verschiedenen Hautsorten, als Schmaschen, Lamm- und Zickelfellchen, Schaf- und Ziegenfellen, Kalbfellen, Kuhhäuten und Häberlingen, ein bestimmtes Verhältniss zwischen diesen Garsubstanzen unter einander bestehen, also eine sog. Normalgare, und zwar aus folgenden Mengen: 1 kg Alaun,  $\frac{1}{3}$  kg Kochsalz, 6 kg Mehl und 48 Stück Eidotter, welch' letztere durch etwa 1 l Fasseigelb ersetzt werden können. Als Grundlage für die Cewichtsbestimmung für die Gare nimmt man am liebsten das Trockengewicht der Rohwaare. EITNER empfiehlt, sich dafür eine Skala herzustellen, und zwar bei den leichtesten Gewichten (für Lamm- und Zickelfelle) von 1 zu 1 kg, bei Mittelgewichten von 2 zu 2 kg, bei schwerer Waare (bei Kalbfellen und schweren Häberlingrn) von 5 zu 5 kg aufsteigend. Dabei soll man durch die Praxis feststellen, ob genügend Gare zugesetzt wurde oder nicht; findet man einmal, dass die Gare zurückbleibt, so nimmt man das Nächstemal weniger; reicht dagegen die Gare nicht hin, so wird man vielleicht beim Drittenmale das richtige treffen. Die vorher als Normalgare angeführten Mengen dürften für 100 Stück mittlere Schaf- oder Ziegenfelle ausreichen.

Für 100 Stück Lammfelle werden neuerdings die nachfolgenden Mengen Garstoffe empfohlen<sup>2)</sup>:

1) „Der Gerber“, 1894, **466**, 28.

2) „Der Gerber“, 1900, **627**, 271.

	Leichte:	Mittel:	Grosse Felle:
Mehl . . . . .	2·5—3 kg	3·5—4·5 kg	5—6 kg
Alaun . . . . .	1—1·25 „	1·5—1·75 „	2—3 „
Kochsalz etwa ein Drittel des Alaungewichtes,			
Eier 12—14 Stück auf jedes Kilogramm Mehl,			
Wasser für die Gare $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Liter auf jedes Kilogramm Mehl.			

Bei Bereitung der Garbrühe löst man die Salze in etwa 4 l siedend-heissem Wasser auf, bereitet aus dem Weizenmehle unter Zusatz von Eidottern und ein wenig kalten Wassers einen gleichmässigen Brei, dem man unter fortwährendem Kneten allmähig so lange Wasser zusetzt, bis er dünnflüssig geworden ist und man nicht mehr befürchten muss, dass beim Zusammenbringen mit mehr Wasser Knötchen oder Klümpchen entstehen. Diesem Brei setzt man nun unter fleissigem Durcharbeiten noch 4 l Wasser zu und mischt schliesslich die auf etwa 30° abgekühlte Salzlösung bei. Mit dem so bereiteten Gerbebreie werden die Blössen durch Treten mit Füssen oder durch Walken in besonderen Walkfässern behandelt, wodurch die Häute zugleich alaun- und fettgar und überdies noch genügend aufgefüllt werden. Zur richtigen Aufnahme der Glaçégare muss aber auch die Wassermenge genau regulirt werden, da sowohl bei grosser als auch ungenügender Wassermenge die Nahrung nicht völlig aufgezehrt wird.

Aber das angegebene Mengenverhältniss einzelner Garstoffe wechselt ein wenig nach den verschiedenen Sorten des glaçégaren Leders ab.

Bei satinirtem Kidleder, welches einen matten Glanz hat, spielt das Salz eine wichtige Rolle, weil es den lebhaften Naturglanz der Narbe abstumpft und diese ausserordentlich erweicht. Auch an Eiern darf man nicht sparen, weil ein zarter milder Griff und eine gewisse Zügigkeit nothwendig sind; doch kann man hier auch andere emulsirte Fette (Olivenöl, Klauenöl, Ricinusöl) verwenden. Der Zusatz von Mehl soll aber in mässigen Grenzen gehalten werden und die übrigen Garmittel nicht überwuchern; es soll nämlich das Leder kräftiger machen, weil aber das Kalbfell schon von Natur viel kräftiger ist, als andere feine Fellsorten, kann man hier füglich den Mehlzusatz verringern.

Für weisses Futterleder, welches vor allem fest und standhaft sein soll, giebt man mehr Alaun, weniger Salz und spärlich Mehl; Eier sind hier überflüssig. Aehnliche Abänderungen können auch bei den übrigen Glaçéledersorten vorgenommen werden.

Was nun die Wirkungsweise der einzelnen Garstoffe anbelangt, haben wir diejenige des Kochsalzes und des Alauns bereits bei dem weissgaren Leder kennen gelernt, nur sei bemerkt, dass der Alaun bloss zum Durchgerben der Felle dient; was darüber geht, ist nur schädlich, weil es die Hautfasern und so auch das Leder selbst spröder, rau und weniger zähe macht, ohne sonst zu nützen, da ja ohnedies die scheinbare Kräftigung des Felles beim Ausbrochiren gänzlich verschwindet.

Um die Wirkungsweise *des Eidotters* zu verstehen, müssen wir seine Zusammensetzung kennen lernen. Durchschnittlich besteht der Eidotter aus

nach FERD. JEAN <sup>1)</sup>	nach Dr. J. KÖNIG <sup>2)</sup>	
52·6 ‰	50·80 ‰	Wasser
28 „	31·74 „	Fett (Eieröl)
18 „	16·24 „	Stickstoff-Substanz
	0·13 „	sonstige stickstofffreie Substanz
1·4 „	1·09 „	Salze,

von welch letzteren die Chloride etwa die Hälfte ausmachen.

Die gerbende Wirkung kann augenscheinlich zunächst nur dem Eieröl und dann den Eiweissstoffen zukommen; dabei ist sie aber keineswegs in einer besonderen Beschaffenheit des Eieröles, sondern bloss in seiner äusserst feinen Vertheilung und in seiner Mischbarkeit mit Wasser begründet. Das Oel ist hier nämlich in äusserst feinen Tröpfchen enthalten, deren jedes von dem anderen durch eine feine Hülle von Eiweiss getrennt ist. So stellt das Eigelb eine vollkommene Emulsion dar, ähnlich derjenigen des echten Weissgerberdégras. Die Wirkung einer so feinen Fettemulsion besteht nun darin, dass sie die mit Wasser umgebenen Hautfasern der Blösse leicht umhüllt und diese weich und biegsam erhält; dabei wird durch die Zwischeneinlagerung von Fett die der Beweglichkeit und Verschiebbarkeit der Fasern sich entgegenstellende Reibung möglichst herabgemindert, was besonders beim alaugaren Leder sehr wichtig ist.

Doch ist auch der Eiweissgehalt des Eigelbs bei der Ausgerbung mit thätig. Durch Alaun wird nämlich nach KNAPP<sup>3)</sup> in den Eiweisslösungen ein Niederschlag hervorgebracht, welchen die Blösse, wenn man sie damit knetet, leicht und vollständig aufnimmt, wodurch die Gerbung selbst und gleichzeitig auch die Satttheit des Leders unterstützt wird.

Die frischen Eidotter sind recht theuer und man ersetzt sie gewöhnlich durch Fasseier, wovon man 1 l für etwa 50 Eigelb rechnet. Auch wurden für das Eigelb verschiedene Surrogate versucht. So das patentirte „Eitnerin“, welches im Jahre 1873 W. EITNER nach einem bisher geheim gehaltenen Verfahren erzeugen liess, dessen Herstellung aber bald eingestellt wurde. Im Jahre 1877 empfahl K. SÁDLOŇ<sup>4)</sup> das Chlorhydrin, es hat aber seiner ungünstigen Eigenschaften und des hohen Preises wegen keinen Eingang in die Praxis gefunden. GINTL<sup>5)</sup> soll mit dem frischen Käsestoff (auch Quark oder Topfen genannt) und Olivenöl gute

1) FERD. JEAN, „Matières grasses“, 305.

2) Dr. J. KÖNIG, „Die menschl. Nahrungs- und Genussmittel“, 3. Aufl. (Berlin, 1893, J. Springer) 202.

3) DINGLER's „Polytechnisches Journal“ 181, 311.

4) „Der Gerber“ 1877, 62, 74.

5) „Handbuch der Weissgerberei“, 115.

Resultate erhalten haben. In Paris wird häufig das Kalbsgehirn, mit Weizenmehl fein verrieben, angewendet. Nach KNAPP liefert rohes, mit Paraffinkristallen untermischtes Paraffinöl ein brauchbares Surrogat. Auch der frische, dickschleimige Auszug von Althewurzel wurde, mit Olivenöl emulsirt, als Ersatz des Eigelbs versucht. H. R. PROCTER meint, dass das Eieröl ganz gut durch ein Gemisch von Olivenöl und Palmenöl ersetzt werden könnte, und es soll sich nur darum handeln, auch für den Eiweissstoff des Eigelbs ein geeignetes Surrogat zu finden, welches sich mit dem Oel leicht vermischen liesse, vielleicht könnten hierzu das aus der Milch ausgeschiedene Kasein oder die fein vermahlenden Körner einiger ölhaltigen Nüsse verwendet werden.

In den Chromlederfabriken wird jetzt das Eigelb durch Olivenseife mit Olivenöl, Klauenfett u. d. ersetzt, wozu man aber häufig noch ein wenig Eigelb zusetzt.

Bei der Albuminfabrikation aus Hühnereiern werden grosse Mengen von Eidottern gewonnen, welche mit Kochsalz in Fässer eingepackt, als sog. **Fasseier** für Zwecke der Glacégerberei verkauft werden. Das Kochsalz dient als fäulniswidriges Mittel, welches man zwar durch andere antiseptische Stoffe ersetzen könnte, aber es wird besonders aus dem Grunde vorgezogen, weil man der Glacégare ohnehin Kochsalz zusetzen muss; dessen Menge soll 10, höchstens 15% nicht übersteigen, doch werden die Fasseier nur zu häufig durch einen grösseren Salzzusatz gefälscht. Ein solcher bedingt nicht nur die Minderwerthigkeit der Waare, sondern verursacht auch bei der Glacégerbung verschiedene Unzuträglichkeiten, weil dann die Eier mit warmem Wasser gemischt leicht gerinnen. Um dieses Gerinnen hinten zu halten, verühre man die Fasseier mit kaltem Wasser, auch der Mehlbrei und die Alaunbrühe müssen möglichst kalt zugesetzt werden<sup>1)</sup>.

Der Wassergehalt der im Handel vorkommenden Fasseier schwankt zwischen 46—53%, der Kochsalzgehalt zwischen 10—15%, sonstige Asche 1·5—2·5%; von Eieröl kommen auf wasser- und aschenfreie Substanz bezogen 58—62% vor. Fasseier mit einem angenommenen Wassergehalte von 50% und einem Zusatze von 15% reinen Kochsalzes sollen nach der früher angegebenen Zusammensetzung etwa 11·5% Eiweissstoffe und 22% Eieröl enthalten<sup>2)</sup>.

Man hat auch versucht, das Eigelb auszutrocknen und so aufzubewahren, doch scheint dieses Verfahren zu kostspielig gewesen zu sein, denn dieses Präparat hielt sich nicht lange im Handel. Die Zusammensetzung dieses Trockeneigelbs auf wasserfreie Substanz bezogen war:

33·32%	Stickstoff-Substanz (Eiweissstoffe),
61·61	„ Eieröl (eigentlich ätherlösliche Stoffe),
1·45	„ Chloride und
3·62	„ Phosphate.

Das *Weizenmehl* hat zum Zweck, dem Leder eine gewisse Satttheit, d. h. den „Körper“, den „Griff“ beizubringen. Früher war man der Meinung, dass der Mehlezusatz die Weisse des Leders bezwecke, aber das

1) „Der Gerber“ 1893, 463, 283.

2) Siehe auch den Abschnitt über Eidotter von Dr. PAESSLER in BÖCKMANN-LUNGE'S „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ (Berlin, J. Springer, 4. Aufl., 1899/1900, III, 596 u. f.

ist nur mittelbar wahr; die eigentliche Rolle des Mehles ist eine andere. Das Weizenmehl Nr. 0, wie es für Glaçégare verwendet wird, enthält durchschnittlich:

12 · 56	0/10	Wasser,
10 · 03	„	stickstoffhaltige Substanz,
0 · 73	„	Fett,
76 · 26	„	stickstofffreie Extraktstoffe,
0 · 41	„	Asche und Spuren von Rohfasern.

Die stickstoffhaltige Substanz besteht hauptsächlich aus dem Kleber. Dieser ist aus dreierlei Eiweissstoffen zusammengesetzt, die sich von den übrigen dadurch unterscheiden, dass sie im Wasser, welches äusserst geringe Mengen von Alkalien und Säuren enthält, löslich sind<sup>1)</sup>; in reinem Wasser sind sie nur theilweise oder wenig löslich. Der Klebergehalt des Weizens ist recht verschieden, er schwankt bei dem ost- und norddeutschen Winterweizen zwischen 8—20<sup>0</sup>/10; doch giebt es Sorten, welche davon noch weniger, ja gar nichts enthalten. Dadurch dürften sich vielleicht die verschiedenen Mengenangaben von Weizenmehl für die Glaçénahrung erklären, denn es ist augenscheinlich, dass man von einem Weizenmehl mit bloss 5<sup>0</sup>/10 Kleber dreimal so viel nehmen muss, als von einem mit 18<sup>0</sup>/10 Kleber. Der Weizen südlicher Gegenden pflegt kleberreicher zu sein als derjenige nördlicher Gegenden, am kleberreichsten ist der Sommerweizen aus Südrussland, welcher durchschnittlich 17 · 65<sup>0</sup>/10 Kleber enthält.

Die stickstofffreien Extraktstoffe des Weizens bestehen fast ganz aus Stärkemehl, neben diesem sind nur geringe Mengen von Zucker, Gummi und Dextrin vorhanden.

Das Weizenmehl der Glaçégare ertheilt dem Leder eine gewisse Satttheit, den Körper oder den Griff, und nicht wie man früher gemeint, seine Weisse. Es hat nämlich KNAPP nachgewiesen, dass entgegen der früher herrschenden Meinung, nicht die Stärke, sondern vielmehr der Kleber es sei, dem das Mehl seine Wirkung verdankt. Das in einem mehlhaltigen Gerbebrey gargemachte Leder enthält nämlich keine Stärke, sondern es wird von der Haut eine Verbindung der Eiweissstoffe, also des Klebers, mit Alaun aufgenommen, wodurch jener die nöthige Gare ertheilt wird.

Dabei ist die Stärke aber dennoch nicht ganz ohne Wirkung. KNAPP hat nämlich bemerkt, dass gewisse Thonerdeverbindungen, wahrscheinlich auch die mit den Eiweissstoffen, beim Versuche sie in die Blösse einzukneten, sich häufig zu Klümpchen zusammenballen und dann in das Hautgewebe nicht einzudringen vermögen. Aus diesem Grunde ist ein indifferenten Körper erforderlich, welcher die einzelnen Partikelchen der

<sup>1)</sup> Weiteres über den Kleber in Dr. J. KÖNIG'S „Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel“ (Berlin, Springer 1893) 376 u. f.

Thonerdeverbindung an Zusammenballen verhindert. Diese Aufgabe kommt der Stärke zu, welche jene Stoffe so lange lose erhält, bis sie in das Hautgewebe eingedrungen sind.

Was den Ersatz von Weizenmehl durch andere Surrogate, vielleicht durch billigere Mehlsorten anbelangt, so erkennt man nur zu bald, dass ein solcher nicht gut möglich ist, weil das Roggenmehl, Gerstenmehl, überhaupt alle übrigen Mehlsorten nur so geringe Mengen Kleber erhalten, dass er sich daraus gar nicht abscheiden lässt. Nur zu häufig wird das Weizenmehl mit den übrigen, billigeren Mehlsorten verfälscht. Besonders wird von den Glacégerbern über den Zusatz von Bohnenmehl geklagt, welches die Eigenthümlichkeit haben soll, sich an der Narbe festzusetzen und anzutrocknen, so dass es nicht abfällt, wenn man die Felle schüttelt; ja man kann es sogar nicht mit dem Eisen beseitigen, sondern man muss die Klümpchen einzeln mit dem Fingernagel abkratzen. Da würde eine Bestimmung des Klebergehaltes oder die mikroskopische Untersuchung den Gerber vor manchem Schaden bewahren.

Mit der Glacégare werden nicht nur Lamm- und Zickelfelle für Handschuhleder, sondern auch Schaf-, Ziegen- und Kalbsfelle zu Schuhoberleder, und zwar zu dem sog. Kidleder und Chevreaux verarbeitet, welche verschieden gefärbt oder geschwärzt, und auch mannigfaltig (matt oder glänzend) zugerichtet werden.

Wie bereits früher bemerkt, wird jetzt besonders bei den Schaffellen anstatt der Alaungerbung die Chromgare angewendet, weil sich dabei die lose Hauttextur zusammenzieht und ein ziemlich starkes und festes Leder resultirt. Doch kann die kombinierte Glacé- und Chromgerbung nicht wie bei Kalialaun mit Chromalaun, Kochsalz, Eigelb und Weizenmehl zugleich ausgeführt werden, weil dabei kein glacégares Chromleder resultiren würde. Der Grund davon ist noch nicht genügend aufgeklärt; vielleicht ist dieser Umstand in dem ungenügenden Gerbevermögen des Chromalauns begründet, vielleicht darin, dass dieser keine Verbindungen mit den Eiweissstoffen des Weizenmehles und des Eigelbs wie der gewöhnliche Alaun bildet. So bleibt nichts anderes übrig, als die Chromgerbung und die Glacégerbung separat auszuführen.

2. Neben der Glacégerbung hat auch die kombinierte Loh- und Alaungerbung eine gewisse Bedeutung erlangt. Diese Kombination wurde schon lange für Handschuhleder angewendet und DE LA LANDE hat sie auch in seiner Schrift „L'art de l'Hongroyeur“ (Paris 1766) beschrieben<sup>1)</sup>. M. A. V. NEWTON hat sie für ein kombiniertes Gerbesystem empfohlen, welches dem Chevalier HUYTTENS in Brüssel unter dem Namen „Megisso-Tannage“ patentirt wurde. Diese Gerbungsmethode hat

<sup>1)</sup> Siehe J. JETTMAR „Handbuch der Chromgerbung“, 133.



die Grundlage zu der später in Amerika in grossem Massstabe sich entwickelten **Dongolagerbung** gebildet, welche in den dortigen grossen Lederfabriken in verschiedenen Modifikationen zur Herstellung von mannigfaltigen Dongolaledersorten angewendet wurde.

Die Dongolagerbung kann man in verschiedener Weise ausführen; W. EITNER empfiehlt für Kuhhäute das nachfolgende Verfahren: Die Blössen werden im Fass mit Salz und Schwefelsäure gepökelt und dann in einem Haspelgeschirre mit der aus Alaun, Kochsalz und Pegucatechu kombinierten Brühe angerbt. Diese Eintreibfarbe wird durch Verdünnen mit Wasser aus derjenigen Brühe hergestellt, aus welcher die vorhergegangene Partie herausgenommen wurde und die etwa 14—15<sup>o</sup> Barkometer zeigt. Für das Eintreiben wird die Brühe auf 8<sup>o</sup> verdünnt, dann für jeden hl Brühe 1 kg Alaun und  $\frac{1}{2}$  kg Kochsalz zugesetzt, wodurch die Brühe auf 10<sup>o</sup> steigt. Der von der stärkeren Brühe übriggebliebene Theil wird zum Auflösen und Ansetzen frischer Catechubröhe benützt. Nachdem die Häute in diese Brühe eingebracht sind, werden sie gehaspelt, und wird von der frischen Catechubröhe täglich zweimal, und zwar früh und nachmittags, die Farbe zugebessert, wodurch die Stärke der Farbe allmählig steigt und zum Schluss der Angerbung, welche auf acht Tage vertheilt ist, ca. 16<sup>o</sup> beträgt, wobei deren Alaungehalt zum grössten Theil ausgezehrt ist. Durchschnittlich wird pro Haut bei der ersten Ausführung der Gerbung 5 kg, darauf, wenn die Gerbung im Gange ist, 3 kg Catechu pro Haut verbraucht.

Die Häute sind nach dieser Angerbung durchgebissen und kommen zum Spalten. Sie werden zunächst im Waschfass ausgewaschen, dann ausgepresst, wozu in Amerika die BOOMER-Spindelpresse verwendet wird; doch hat die bei uns übliche Kniehebelpresse gegen jene den Vortheil, dass sie bei ebenfalls gleichmässigem Drucke eine viel grössere Pressfläche hat, so dass man die Leder nicht so vielfach zusammenzulegen braucht. Von der Presse gehen die Leder in ein Walkfass, in welchem sie einige Zeit trocken laufen, wodurch sie weich werden; dann kommen sie auf die VAUGHN'sche Ausreckmaschine, welche alle Pressfalten entfernt und die Leder völlig glatt streicht, was seine grosse Wichtigkeit für das genaue Spalten hat.

Vor dem eigentlichen Spalten werden die Häute mittels der Bandmesser-Spaltmaschine ausgefleischt, es wird nämlich auf der Aasseite eine nur dünne Spalte weggespalten, der dabei erhaltene Fleischspalt ist nur zum Kunstleder verwendbar. Hierauf wird von der Narbenseite aus ein Schnitt geführt, durch welchen ein dünner Narbenspalt und ein stärkerer Fleischspalt erhalten werden: letzterer wird, je nach seiner Stärke, entweder von der Wind- oder von der Aasseite aus nochmals gespalten. Der fleischseitige Spalt wird für Afterleder weiter behandelt, der windseitige aber für eigentliche Splitts fertiggestellt. Will man ordinäres, starkes und

auch sattgefettetes Oberleder in Wichszurichtung, also das gewöhnliche „Wax Upper leather“ herstellen, so wird es gewöhnlich mit Hemlockbrühe ausgegerbt; feinere Splitts werden mit Japonika allein oder mit Sumach kombiniert fertiggegerbt. Der Narbentheil wird nicht mit Lohbrühe, sondern im Gerbfass mit denselben Gerbmitteln wie die feineren Splitts behandelt.

Für diese Nachgerbung erweisen sich drei Farben als zweckmässig, in welchen die Spalte umgezogen werden: die erste wird mit reiner Japonika bei 15, die zweite bei 17, die dritte bei 18<sup>o</sup> gehalten; bei Peguacatechu erhält man die Brühen während des Gerbens durch täglich einmaliges Zubessern um 1 Grad schwächer. In jeder dieser drei Farben bleibt die Spalte je drei Tage, so dass die ganze Nachgerbung 9 Tage währt. Die ganze Gerbezeit dauert also 17 Tage und man hat dabei die Sicherheit im Ausfall des Produktes, als wenn nur kürzere Zeit ge-gerbt wird.

Narbenspalte, welche man nach dem Spalten für Farbenleder aussortirt, erhalten nicht alle drei Nachgerbefarben mit Japonika, sondern nur zwei, weil sie später eine weitere Nachgerbung mit Sumach oder Sumach-Extrakt erfahren.

Die Narbenspalte werden zuerst auf dem Gerbgeschirre, dann auf einem Bock aufgeschlagen und dort 12—24 Stunden abtropfen gelassen; dann werden sie mit Knochenfett entweder in einem Fettwalkfass oder bloss auf der Fleischseite an der Tafel leicht gefettet, wobei man 4<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Fett vom Gewichte des feuchten Leders rechnet. Für schwarzes Leder kann das Knochenfett durch Waltheran ersetzt werden. Die gefetteten Leder werden dann bei niedriger Temperatur, am besten an der Luft oder in ungeheizter Trockenstube, getrocknet und für farbige Feinlederimitationen oder für schwarzes, stärker gefettetes Leder aussortirt. Für das erstere werden Narbenspalte von feinerer Struktur und zarterer Narbe mit Sumach nachgerbt und in bekannter Weise zugerichtet.

Diese Dongolaleder kommen unter verschiedenen Phantasienamen, wie Kangorookid, Kolumbiakid, Oregonkid, Sabakid, Excelsior sides etc. in den Handel, wo man sie dann häufig als verschiedene Ledersorten ansieht, obwohl sie keine principielle Unterschiede aufweisen<sup>1)</sup>.

Aus dem so eben Angeführten ist wohl ersichtlich, dass zum Gerben in der That recht verschiedene Gerbstoffe verwendet werden. Aber die sämtlichen Ledersorten haben die Eigenschaft gemein, dass sie keine chemische Verbindung der Hautsubstanz mit dem Gerbmittel darstellen. Dabei sind aber die Eigenschaften der mannigfaltigen Ledersorten infolge der abweichenden Gerbmittel sehr verschieden, was auch in ihrer chemischen

<sup>1)</sup> Ing. J. JETTMAR „Handbuch der Chromgerbung“ 433; dort nach dem „Gerber“ 1900, 618, 143.

Zusammensetzung zum Ausdruck kommt. Es ist dies auch aus den nachfolgenden Durchschnittszahlen einleuchtend:

	Lohgares Sohlleder <sup>1)</sup>	Ungefettetes Oberleder
Normaler Wassergehalt . . . . .	18·0 ‰	18·0 ‰
Ledersubstanz { Hautsubstanz . . . . .	42·8 „	43·7 „
{ gebundener Gerbstoff . . . . .	29·8 „	29·2 „
organische, auswaschbare Stoffe { Gerbstoff . . . . .	4·7 „	4·7 „
{ Nichtgerbstoffe . . . . .	3·3 „	2·9 „
Fett . . . . .	0·6 „	0·8 „
Asche (Rohasche) . . . . .	0·8 „	0·7 „
Weissgares Leder		
Wasser . . . . .	25·0 ‰	Wasser . . . . . 22·0 ‰
Hautsubstanz . . . . .	59·0 „	Hautsubstanz . . . . . 66·0 „
Rohasche . . . . .	15·8 „	Fett { gebunden . . . . . 6·0 „
Fett . . . . .	0·2 „	{ ungebunden . . . . . 4·0 „
		Rohasche . . . . . 2·0 „
Sämischleder		

Die lohgaren Leder zeigen also, von dem Fettgehalte abgesehen, ziemlich unbedeutende Abweichungen; dagegen ist die Zusammensetzung der weissgaren und fettgaren Leder von den lohgaren und auch unter einander eine äusserst verschiedene. Diese Verschiedenheit übt dann auf die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Ledersorten einen grossen Einfluss aus.

<sup>1)</sup> Sog. „norddeutsches“ Sohlleder. Die Resultate sind den Analysen von A. BARTEL im DINGLER'S „Polyt. Journal“, 1895, **307**, 165, entnommen.

### III. Abschnitt.

## Verschiedene Konservierungsmethoden der Rohhäute. Wässern oder Weichen der Häute.

---

Der Gerber kauft entweder *rohe*, „grüne“, oder auf verschiedene Weise *konservirte Häute*, wie Salz- und Trockenhäute, belegte oder arsenificirte Häute an.

#### a) Konserviren der Häute.

*Das Trocknen* wird entweder an der Luft durch die Sonnenwärme oder durch künstliche Hitze ausgeführt; es verhindert die Entwicklung von Fäulnisorganismen, indem dadurch die zu ihrem Leben unbedingt nöthige Feuchtigkeit entzogen wird. Durch eine übermässige Einwirkung der Hitze kann aber auch die Haut stark beschädigt werden: die Hautfasern verkleben dabei stark zusammen und die Hautsubstanz geht in einen leimartigen Stoff über; die Häute lassen sich dann beim Wässern nur schwierig oder unvollständig aufweichen, ja manchmal lösen sie sich sogar zu einer leimartigen Gallerte auf. Solche übermässige Trocknung hat man häufig Gelegenheit bei Büffelhäuten zu beobachten, welche in der Sonnenhitze unvorsichtig getrocknet wurden. Im Innern von Südamerika nämlich, auf den Pampas, wo die Viehzucht in kolossalem Massstabe getrieben wird, ist das Kochsalz zu theuer und auch der Transport, welchen dort ausschliesslich die lastentragenden Maulthiere besorgen, würde durch grosse Kosten verursachen; man trocknet daher die Häute einfach durch die Sonnenwärme aus. Es sollte dies stets im Schatten, vor der Sonne geschützt, ausgeführt werden, weil dort die Sonnenhitze häufig so gross ist, dass sie das Hautinnere in Leim überführt, besonders wenn die Aussenschichten rasch austrocknen und dadurch das Entweichen der Wasserdämpfe aus den Innenschichten verhindern. Häufig kann man

leider diesen Fehler in der Gerberei nicht früher konstatiren, bis die Häute geweicht und geäschert sind, wo sich dann die beschädigten Partien auflösen und die Haut sich entweder mit Blasen bedeckt, oder sogar Löcher bekommt.

In den civilisirten Ländern und nahe am Meere werden die frischen Häute mit Kochsalz konservirt. Das *Einsalzen* hat seine grossen Vorzüge: das Kochsalz ist in den verschiedensten Gegenden leicht zu beschaffen und ziemlich billig, es schädigt sowohl die Haut als auch die Hautfasern in keiner Weise, sondern erhält sie längere Zeit in frischem Zustande, und lässt sich ausserdem sehr leicht wieder beseitigen. Es haben sich daher andere zu diesem Zwecke empfohlene Stoffe, wie z. B. das Natriumsulfat, nicht einbürgern können.

Die Häute werden mit gekörntem Kochsalz (siehe S. 45) eingesalzen, dabei wird auf den Rücken und in die Flanken etwas mehr Salz gestreut, als auf die übrigen Theile. Ist so die Haut gesalzen, so legt man sie entweder der Länge nach oder rollt sie zusammen. Für eine gewöhnliche starke Ochsenhaut von 35 bis 40 kg rechnet man 4—5 kg Salz. Diese Behandlung sieht man am besten in den grossen Schlachthäusern und Versandanstalten in Chicago und St. Louis. Die Häute werden von den Thieren regelrecht und ganz schnittfrei abgezogen und sodann in Kellern von etwa 1·86 qm Grösse und 1·5—1·8 m Höhe ausgebreitet aufeinander geschichtet, wobei jede Haut tüchtig mit Salz bestreut wird. Nachdem sie derart etwa 14 Tage gelegen sind, wird das Salz abgeschüttelt und die Häute werden zum Transporte in Ballen eingepackt. Aehnlich wird auch in den grossen südamerikanischen Saladeros verfahren, z. B. in denen der Liebig Co. in Fray Bentos. Häufig wird das Salzen mit dem Trocknen kombinirt; so behandelte Häute sind als „trocken gesalzen“ bekannt.

Der „Verband thüringischer und sächsischer Lederfabrikanten“ hat folgende Vorschrift für rationelles Einsalzen der Häute empfohlen:

Die Häute werden auf einem Holzgestell gesalzen, welches 3·2 m lang, 2·7 m breit, in der Mitte 35 cm und an beiden Längsseiten 15 cm hoch anzulegen ist. Die Häute werden auf dieses Gestell mit der Fleischseite nach oben aufgelegt, wobei alles Salz- und Blutwasser bequem heraus- und fortlaufen kann. Beim Salzen einer grösseren Anzahl von Häuten legt man abwechselnd drei Köpfe nach vorn und drei Köpfe nach hinten und zwar je nebeneinander. Die Köpfe und Klauen sollen nicht herabhängen, da sonst hierauf das Salz nicht genügend liegen bliebe und jene Hautpartien so in Fäulniss übergehen würden. Auf die ausgestreckten Häute streut man genügend Salz aus. Da es fast unmöglich ist, die Haut auf einmal so zu salzen, dass jede Stelle genug Salz erhält, so ist es nothwendig, dass die Häute nach 2—3 Tagen durchgesehen und alle Stellen, auf denen sich kein freies Salz mehr vorfindet, nochmals durchgesalzen werden. Bei derart gesalzenen Häuten kann Blut- und Salzwasser auf die Narbenseite nicht durchdringen und werden dadurch die schadenbringenden Salzflecke fast vollständig vermieden. Sind die Häute genügend stark gesalzen, so können sie ausgebreitet wochenlang lagern.

Rohe Häute müssen stets frisch und völlig gesund, wie sie vom Rinde kommen, gesalzen werden, denn nur gesunde Häute ergeben ein gutes Rendement und ein qualitätvolles Leder. Etwa schon matt oder verstunken eingehende Häute sind sofort und doppelt stark zu salzen und für sich zu sortiren. Frische ungesalzene Häute sind vor Frost zu bewahren; durch Gefrieren wird das Hautgewebe locker und schwammig und ergiebt minderwerthiges Leder. Gut gesalzene Häute gefrieren erst bei 15° C. Kälte, eine Temperatur, die in Deutschland selten und nur vorübergehend vorkommt. Aus diesem Grunde ist das Salzen aller Häute selbst im Winter rathsam.

Wenn die Häute gut durchgesalzen, ausgelaut und sogar „salzhart“ geworden sind, was meist nach 3—5 Tagen der Fall ist, können sie gebündelt, geschnürt und versandt werden. Das beim Bündeln sich noch vorfindende freie Salz darf im Sommer überhaupt nicht herausgeschüttet werden, bei kühler Jahreszeit nur dann, wenn die Häute gut salzhart geworden sind. Zu schwach gesalzene und nicht salzhart gewordene Häute sind vor dem Bündeln nochmals nachzusalzen.

Da altgesalzene Häute, selbst bei rationeller Salzung, zu manchen Lederarten ganz unbrauchbar sind, sollten rohe Häute nie länger als vier Wochen gesalzen lagern. Das Salzen und Lagern der Häute soll in einem luftigen, kühlen Raum geschehen, dessen Fenster mit Laden und Vorhängen versehen sein müssen. Die Häute sind vor starker Zugluft und direktem Sonnenlichte zu bewahren. Dem Sonnenlichte ausgesetzte Häute trocknen an und gehen ausserdem rasch in Fäulniss über: frische Häute verstimken in der Sonne schon nach wenigen Stunden und selbst gesalzene Häute in kurzer Zeit. Auf angetrockneten Stellen entstehen ebenfalls die lästigen Salzflecke. Im Sommer beugt man dem Antrocknen durch Ueberhängen angefeuchteter Tücher (Juteleinwand, alte Säcke etc.) vor.

Auch auf dem Transport sind rohe Häute vor starker Zugluft und direktem Sonnenschein durch Decken zu schützen. Die Bahnverwaltungen sind anzuweisen, rohe Häute nur in bedeckten Waggons zu verladen und sie nie auf unbedachten, zugigen, sonnenbeschienenen Ausladebühnen lagern zu lassen.

Eine besondere Art der Häutekonservierung vermittels Einsalzen ist das *Pökeln*, oder wie die Amerikaner sagen das „Pickeln“<sup>1)</sup>. Schon vor dreissig Jahren wurde eine grosse Menge derart gepökelter Kalbsfelle aus Europa nach Amerika exportirt. Die Felle wurden zu diesem Zwecke mit einer konzentrirten Lösung von Kochsalz mit etwa 10% (von der verwendeten Salzmenge) Schwefelsäure durch 24 Stunden behandelt und, nachdem man sie abrinnen gelassen hatte, in Fässer verpackt, damit sie nicht austrocknen können. Auch die von der Wolle befreiten Schaffelle kommen in diesem Zustande von Neu-Seeland und Australien nach den Vereinigten Staaten. Die geäscherten und mit Hundekoth gebeizten Blössen werden zunächst in einer schwachen, etwa 2%igen, Schwefelsäurelösung umgeschwenkt, welcher man ein wenig Kochsalz zusetzt, damit die Häute nicht anschwellen; sodann werden sie in starke Kochsalzsole gebracht, in welcher sie weissgar werden, worauf sie dann, nass in Fässer eingepackt, monatelang ohne jeden Schaden aufbewahrt werden können.

1) Der Pökel heisst auf englisch „pickle“, pökeln „to pickle“.

H. R. PROCTER empfiehlt die Felle direkt in eine starke 25—30%ige Kochsalzlösung einzulegen und nach und nach etwa 2 kg Schwefelsäure von 60° Bè pro 100 l Brühe einzugiessen. Diese Brühe kann immer wieder verstärkt und so lange verwendet werden, bis man sie aufbraucht.

Dabei darf aber der Salzgehalt der Pökelbrühe, wenn sie wirksam sein soll, nicht unter 10% der Wassermenge sinken; an Schwefelsäure soll aber nicht mehr als 8% der Salzmenge vorhanden sein, sonst würden bei grösserer Säuremenge die Häute stark anschwellen und fest werden, wodurch auch eine brüchige Narbe entsteht. W. EITNER<sup>1)</sup> meint, dass es schwer fällt, diese Pökelbrühe öfter zu gebrauchen, weil die darin gelösten Bestandtheile von den Häuten ungleich ausgezehrt werden, so dass beim Zubessern Schwefelsäure und Salz in anderen Verhältnissen zugesetzt werden müssten, als es beim Anstellen geschah. Es ist auch wirklich der Fall und giesst man in kleineren Betrieben die Pökelbrühe lieber weg, wogegen in den grösseren die Analyse der Pökelbrühe nur geringe Mühe erfordern wird.

Dieses Pökeln wird häufig bei verschiedenen Mineralgerbungen (besonders bei der Chromgerbung und den kombinierten Alaungerbungen) auch mit bereits fertigen Blössen ausgeführt, weil er den Mineralsalzen den Weg in die Haut vorbereitet, ohne sie zu schwellen.

Nach EITNER nimmt man dann das Pökeln am besten im Fasse vor, wo für jede Operation die Pökelflüssigkeit frisch angemacht wird. Man rechnet für 1 kg Blösse 10 g Salz und für jedes Kilo Salz 80 g Schwefelsäure. Das Salz wird in der fünffachen Menge aufgelöst und dann die Schwefelsäure hinzugefügt. Mit dieser Brühe werden die Blössen im Fasse eine Stunde lang behandelt, worauf man sie nach der Herausnahme aus dem Fass abtropfen lässt und dann zur Gerbung bringt.

Werden die in solcher Weise gepökelten Häute ausgetrocknet, so erkennt man erst, dass sie weissgar geworden sind, so dass sie ausgestellt vom gewöhnlichem alaugarem Leder nicht zu unterscheiden sind und auch lange Zeit als solches thatsächlich verkauft wurden. Im östlichen Europa verarbeitet man noch jetzt auf diese Art Lammfelle zu Pelzen.

Viele Häute von der kleinen ostindischen Rinderasse, dem sog. Zebu, werden durch ein besonderes, recht interessantes Verfahren konservirt. Dort ist nämlich in einigen Bezirken das Kochsalz sehr selten und theuer, so dass in manchen Gegenden die von der Natur salzhaltige Erde angewendet wird; aber jene Erdarten enthalten kein Kochsalz, dagegen ziemlich viel Glaubersalz (etwa 60—65%), welches auch bei uns früher zur Konservirung von Häuten empfohlen wurde, mit ein wenig Soda und Eisenoxyd. Die Erde wird mit Wasser zu einem Brei angerührt und mehrmals mit einem glatten Ziegel auf die Fleischseite aufgestrichen, während

1) „Der Gerber“ 1900, 616, 113.

die Häute getrocknet werden. Solche Häute nennt man belegte Kipse, wobei sie ganz weiss, wie kalkgetüncht aussehen, weil die Erde weiss und mehr oder minder kalkhaltig ist; dadurch werden die Häute auch ziemlich stark beschwert. Das darin enthaltene Eisenoxyd ist unlöslich und übt daher keine nachtheilige Wirkung auf die Häute aus, wenn sie rasch ausgetrocknet und dann trocken aufbewahrt werden; sind sie aber längere Zeit feuchter Luft ausgesetzt, so geht ein Theil davon in das wasserhaltige, kohlen-saure Eisen über, welches sich auflöst und Flecken verursacht, welche dann für den Gerber eine bedeutende Wertheinbusse nach sich ziehen.

Obwohl manche Sorten der belegten Kipse sehr gut und fein sind, so sind sie doch im grossen Durchschnitte nicht so gut als die arsenificirten Kipse. Bei dieser Konservierungsmethode werden die Häute theilweise entfleischt und getrocknet, sodann in Arseniklösung eingetaucht. Diese Sorte giebt ein ziemlich hohes Blössen-Rendement.

Ziegenfelle, manchmal auch Schaf- und Kalbsfelle, werden durch Trocknen konservirt, gewöhnlich werden aber die Schaffelle von der Wolle befreit und gepökelt.<sup>1)</sup>

**Weisser Arsenik**, auch kurzweg Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch u. a. genannt ist Arsenigsäure-Anhydrid  $As_2O_3$ . Er kommt entweder als sehr feines, krystallinisches Pulver, das sog. Arsenikmehl, oder als glasähnliche, durchsichtige, harte aber spröde Masse, das Arsenikglas, in den Handel. Arsenik ist eines der heftigsten Gifte, indem eine Gabe von 0·20—0·25 g zur tödtlichen Vergiftung hinreichen, welche meistens unter den furchtbarsten Schmerzen erfolgt. Aus diesem Grunde wird den Arsenikkipse verarbeitenden Gerbereien von den Sanitätsbehörden häufig eine umfassende Reinigung der Abwässer vorgeschrieben. Diese Vorschriften sind manchmal übertrieben, indem in die Abwässer nur geringe Arsenikmengen übergehen. Das Arsenik ist nämlich im Wasser nur schwer löslich und in den Häuten in nur geringen Mengen enthalten, da es stark antiseptisch wirkt. Ein Theil Arsenik benöthigt 50 Theile kaltes Wasser zu seiner Auflösung. Ein Molekül davon soll sich nach MUSSPRATT mit 6361 Molekülen Faserstoff oder 1·25 Theil Arsenik mit 100 Theil gelöstem Eiweiss verbinden. Diese Eigenschaft der Arseniksäure macht dieselbe als Antisepticum werthvoll und sie wird deshalb beim Thierausstopfen mit gutem Erfolg verwendet.

Die erste Arbeit, mit welcher die Gerberarbeiten beginnen, ist das Wässern oder Weichen. Der Zweck desselben ist im allgemeinen, die Haut einigermassen zu reinigen und sie gleichzeitig aus dem Zustande der Trockenheit in das Maximum der Quellung zu überführen. Das Weichen erfährt nun je nach dem verschiedenen Häutematerial einige Modifikationen, welche wir im Nachfolgenden besprechen wollen.

1) H. R. PROCTOR „Cantor lectures“ 2.



## b) Das Weichen in blossem Wasser.

Bei den grünen Häuten handelt es sich zunächst um Beseitigung der mannigfaltigen anhängenden Unreinigkeiten (wie Koth, Blutkuchen, Erde und Sand), sodann um das Entlaugen von Serum und Lymphe, mit welchen auch die gelöste Haupts substanz heraustritt, die sämmtlich leicht in Fäulniss übergehen und diese auch auf die übrigen Hauttheile übertragen, was besonders bei dem Schwitzprocesse unangenehme Folgen nach sich ziehen könnte; und weil jene Stoffe auch durch Einwirkung chemischer Agentien leicht zersetzbar sind, könnten sie später auch ein Umschlagen der reinen Aescher in den Fauläsker herbeiführen.

Weil die Weiche einen direkten Einfluss auf die Qualität des Leders nicht ausübt, könnte man reine, grüne Häute gleich in die Aescher bringen, wo man sie frisch anstellt. Der Zweck des Auswässerns ist also bei frischen Häuten bald erreicht und kann hier längere Weiche nur schädlich einwirken. Im fliessenden Wasser sind die Häute schon in 2—3 Stunden ausgeblutet, in Bassins wird dies erst in 12 Stunden erreicht, wenn das Wasser rein ist. Falls ein solches nicht zu haben wäre, so schwenkt man am besten bloss die Häute aus und bringt sie gleich in den Aescher, welchen man öfters frisch anstellt.

Bei grün gesalzener Waare muss zunächst das Salz aus den Häuten entfernt werden, wozu nicht viel Zeit, eher mehr Wasser nöthig ist; dabei muss aber auch die Hautsubstanz in ihren vorherigen Quellungs-zustand zurückgebracht werden. Das Kochsalz entwässert nämlich das Hautgewebe sehr stark und verändert es derart, dass es hierauf das Wasser nur schwierig wieder aufnimmt. Das Kochsalz muss auch aus dem Grunde vorher entfernt werden, weil die Haut erst dann durch Wasseraufnahme anzuquellen vermag. Das Kochsalz könnte ausserdem als ein wenn auch schwaches Antisepticum das Schwitzen erschweren; bei den von SCHROEDER<sup>1)</sup> angestellten Versuchen wurde constatirt, dass bei gesalzene Häuten, welche direkt ohne Auswaschen in eine feuchte Kammer gebracht wurden, der Schwitzprocess erst nach beiläufig fünf Monaten soweit gediehen war, dass sich die Haut einigermassen und nur mit Mühe enthaaren liess.

In fliessendem Wasser wird das Salz aus den Häuten ziemlich schnell ausgelaugt, in Weichkästen dauert es ziemlich länger und muss das Wasser mehrmals gewechselt werden. Geringe Salzmengen, welche in den Häuten verbleiben würden, sind zwar ohne jeden direkt schädlichen Einfluss, nur durch grössere Salzmengen kann — wie wir erfahren haben — das Schwitzen verzögert werden und das Aeschern unregelmässig verlaufen;

<sup>1)</sup> „Gerberei-Chemie“ Sammlung von Aufsätzen Professors Dr. JULIUS VON SCHRÖDER (Berlin, F. A. Günther's Zeitungsverlag, 1898), 653.

dabei ist ein Anquellen der Hautfaser unmöglich, so lange das Quellwasser salzhaltig ist. Die Meinung, dass durch ein Kochsalzhaltiges Wasser der Fäulnisprozess behindert werden könnte, ist nicht richtig, weil dies nur stark konzentrierte Lösungen vermögen; auch werden durch Kochsalz der Haut keine werthvollen Bestandtheile entzogen, sondern im Gegentheil gelöste Stoffe, z. B. das Serum, dadurch ausgeschieden.

In Weichkästen, Haspelbasins oder Haspelgeschirren, wo frisches Wasser oben zufließt und das schmutzige unten wegläuft, werden die Salzhäute in kürzerer Zeit, aber lange nicht so rasch wie grüne Häute ausgewässert. Die Kuh- und Ochsenhäute benöthigen eine drei- bis viertägige Weiche, wobei das Wasser jeden Tag gewechselt werden muss; man kann hier auch die Weiche durch ein 10—20 Minuten langes Walken in einem Walkfasse mit durch die Achse zufließendem Wasser unterstützen.

Noch länger dauert es bei getrockneten Häuten, bevor gewisse Wassermengen in der Weise eingeführt werden, dass selbst die feinen Hautfasern Wasser aufnehmen.

Es soll nämlich durch Imbibition so viel Wasser in die Haut geschafft werden, dass selbst die kleinsten Strukturelemente der Haut von einer Wasserschicht umgeben sind, wonach erst die Haut befähigt wird, das Gerbmittel in richtiger Weise aufzunehmen und festzubinden. Dieser Zustand wird nämlich mit dem Maximum der Schwellung gemeint. Beim Wässern soll also die Haut soviel als möglich aufnehmen und es ist vollendet, sobald die zu erweichende Haut kein Wasser mehr aufnimmt; dabei ist es gleichgültig, ob sich die gewässerte Haut weich oder fest anfühlt. Doch darf eine solche Haut nicht matt oder schlaff sein, weil dies ein Zeichen wäre, dass sie bereits intensiver angegriffen wurde. Aus diesem Grunde ist auch die sog. „Sumpfwäsche“, wobei die Häute in alter, bereits fauliger Weichbrücke gewässert werden, völlig zu verwerfen. W. EITNER meint, dass das gewöhnliche Sprüchwort: „Was hart in den Aescher geht, kommt hart heraus“, nicht richtig ist, eher könnte man sagen: „Was matt in den Aescher kommt, geht lappig heraus.“

Jetzt zieht man eher zähe Weiche vor. Ein bedächtlicher Gerber bringt die Rohwaare auf 2—3 Tage in frisches Wasser, bis sie gestreckt werden kann; hierauf wird noch etwas mit frischem Wasser nachgeweicht und ziemlich zähe in den Aescher gebracht. Ja manche Kipsergerber lassen gar nicht strecken oder walken, sondern weichen bloss die Häute eine kurze Zeit und bringen sie noch bleichig in den Aescher; werden die Häute zweckmässig weiter behandelt, so geben sie eine gute, vollgelederte Waare.

Die getrockneten Häute, so die ostindischen Kipse, die Flints aus Texas, Central oder Südamerika, benöthigen aber eine desto längere Weiche, je stärker sie ausgetrocknet waren. Auch die stark getrocknete

Gelatine nimmt das Wasser nur recht schwierig auf. Dasselbe hat W. EITNER bei seinen Versuchen mit Kalbfellen bestätigt gefunden: die bei niedriger Temperatur ausgetrockneten Kalbfelle weichten schnell und vollkommen, dagegen Proben von Kalbfellen, einer Temperatur von 60° ausgesetzt, liessen sich gar nicht mehr genügend erweichen, auch wenn eine starke mechanische Bearbeitung zu Hilfe genommen wurde.

Trocken gesalzene Häute erweichen etwas leichter: das Salz nämlich, mit welchem sie imprägnirt sind, zieht begierig Wasser an und löst sich darin leicht auf, wodurch gleich zu Beginn der Weiche eine grössere Wassermenge in die früher mit Salz gefüllten Räume eindringt. Man kann die Häute ausstrecken und wieder in frisches Wasser einlassen, worin sie ebenso wie die übrigen Häute erweichen.

Zur Weiche eignet sich am besten reines und von Organismen freies Wasser, also kein fliessendes Wasser, sondern ein Brunnenwasser, und zwar aus einem wenigstens 5 m tiefen Brunnen. Wir wollen diese Gelegenheit benützen und die Eigenschaften des für die Gerberei geeigneten Wassers näher besprechen; dabei wollen wir auch Einiges über das Wasser im allgemeinen ausführen, da die Ansichten der Gerber in dieser Hinsicht häufig von einander und auch von den richtigen Thatsachen abweichen.

### c) Das Wasser, seine Eigenschaften und Bedeutung in der Gerberei.

Das Wasser ist in der Gerberei ein gewichtiger Faktor, es wird nicht nur zur Weiche, sondern auch beim Aeschern, zur Bereitung von Gerberbrühen, Auswaschen des garen Leder u. a. m. verwendet. Es besitzt also keine geringere Bedeutung, als in der Bierbrauerei, Spiritusbrennerei und den übrigen Gewerben; eine gründliche Kenntnis des verwendeten Wassers ist demnach zur richtigen Fabrikation auch bei der Ledererzeugung unerlässlich.

In chemischer Hinsicht ist das Wasser  $H_2O$  eine Verbindung aus 2 Volum. Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff; bei Verbrennung von reinem Wasserstoff bilden sich also Wasserdämpfe. In der Natur ist das Wasser eine der ersten Bedingungen des Lebens, ohne dasselbe ist kein lebendes Wesen denkbar; hieraus folgt seine Wichtigkeit.

Die grössten Wasseransammlungen auf unserer Weltkugel sind die Meere. Das Meerwasser zeichnet sich bekanntlich durch seinen hohen Gehalt an Chloriden (Kochsalz und Magnesiumchlorid) aus, welche ursprünglich in dem Süsswasser enthalten waren, sich aber durch die fortwährende Verdunstung des Meerwassers im Laufe der Zeit im Meere angesammelt haben. Wegen seines Salzgehaltes wird das Meerwasser auch „Salzwasser“ genannt, im Gegensatz zu den „süssen“ Gewässern des Binnenlandes.

Alles süsse Wasser stammt direkt oder indirekt aus dem Meere. Der durch die Verdunstung des Meerwassers entstandene Wasserdampf wird durch die Winde landeinwärts geführt und schlägt sich als Regen oder Schnee nieder. Diese „Nieder-

schläge“ sammeln sich entweder auf der Erdoberfläche oder unter derselben an, woher sie wieder dem Meere zufließen; danach unterscheidet man das Oberflächenwasser oder Tiefenwasser. Das Oberflächenwasser wird wieder je nach seiner vorhandenen oder mangelnden Bewegung in fließendes (Bäche, Flüsse, Ströme) und stehendes (Tümpel, Teiche, See, Binnenmeere) unterschieden; als Hauptarten des Tiefenwassers sind Quellwasser und Grundwasser bekannt.

Unter Quellen versteht man freiwillig zu Tag tretendes Tiefwasser; tritt dieses bei gewöhnlichem Wasserstande nicht freiwillig zu Tage, sondern bleibt es, von einer künstlichen Erschliessung abgesehen, im Boden verborgen, so wird es Grundwasser genannt. Bei beiderlei Gewässern ist das Wasser der atmosphärischen Niederschläge durch die Erdoberfläche in die tieferen Erdschichten eingesunken, bis es auf eine „undurchlässige“ Erd- (Lehm-) oder Steinschichte gelangt ist. Aus diesem Grunde sind auch die Eigenschaften beiderlei Gewässer gewöhnlich gleich oder einander ähnlich, nur pflegt das Grundwasser viel reicher an Mineralsubstanzen zu sein als das Quellwasser, weil es meist eine längere Strecke als dieses im Boden fließt und deshalb längere Zeit lösend auf die Bodenbestandtheile einzuwirken vermag.

Das Grundwasser wird allgemein zur Wasserversorgung herangezogen, indem man verschieden angelegte Brunnen errichtet, aus welchen das Wasser durch mannigfaltig konstruirte Pumpen an den Tag gefördert wird.

Das Wasser löst sämtliche Stoffe, aber im äusserst verschiedenen Maasse auf: sogar das Gold ist im Wasser löslich, wie dies der, obwohl äusserst geringe, Goldgehalt des Meerwassers bestätigt. Doch löst das Wasser nicht nur feste und andere flüssige Stoffe, sondern auch manche Gase auf, es „absorbirt“ dieselben und einige davon (z. B. Ammoniak, Chlorwasserstoff, Kohlensäure) in recht bedeutenden Mengen.

In der Natur giebt es kein absolut reines Wasser; auch das Regenwasser, obwohl es das reinste von allen ist, kann mehr oder weniger Gase, Staub u. a. bei seinem Durchgange durch die Luft aufgenommen haben. Sobald es zur Erdoberfläche gelangt, nimmt es zweierlei Verunreinigungen auf, nämlich Mineralstoffe, welche es aus den durchflossenen Erdbodenschichten auflöst, und organische Stoffe, die aus den sich zersetzenden vegetabilischen und thierischen Substanzen in das Wasser gelangen. Besonders sind es Abfallwässer der Wohnstätten und zahlreichen Fabriken, welche das fließende Gewässer verunreinigen, wobei diese Verunreinigungen nur theilweise von selbst durch das Selbstreinigungsvermögen des Wassers wieder in unschädliche Verbindungen übergehen.

Bei einer vollständigen chemischen Analyse des Wassers werden sein Gesamt-Rückstand, (also die Menge der sämtlichen, darin aufgelösten Stoffe) und dessen einzelne Bestandtheile, namentlich Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Salpetersäure, (event. auch salpetrige Säure) und Chlor, organische Stoffe, manchmal auch noch Ammoniak und Alkalien, die freie, halb gebundene und gebundene Kohlensäure und der Sauerstoff bestimmt; jedoch haben die letzteren für unsere Zwecke nur eine geringe Bedeutung.

## 1. Die Härte des Wassers und ihre Bestimmung.

Von dem Gehalt an Kalk- und Magnesiumsalzen hängt die sog. *Härte des Wassers* ab. Sie zerfällt in vorübergehende temporäre Härte, welche durch den Gehalt an Bikarbonaten des Kalkes und der Magnesia verursacht wird und beim Kochen des Wassers in Folge der Ausscheidung von Monokarbonaten verschwindet, und in die bleibende, permanente Härte, die von allen übrigen Kalk- und Magnesiumsalzen herrührt. Diese beiden Härten zusammen ergeben die Gesamthärte des Wassers.

Die Härte eines Wassers drückt man in Graden aus und man unterscheidet deutsche, französische und englische Härtegrade. Die deutschen Härtegrade geben die in 1 l Wasser enthaltene Kalk- und Magnesiummenge in Centigrammen Calciumoxyd an; der Gehalt an Magnesiumoxyd wird dabei in der Form äquivalenter Menge Calciumoxyd in Rechnung gebracht, indem sein Gehalt in Centigrammen mit 1·4 multiplicirt wird<sup>1)</sup>.

Die französischen Härtegrade geben die äquivalenten Mengen von kohlen-saurem Kalk an; die englischen drücken die Milligramme kohlen-sauren Kalk in 70 g (= 70 ccm Wasser) aus.

Deutsche, französische und englische Härtegrade stehen also im Verhältniss wie 0·56:1:0·70. Wir werden in der Folge nur von deutschen Graden sprechen; ein Wasser mit 25° Härte ist also ein solches, welches in 1 l Wasser 250 mg Kalk (Calciumoxyd CaO, das etwa vorhandene Magnesiumoxyd MgO äquivalent dem Calciumoxyd eingerechnet) enthält.

Die richtige **Härtebestimmung** erhält man durch Berechnung der Analysen-Resultate bezüglich des Kalk- und Magnesiumgehaltes. Mit annähernder Genauigkeit erhält man die Härte durch Titrirung mit einer normalen Seifenlösung.

Die *normale Seifenlösung* ist eine solche, deren 45 ccm 12° Härte entsprechen. Man bereitet sie in folgender Weise: 10 g feingeschnittene Olivenölseife (Marseiller-Seife) werden in 1 Liter 95%igen Alkohols gelöst, die Lösung eventuell filtrirt und je 100 g derselben mit einem Gemische von 75 ccm Wasser und 65 g desselben Alkohols verdünnt.

Zur Anstellung bereitet man sich ein Normalhärtewasser, welches in 1 l genau 120 mg Calciumoxyd oder eine äquivalente Menge Baryumoxyd enthält. Ein solches bereitet man sich durch Auflösen von 0·3686 g Marienglas (CaSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O) oder 0·523 g reinem Chlorbaryum in 1 l destill. Wasser. Man bringt von diesem Härtewasser 100 ccm in eine 300 ccm fassende Stöpselflasche und lässt die Seifenlösung aus einer Bürette so lange zufließen, bis nach dem Schütteln ein wenigstens fünf Minuten anhaltender, dichter Schaum an der Flüssigkeitsoberfläche entstanden ist. Werden weniger als 45 ccm der Seifenlösung verbraucht (was regelmässig der Fall ist), so berechnet man aus dem Resultat der Titration mit welcher Menge des Alkoholwassergemisches die Seifenlösung zu verdünnen ist, damit die erforderliche Stärke erreicht wird. Nach der Verdünnung führt man einen zweiten Versuch aus und korrigirt nöthigenfalls die Seifenlösung nochmals.

<sup>1)</sup> F. ULZER und A. FRÄNKEL „Anleitung zur chemisch-technischen Analyse“ (Berlin, Springer, 1897), 25.

Bei der Härtebestimmung müssen stets 100 ccm Wasser verwendet werden. Da aber die Normalseifenlösung nur für Wasser bis zu 12° Härte verwendbar ist, so verdünnt man in einer 300 ccm fassenden und mit Glasstopfen versehenen Flasche, in welcher die Härtebestimmung ausgeführt werden soll, 50, bei sehr hartem Wasser 25 ccm des zu prüfenden Wassers mit destillirtem Wasser und lässt die Seifenlösung aus einer Bürette zu. Nach jedem Zusatz von Seifenlösung schüttelt man kräftig durch und beobachtet die Beschaffenheit des Schaumes und den beim Schütteln wahrnehmbaren Klang.

Der Schaum soll ruhig sein, d. h. die Blasen sollen nicht gleich nach erfolgtem Schütteln zu platzen beginnen; der Klang sei dumpf, nicht so hell, als wie wenn reines Wasser an Glas anschlägt.

Bei langsamer Ausführung kommt es häufig vor, dass bei erfolgter Ab sättigung des Kalkes durch die Fettsäuren der Seife ein scheinbares Ende erreicht ist; man lese ab und setze noch weiter Seifenlösung zu: war das Ende wirklich erreicht, so gilt die erste Ablesung, war aber die Magnesiahärte noch nicht ab gesättigt, so wird der Schaum wieder unruhig und der Klang hell, dann titirt man bis zu Ende.

Aus den verbrauchten ccm Seifenlösung findet man nach der nachfolgenden Tabelle die zugehörigen Seifengrade, welche man mit 2, resp. 4 multiplicirt, je nachdem das zu prüfende Wasser mit der doppelten oder dreifachen Menge destil lirtens Wassers verdünnt wurde<sup>1)</sup>.

Tabelle für deutsche Härtegrade.

ccm Seifen- lösung	Härte- Grade	ccm Seifen- lösung	Härte- Grade	ccm Seifen- lösung	Härte- Grade	ccm Seifen- lösung	Härte- Grade	ccm Seifen- lösung	Härte- Grade
1·8	0·1	11·3	2·5	20·4	4·9	29·1	7·3	37·4	9·7
2·2	0·2	11·7	2·6	20·8	5·0	29·5	7·4	37·8	9·8
2·6	0·3	12·1	2·7	21·2	5·1	29·8	7·5	38·1	9·9
3·0	0·4	12·4	2·8	21·6	5·2	30·2	7·6	38·4	10·0
3·4	0·5	12·8	2·9	21·9	5·3	30·6	7·7	38·8	10·1
3·8	0·6	13·2	3·0	22·3	5·4	30·9	7·8	39·1	10·2
4·2	0·7	13·6	3·1	22·6	5·5	31·3	7·9	39·5	10·3
4·6	0·8	14·0	3·2	23·0	5·6	31·6	8·0	39·8	10·4
5·0	0·9	14·3	3·3	23·3	5·7	32·0	8·1	40·1	10·5
5·4	1·0	14·7	3·4	23·7	5·8	32·3	8·2	40·5	10·6
5·8	1·1	15·1	3·5	24·0	5·9	32·7	8·3	40·8	10·7
6·2	1·2	15·5	3·6	24·4	6·0	33·0	8·4	41·2	10·8
6·6	1·3	15·9	3·7	24·8	6·1	33·3	8·5	41·5	10·9
7·0	1·4	16·2	3·8	25·1	6·2	33·7	8·6	41·8	11·0
7·4	1·5	16·6	3·9	25·5	6·3	34·0	8·7	42·2	11·1
7·8	1·6	17·0	4·0	25·8	6·4	34·4	8·8	42·5	11·2
8·2	1·7	17·4	4·1	26·2	6·5	34·7	8·9	42·8	11·3
8·6	1·8	17·7	4·2	26·6	6·6	35·0	9·0	43·1	11·4
9·0	1·9	18·1	4·3	26·9	6·7	35·4	9·1	43·4	11·5
9·4	2·0	18·5	4·4	27·3	6·8	35·7	9·2	43·8	11·6
9·8	2·1	18·9	4·5	27·6	6·9	36·1	9·3	44·1	11·7
10·2	2·2	19·3	4·6	28·0	7·0	36·4	9·4	44·4	11·8
10·6	2·3	19·7	4·7	28·4	7·1	36·7	9·5	44·7	11·9
11·0	2·4	20·0	4·8	28·8	7·2	37·1	9·6	45·0	12·0

<sup>1)</sup> W. KALMANN „K. Anleitung zur chem. Untersuchung von Rohstoffen etc.“ (Leipzig und Wien, Fr. Deuticke, 1896), 10 u. f.

Diese Methode von CLARK giebt die Gesamthärte des Wassers an. Die bleibende Härte wird ermittelt, indem man ein bestimmtes Volumen Wasser, z. B.  $\frac{1}{2}$  l, eine Zeit lang kocht, dann durchfiltrirt und das Filter mit destillirtem Wasser so lange auswäscht, bis das frühere Volumen, also in unserem Beispiel  $\frac{1}{2}$  l, wieder erreicht ist. Bestimmt man nun die Härte des aufgekochten Wassers, so erfährt man die bleibende Härte. Die vorübergehende Härte ergibt sich aus der Differenz.

Gewöhnlich werden hartes und weiches Wasser unterschieden; eine bestimmte Grenze zwischen beiden existirt aber nicht. Im allgemeinen betrachtet man ein Wasser bis zu  $10^0$  Härte als ein weiches, mit  $10—25^0$  als mittelweiches resp. mittelhartes, mit  $25—40^0$  als hartes, mit über  $40^0$  als ein sehr hartes Wasser. In Königgrätz z. B. haben die Wässer der Elbe und der Adler etwa  $7—8^0$ , es sind also weiche Wässer; es giebt hier aber auch Brunnenwässer mit 20, 30 ja über  $45^0$  Härte.

Der Wasserhärte schrieb man früher in sämmtlichen Gewerben, welche Wasser verwenden, und auch in der Lederindustrie eine bedeutende Wirkung zu; aber bei der besseren Erkenntniß der betreffenden Umstände zeigt es sich, dass die Bedeutung der Wasserhärte in vielen Fällen überschätzt wurde. Auch in der Lederindustrie scheint es ziemlich gleich zu sein, mit was für einem Wasser, ob mit einem harten oder weichen gearbeitet wird; ein einsichtiger Gerber wird mit jedem Wasser gute Erzeugnisse herstellen. Völlig gleich ist es aber doch nicht: zunächst soll zur Extraktion der vegetabilischen Gerbstoffe, zur Auflösung von Alaun und Chromsalzen, zum Auflösen von Seifen und Anilinfarbstoffen, zum Auskochen von Farbhölzern, stets nur weiches Wasser verwendet werden. Aber auch bei der Weiche ist die Härte des Wassers nicht ohne jede Wirkung, weil die von verschiedenen osmotischem Drucke (wie er bei hartem und weichem Wasser vorkommt) sich herleitenden Einflüsse nicht ganz zu vernachlässigen sind: ein hartes Wasser macht die Häute ziemlich prall, weil die in einem solchen Wasser gelösten Alkalikarbonate die Hautsubstanz quellen machen, wodurch auch der pralle Zustand der Haut herbeigeführt wird.

Früher war man der Meinung, dass ein hartes Wasser zur Weiche besonders beim Sohlleder, aus dem Grunde sehr geeignet wäre, da sich die Zwischengewebesubstanz, das Koriin, in schwachen Alkalilösungen auflöse, wodurch auch ein hartes Wasser (selbstverständlich nur bis zu einem gewissen Grade) das Anschwellen der Hautfasern beschleunigen könne. Aber diese Anschauung ist nicht richtig. Zunächst bildet das in den Häuten enthaltene Fett mit den Erdalkalisalzen eines harten Wassers unlösliche Seifen, welche den der Haut anhaftenden Schmutz festhält, der sich dann nur schwierig beseitigen lässt. In weichem Wasser dagegen werden die Häute dünn und schlank, so dass der Schmutz und das Fett leichter abgehen, und auch die Wasseraufnahme geht dadurch leichter vor sich. Der Zweck des Weichens wird also bei einem weichen Wasser

viel leichter erreicht, als bei einem harten, welches die Häute mehr grob und weniger milde macht. Was zuletzt das Auflösen der Zwischenzellensubstanz anbelangt, so können wir dieses viel leichter und ohne jeden Schaden in den Aescherbrühen erreichen.

Neben den Erdalkalien wäre auch die Anwesenheit von Alkalien (Kali und Natron) für die Gerberei von einiger Bedeutung; jedoch finden sich diese in den gewöhnlichen Gewässern nur in geringer Menge vor. Auch das Ammoniak dürfte das Wässern sehr unterstützen, aber seine Gegenwart bezeugt, dass in dem Wasser Zersetzungen von vegetabilischen und thierischen Stoffen vor sich gehen, welche manche Gefahr für das Leder in sich bergen.

Zum Kesselspeisen ist stets ein weiches Wasser vorzuziehen, aber man kann auch ohne eine Kesselanlage bei der Ledergerberei auskommen, obwohl dies nur bei einem ziemlich beschränkten Ausmaasse der Fabrikation der Fall sein dürfte. Doch gehört die Entwicklung von Dampf für die Antriebsmaschine, Wärmeleitungen etc. zu den eigentlichen Gerbeoperationen nicht und müssen wir den Leser bezüglich des Kesselspeisewassers auf andere Fachschriften verweisen besonders FERD. FISCHER: „Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung.“ (Berlin, Springer, 1899); sehr empfehlenswerth ist der „Dampf-Kalender“ (Berlin, R. Tessmer), welcher viele lesenswerthe Angaben enthält. Für die Beurtheilung eines Kesselspeisewassers werden folgende Bestimmungen ausgeführt: Gesamtrückstand, Kieselsäure, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Chlor, Schwefelsäure und Kohlensäure. Bei der sog. abgekürzten Methode nach KALMANN beschränkt man sich auf Bestimmungen von gebundener Kohlensäure, Kalk und Magnesia, wonach auch der Zusatz von Chemikalien zum Weichmachen des Speisewassers berechnet werden kann<sup>1)</sup>.

Die im Wasser gelösten Stoffe besitzen also für die eigentlichen Gerbeoperationen nur eine geringe Bedeutung, viel wichtiger sind die suspendirten Stoffe. Von ihnen sagt ganz richtig Prof. Dr. ED. NIHOUL in seiner beachtenswerten Abhandlung „Composition des eaux de tannerie de la Belgique“<sup>2)</sup>: „Die in der Gerberei angewandten Wässer enthalten regelmässig suspendirte Stoffe, welche verschiedene Missstände bei übrigens ganz richtig geleiteter Fabrikation verursachen können. Es seien besonders die Eisenverbindungen hervorgehoben, welche durch Gerbstoffe niedergeschlagen, die bekannten schwarzen Flecken auf dem Leder hervorbringen. Auch müssen die organischen Stoffe, fast stets pflanzlichen Ursprunges, angeführt werden, welche als Träger von Spaltpilzen dienen, z. B. von dem Buttersäure-Bacillus, welcher bei den Arbeiten in der Wasserwerkstätte so wichtig ist“.

Thatsächlich sind die im Wasser suspendirten Stoffe und besonders

<sup>1)</sup> Siehe ULZER & FRÄNKEL „Anleitung zur chem. tech. Analyse“ (Berlin, Springer, 1897) 28, oder W. KALMANN „Kurze Anleitung zur chem. Untersuchung“ (Leipzig, Deuticke, 1896) 13, und „Mittheilungen des Wiener k. k. technol. Gewerbe-Museums“ 1890.

<sup>2)</sup> „Revue universelle des mines“, 1900, 49, 3<sup>e</sup> série, 83. In deutscher Uebersetzung in der wissenschaftlichen Beilage des „Ledermarkt“ vom J. 1900 erschienen.



die verschiedenen Mikroorganismen, für die Lederherstellung von so grosser Bedeutung, dass wir diese erst nur ahnen, obwohl Manches schon durch die modernen bakteriologischen Studien erklärt wurde.

Jedes Oberflächenwasser und auch Grundwasser bis zu einer Tiefe von 4—5 m enthält mehr oder weniger Mikroorganismen. Schlechtes Wasser kann davon in jedem Kubikcentimeter Hunderttausende, ja Millionen enthalten, so dass sie gar nicht gezählt werden können. In den tieferen Erdschichten, von ungefähr 5—6 m ab, enthält das Wasser überhaupt keine Mikroorganismen, welche zu ihrer Entwicklung Luft bedürfen, insbesondere keine Spaltpilze. Dieser Umstand ist sehr wichtig, denn dadurch sind wir im Stande, uns in den meisten Fällen ein völlig von Mikroorganismen freies Wasser anzuschaffen; und nur bei einem solchen sind wir vor den verderbenbringenden Infektionen, welche sehr häufig in unserem Gewerbe vorkommen, ganz sicher.

## 2. Die Mikroorganismen.

Bevor wir eingehender die Weiche weiter besprechen, wollen wir in möglichster Kürze das für unsere Zwecke wichtigste über das Wesen der mikroskopischen Organismen anführen, indem wir bezüglich ihrer Untersuchung wieder auf Specialwerke verweisen müssen<sup>1)</sup>.

Es stellt sich immer mehr heraus, dass auch in der Ledererzeugung die dem unbewaffneten Auge gar nicht sichtbaren, mikroskopisch kleinen Organismen, welche man unter dem Namen Mikroben zusammenfasst, eine bedeutende Rolle spielen. Ihre Thätigkeit war schon vor Jahrtausenden bekannt, es wird ja schon im alten Testamente von vergohrenen und unvergohrenen Broten gesprochen, aber ihre Entdeckung fällt in die neueste Zeit. Obwohl schon im Jahre 1762 der Wiener Arzt PLENCZ in einer Schrift „Opera medico-physica“ die Existenz von Mikroben konstatiert hatte, blieb es doch erst PASTEUR, HANSEN und KOCH vorbehalten, eine neue Lehre von mikroskopischen Organismen zu begründen.

Im botanischen Systeme nehmen die Pilze (Fungi) als die erste Klasse der Abtheilung Lagerpflanzen (Thalophyta) im Reiche der blüthenlosen Pflanzen die niedrigste Stelle im Pflanzenleben ein.

Von den verschiedenen Pilzen, von denen an 10000 Formen existiren, sind besonders die Spaltpilze (Schyzomycetes), dann Schimmelpilze und zuletzt Hefepilze (Saccharomycetes) für die Lederindustrie von Bedeutung. Die Schimmelpilze bilden keine einheitliche Familie, sondern es sind Vertreter verschiedener Familien, die aber sehr ähnliche Erscheinungen verursachen.

<sup>1)</sup> Dem mit der Anwendung vom Mikroskop gewandten Gerber sei in erster Reihe das „Leather Industries Laboratory Book“ von H. R. PROCTER (London, E. & F. N. Spon, Ltd., 125 Strand, 1898) empfohlen, welches auch in einer deutschen Uebersetzung von Dr. JOH. PÄSSLER (Berlin, J. Springer, 1901) erschienen ist. Für mehr detaillirte Studien wird die Schrift „Die Mikroorganismen der Gährungsindustrie“ von A. JÖRGENSEN (Berlin, P. Parey, 1898, IV. Aufl.), dann Dr. P. LINDNER „Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gährungsgewerben“ (Berlin, P. Parey, 1899, II. Aufl.), Dr. L. HEIM „Bakteriolog. Untersuchung und Diagnostik“ (Stuttgart, Enke, 1894) u. a. m., gute Dienste leisten.

Alle diese drei Pilzgattungen vermögen bei der Ledererzeugung sowohl günstige als auch schädliche Wirkungen auszuüben. Sie bestehen hauptsächlich aus einer Zelle oder einer Zellenreihe (die Schimmelpilze), welche lebt, Nahrung aufnimmt, Auswurfstoffe ausscheidet, sich vermehrt und zuletzt abstirbt. Gerade durch ihre Vermehrungsart, ihre Ernährungsweise und Auswurfstoffe unterscheiden sie sich von einander. Zur Diagnostik dienen in erster Reihe die Grösse und Gestalt ihrer Zelle und ihre Vermehrungsweise; zu ihrem Abmessen wird als Einheit  $\frac{1}{1000}$  mm, das „Mikron“  $\mu$ , benützt.

#### a) Spaltpilze oder Bakterien (Schyzomyceten).

Die Spaltpilze gehören zu den kleinsten Organismen, die überhaupt bekannt sind. EHRENBURG hat sie für complicirte Infusionsthierchen gehalten; erst im Jahre 1852 bewiesen PERTY und F. COHN, dass sie den Pflanzen zugehören. Sie können definirt werden als kleine, fast stets chlorophyllfreie unverzweigte Zellen

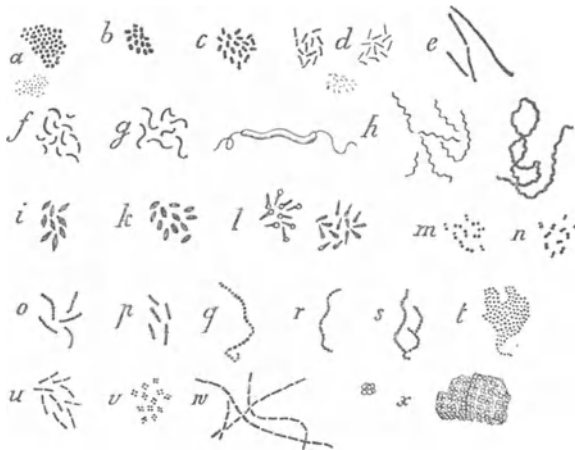


Fig. 12.

#### Verschiedene Formen der Bakterien.

verschiedener Form, ohne andere Organe als etwa zur Bewegung dienende Geisseln; vegetative Vermehrung durch Quertheilung.

Die Spaltpilze treten in beifolgend (Fig. 12) abgebildeten Formen auf:

*Einzelwuchsformen:* a Kugelform, b Ovalform, Längsdurchmesser höchstens das Zweifache des Querdurchmessers, c Kurzstäbchen, Längsdurchmesser 2 bis 4mal Querdurchmesser, d Langstäbchen, Längsdurchmesser 4 bis 8mal Querdurchmesser, e Fadenform, f Halbschraube oder Komma, g Kurzschraube, h Längsschraube oder Spiralforn, i Spindelforn, k Ovalstäbchen, l Keulenform.

*Wuchsverbände:* m Doppelkugel, auch n Semmelforn, Biscuitform, o Kugelreihe, bei bloss angedeuteter Trennung, p Torulaform, q Kugelfaden, wenn gekrümmt, r Rosenkranzform, bei bloss angedeuteter Trennung, s toruloser Faden, t Traubenform, u Doppelstäbchen, v Tetradenform, w Gliederfadenform, flächenhafter Verband von 4, 9, 16 u. s. f. Zellen, x Würfelforn, körperlicher Verband von 8, 32 u. s. f. Zellen.

Im ganzen werden aber bloss drei Hauptformen, nämlich rundliche *Kokken*-, *Stäbchen*- (Bacillen) und *Schraubenbakterien* (Spirillen) unterschieden. Aber die Form der Bakterien ist keinesfalls beständig, sondern sie wechselt sehr mannigfaltig ab; häufig schrumpfen die Bakterien ein oder schwellen an und zeigen kugelige, längliche, oft auch unregelmässig begrenzte Formen, welche *Involutionsformen* heissen. Solche Formen hat besonders HANSEN bei den Essigbakterien beobachtet (Fig. 13). Bei manchen Bakterien kommen *Uebergangsformen* vor, welche alle drei Hauptformen durchmachen, wie z. B. das Bacterium Zopfii. Es handelt sich daher bald um vorübergehende Theilungsform, bald um regelmässig auftretende Formen, welche man für typisch hält. Aber auch diese *typischen Formen* kommen nur bei ganz bestimmten Bedingungen in eben dieser typischen Form wieder; sie schwanken auch je nach den Ernährungsbedingungen manchmal so stark, dass die vorherrschenden Formen in verschiedenem Nährmaterial auch in verschiedene Bakteriengruppen eingereiht werden müssen (Fig. 13).



Fig. 13.

Der Essigpilz Bacterium Pasteurianum nach HANSEN.

Zellen einer jungen bei 34° herangewachsenen Essighaut auf Doppelbier.  
1000 mal vergrössert.

Das Bacterium stellt eine Pflanzenzelle vor, es besteht aus der Zellhaut und dem Zellinhalt (Protoplasma); jene, aus einer der Cellulose verwandten Substanz gebildet, ist entweder starr oder dehnbar und im Stande, Wasser aufzunehmen oder zu verquellen.

Eine Anzahl von Bacillen und Spirillen, aber nur wenige Kokken, vermögen sich mit Hilfe peitschenartiger Organe, der sog. Geisseln, zu bewegen, welche an dem Bacterium verschiedentlich angebracht sind (Fig. 14).

Die Vermehrung geschieht entweder durch Zweitheilung oder durch Sporen. Die Sporenbildung, die nur bei Stäbchen und Spirillen beobachtet wurde, ist eine Fruchtbildung; die Spore erscheint als ein stark lichtbrechender Körper der sich schnell vergrössert, wobei das Plasma der Zelle verschwindet und die Zellmembran nur noch einen hinfälligen Anhang an der reifen Spore bildet. Die Sporenhaut verleiht der Spore eine ausserordentliche Widerstandsfähigkeit, indem sie eine sehr feste, dichte und schwer durchdringliche Hülle abgibt. Die Spore verträgt daher Trockenheit, Wärme, Feuchtigkeit und Kälte in besonderem Maasse:

trockene Hitze tödtet sie erst bei 140°, die Siedehitze muss einige Minuten einwirken und manche sonst stark giftige Chemikalien bleiben ohne jede Einwirkung. Bringt man Sporen auf geeignetes Nährmaterial, so strecken sie sich in die Länge, verlieren ihren Glanz und werden zuletzt unter Bildung neuer Spaltpilze gesprengt.

Die *Vermehrungsgeschwindigkeit* ist zunächst von der Temperatur und der Ernährungswiese, sodann auch von der Species selbst abhängig. Der Heubacillus z. B. entwickelt bei 35° in 20 Minuten, bei 20° in 30 Minuten eine zweite Generation. Vorausgesetzt, dass jede Bakterienzelle in 30 Minuten eine zweite hervorbringt, so vermehrt sich ein einziger Bacillus, der bei einer Länge von 2  $\mu$  und einer Breite von 1  $\mu$  0.00000001571 mg wiegen würde, derart, dass seine Nachkommenschaft nach Verlauf von zwei Tagen die Anzahl von 281 Billionen erreichen und den Raum von  $\frac{1}{2}$  l einnehmen würde. Diese Menge könnte dann binnen drei weiteren Tagen zu einer Masse anwachsen, welche alle Meere auszufüllen vermöchte; die Zellenanzahl dieser Nachkommenschaft liesse sich nur durch eine Ziffer von 37 Stellen ausdrücken.

Ein solches unheimliches Anwachsen wird aber nicht nur durch die zwischen den einzelnen Arten herrschende Feindschaft, sondern auch durch die Stoffwechselprodukte unmöglich gemacht, welche von den lebenden Zellen ausgeschieden werden und zuletzt dem ferneren Wachsthum Einhalt bieten, selbst wenn noch genügend Nährstoffe vorhanden sind<sup>1)</sup>.

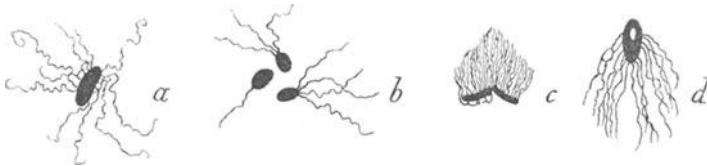


Fig. 14.

Anordnung der Bakterien-Geisseln.

a Heubacillus, b *Bacterium termo*, c Kartoffelbacillus, d Buttersäurebakterium.  
In etwa 2000 facher Vergrößerung.

Die *Lebensbedingungen* der Bakterien sind äusserst mässig. Sie sind zwar auf organische, etwas stickstoffhaltige Nahrung mit einem gewissen Wassergehalte angewiesen, können aber auch anorganischen Stickstoffverbindungen ihren Stickstoff entnehmen. Sie entwickeln sich zwar bei 0—70°, aber ihr Temperaturoptimum liegt zwischen 15 und 20°. Manche von ihnen benötigen selbst den Sauerstoff zu ihrer Entwicklung nicht, sie sind Anaërobier (die ohne Luft lebenden), während die Mehrzahl ohne Luft nicht leben können, die sog. Aërobier. Zwischen beiden Arten giebt es aber Uebergangsformen, die sowohl bei Abwesenheit, als auch bei Anwesenheit der Luft (resp. des Sauerstoffes) sich zu entwickeln vermögen.

*Abschwächung* und *Abtödtung* von Bakterien kann durch physikalische Einflüsse oder durch Chemikalien, die sog. „Desinfektionsmittel“ herbeigeführt werden.

Austrocknung, Kälte, Druckvermehrung, Elektrizität und Beleuchtung können auf die Entwicklung der Bakterien hemmend einwirken und führen eventuell auch ihre Tödtung herbei. Am bequemsten wird aber zur Abtödtung die Hitze verwendet; um sämtliche Bakterienkeime sicher zu tödten, ist dreistündiges Erhitzen auf 140° und einständiges auf 160—170° nothwendig. Strömender Wasserdampf von 100° vernichtet in  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde alle Bakterien und ihre Keime.

<sup>1)</sup> Dr. FRANZ LAFAR „Technische Mykologie“ (Jena, Gustav Fischer, 1897) I, 55.

Chemische Mittel werden zur Antisepsis der Zersetzungserreger und zur Desinfektion der Seuchenerreger verwendet. Von den anorganischen Stoffen können dazu verschiedene Metallverbindungen (besonders das Sublimat), Alkalien, Säure, schwefligsaure Dämpfe, Wasserstoffsperoxyd, Chlor, sowie auch Sauerstoff verwendet werden; von den organischen dienen hierzu Chloroform, Alkohole, Aldehyde (Formaldehyd), Phenole (Karbolsäure), Kresole, Kreolin, Lysole und Solveole, obwohl auch einige Farbstoffe und ätherische Öle antibakterielle Eigenschaften besitzen.

Die *Leistungen* der Bakterien sind äusserst mannigfaltig, sie lassen sich als mechanische, thermische, optische, chemische und auch als krankheitserrregende, pathogene, bezeichnen.

Bei den gewöhnlichen Bakterienkulturen ist zwar die Wärmeentwicklung nicht zu bemerken, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der Erhitzung, welche feucht lagernde, zersetzungsfähige, organische Stoffe, wie auch Häute, Felle, Gerbmateriale, fertige Leder u. d. erfahren, der Vermuthung von LYDIA RABINOWITSCH gemäss<sup>1)</sup>, thermophile Bakterien betheiligt sind.

Die chemischen Leistungen sind trotz umfassender Arbeiten erst in den grössten Umrissen bekannt; wir kennen vielfach nur die Hauptprodukte, ohne über die dabei thätigen Bakterien und ihre Wirkungen im Klaren zu sein. Man kann nachfolgende drei Hauptarten der chemischen Leistungen unterscheiden:

1. Die Bakterien bauen ihre Leibs substanz auf Kosten des Nährbodens auf, welcher dabei Zersetzungen erleidet.

2. Die Bakterien scheiden Fermente aus, welche den Nährboden zu ihrer Aufnahme geeigneter machen sollen. Die dabei entstehenden Produkte können als Umsatzprodukte bezeichnet werden.

Unter Fermenten im engeren Sinne, den sog. „Enzymen“, versteht man chemische Körper, welche in minimalen Mengen, ohne dabei verbraucht zu werden, im Stande sind, complicirter gebaute, organische Verbindungen in einfachere zu spalten.

Weit verbreitet sind die eiweisslösenden (proteolytischen) Enzyme; wir treffen sie bei der Weiche, in den Aeschern, in schwachen Farbbrühen etc. an. Auf die Hautsubstanz wirken diese Fermente viel schwächer als auf den Leim ein. Einige Fermente wirken auch bei Gegenwart von Säuren, doch am besten sagt ihnen die alkalische Reaktion zu. Jedoch ist das eiweisslösende Vermögen auch bei denselben Bakterien recht verschieden, was wohl in den Stoffwechselprodukten seinen Grund haben mag.

Diastatische Fermente verwandeln die Stärke in Zucker, invertirende den Rohrzucker in Traubenzucker.

3. Die Bakterien assimiliren Stoffe und scheiden dafür die sog. Stoffwechselprodukte aus. Die bekannten Gährungsprodukte sind nichts anderes als Stoffwechselprodukte unter dem Einflusse besonderer Ernährung.

Die Definition der Gährung ist eine mannigfaltige, gewöhnlich spricht man von Gährung im engeren Sinne, wenn es sich um Zerlegung von Kohlehydraten mit oder ohne Gasbildung handelt. Bei der Säuregährung, welche uns noch später beschäftigen wird und wofür die Essigsäurebildung aus Alkohol das schönste Beispiel ist, findet eine einseitige Stoffwechselthätigkeit des Essigpilzes, *Bacterium aceti*, statt, welcher sich eine bedeutende Energiezufuhr durch Oxydation des resorbirten Alkohols verschafft.

Ärobe Bakterien bilden auf zuckerfreiem Nährboden aus Eiweissstoffen bei ihrer Vermehrung stets Alkali (Ammoniak, Amine und Ammoniumbasen); ist Zucker

<sup>1)</sup> „Zeitschrift für Hygiene“, XX, 163.

anwesend, so wird daraus Säure gebildet. Ausserdem entsteht eine grosse Anzahl basischer, krystallinischer, stickstoffhaltiger Körper, welche, wenn sie ungiftig, Ptomaine, wenn sie giftig sind, Toxine<sup>1)</sup> genannt werden.

Manche Bakterien entwickeln auf flüssigen, peptonreichen und zuckerfreien Nährböden den Schwefelwasserstoff, welcher in der Lederindustrie nicht gerade selten angetroffen wird.

Viel häufiger kommt hier aber die *Fäulniss* vor. Unter Fäulniss versteht man allgemein jede durch Spaltpilze hervorgebrachte, unter Bildung übelriechender Substanzen verlaufende Zersetzung. Eiweissstoffe und ihnen verwandte Körper (Haut, Leim, Albuminoidsubstanzen), welche das Substrat der Fäulniss bilden, werden zuerst häufig peptonisirt und dann erst weiter gespalten. Die typische Fäulniss, wie sie in der Natur vorkommt, tritt nur bei mangelndem oder spärlichem Sauerstoffzutritt ein. Als Fäulnissprodukte entstehen: Pepton, Ammoniak und Amine, Leucin, Tyrosin und andere Amidkörper, Oxyfettsäuren, Indol, Skatol, Phenol, endlich Schwefelwasserstoff, Merkaptan, Kohlensäure, Wasserstoff, eventuell Grubengas. Die soeben aufgezählten Stoffwechselprodukte treten aber in verschiedenen Nährböden durch verschiedene Pilze in der Regel nur zum Theil und in ganz wechselnden Kombinationen auf.

Was endlich das *Vorkommen* und die *Herkunft* der Bakterien anbelangt, so kann man sagen, dass sie oder ihre Keime überall zu finden sind; sie kommen im Boden, in der Luft, im Wasser und zwar manchmal in kolossalen Mengen vor, wobei aber grosse Unterschiede vorkommen. So ist der Boden in einer Tiefe von 5–6 m bereits keimfrei, bei 3–4 m Tiefe ist die Keimzahl gering, aber in den oberen Schichten hat BEUMER 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> bis 45, MAGGIORE sogar 78 Millionen Keime in 1 g Boden vorgefunden.

In der Luft findet man durchschnittlich 100 Mikrobenkeime in 1 cbm; davon sind die Schimmelpilze (*Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium*) die häufigsten, ihnen schliessen sich Bakterien an, welche zumeist den Mikrokokken zugehören, und endlich Hefearten, die aber nach HANSEN nur spärlich vorkommen. Gewerbliche Betriebe, besonders Brauereien, Brennereien, Gerbereien weisen in ihrer

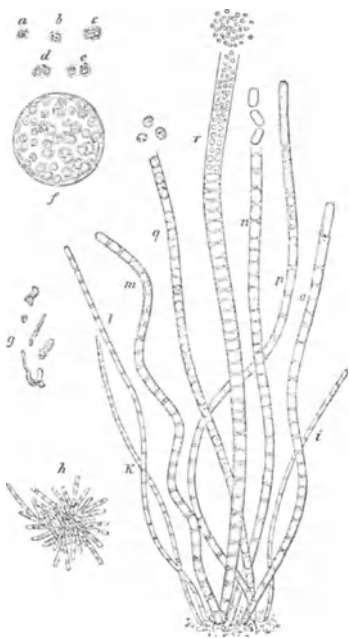


Fig. 15.

*Crenothrix polyspora* nach ZOPF.

*i* bis *r* fädige Zellverbände von verschiedener Dicke, *n* bis *q* Makrokokken und *r* Mikrokokken abspaltend, *a* bis *c* Vermehrung der Kokken, *f* Kokkenkolonie, *h* solche in der Auskeimung begriffen. Sämmtlich 600 mal vergrössert. *g* Kokkenkolonie in natürlicher Grösse.

<sup>1)</sup> Toxine sind ungemein giftig, so stirbt eine 15 g schwere Maus schon an 0.00005 mg Toxingift, so dass ein Mensch bei gleicher Empfänglichkeit durch 0.23 mg sterben würde, während von Strychnin 30–100 mg zur Tödtung eines Menschen nöthig sind.

Umgebung und in ihren einzelnen Räumlichkeiten grosse Unterschiede in dieser Hinsicht auf; jedoch stets enthalten sie eine bedeutend grössere Anzahl von Keimen, manchmal bis 1000 in 1 cbm.

Die in der Ledererzeugung vorkommenden Spaltpilze werden wir an den betreffenden Stellen besprechen. Hier möchten wir noch die sog. **höheren Spaltpilze** erwähnen, eine Gruppe von Arten, welche nur untergetaucht im Wasser leben und häufig auch das Chlorophyll enthalten. Ihr Hauptmerkmal den echten Bakterien gegenüber besteht darin, dass ihre Fäden ein Spitzenwachstum nach der einen Seite aufweisen; mit der anderen, nicht anwachsenden, sind sie oft am Boden angeheftet.

Sehr wichtig sind die sog. Eisenbakterien, in deren Scheiden sich etwas Eisenhydroxyd oder Karbonat ablagert, durch welche sie braun gefärbt sind. Diese Arten, in erster Reihe *Crenothrix polyspora* (Fig. 15), kommen in eisen-

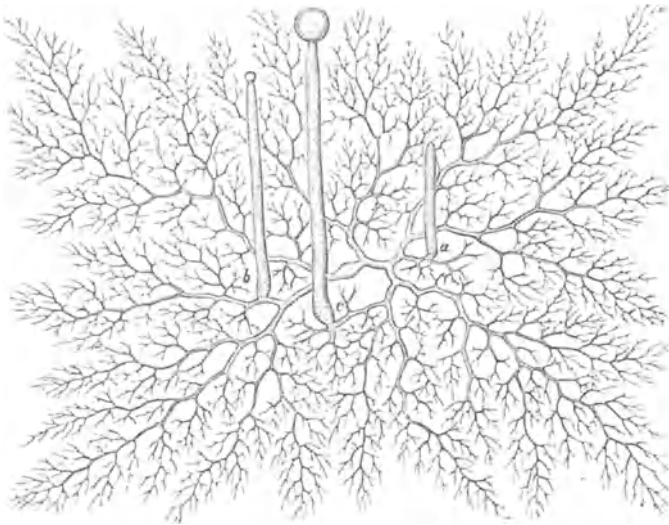


Fig. 16.

Mycelium des gemeinen Kopfschimmels  
mit einigen Sporangienträgern *a*, *b* und *c*.

haltigen Wässern vor und können für den Wassertechniker zur wahren Plage werden, indem sie auch weite Leitungsröhren und Klärbecken völlig verwachsen. Wir finden sie manchmal auch in den Gerbereien vor, wenn das Wasser Torfgründe durchfließt, wo sie dann in der Weiche den Häuten anhaften und die bekannten Eisenflecke verursachen.

### β) Schimmelpilze.

Die Keime von Schimmelpilzen sind in der Luft stetig anwesend und entwickeln sich bei genügender Feuchtigkeit und günstiger Temperatur auf verschiedenen Nährböden. Sie bilden dann einen sammetartigen, weissen oder grünlichen Ueberzug, den man kurzweg den Schimmel nennt. Auch in der Lederindustrie spielen sie eine wichtige, obwohl keine günstige Rolle, indem sie sich auf den Gerbmateriale (besonders Sumach), häufig auch auf Gerbbrühen, in der Kleienbeize und auf dem fertigen Leder selbst entwickeln.

Die Schimmelpilze bestehen aus chlorophyllfreien, verhältnissmässig grossen, manchmal bis zu  $10\ \mu$  messenden Zellen, welche eine celluloseähnliche Membran und ein scheinbar kernloses Protoplasma besitzen. Sie zeigen stets das Spitzenwachstum, so dass verzweigte Fäden, die sog. Hyphen, entstehen. Die Fäden, welche direkt dem Nährboden aufliegen, nennt man das Mycelium; diejenigen, welche sich vom Nährboden erheben und an ihrer Spitze kleine, rundliche, mit starken Membranen umgebene Vermehrungszellen, die sog. Sporen, tragen, heissen Fruchthyphen. Die Sporen dienen zur Fortpflanzung und können in trockenem Zustande bis 10 Jahre keimfähig bleiben.

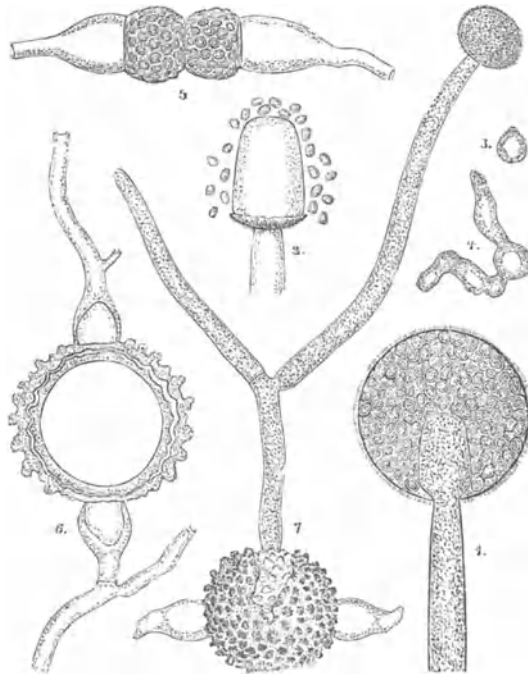


Fig. 17.

Gemeiner Kopfschimmel nach BREFELD und KNY.

1. Sporangium, 2. Columella mit Sporen, 3. und 4. keimende Sporen, 5. und 6. Entwicklung der Zygospore, 7. keimende Zygospore mit Sporangium.

Manche Schimmelpilze sind krankheitserregend, insgesamt leiten sie mannigfache Zersetzungen ein. Je nach der Art der Sporenbildung unterscheidet man Gattungen *Mucor*, *Penicillium*, *Aspergillus* und *Oidium* mit einer grossen Artenanzahl, von denen bloss die uns interessirenden angeführt werden sollen.

Von den *Mucorinen*, bei welchen sich die Endzelle des Fruchthyphem zu einem Sporenbehälter, dem sog. Sporangium, ausbreitet, in dessen Innerem die Sporen durch Plasmatheilung entstehen, ist der **gemeine Kopfschimmel** (*Mucor mucedo*) am meisten verbreitet, indem er sich auf allen möglichen organischen, stickstoffhaltigen Stoffen aufhält (Fig. 17).

Das Mycelium desselben erscheint als ein weisser Ueberzug, aus welchem sich haardünne Fruchthyphen erheben, deren Spitze zu kugelförmigen Sporangien



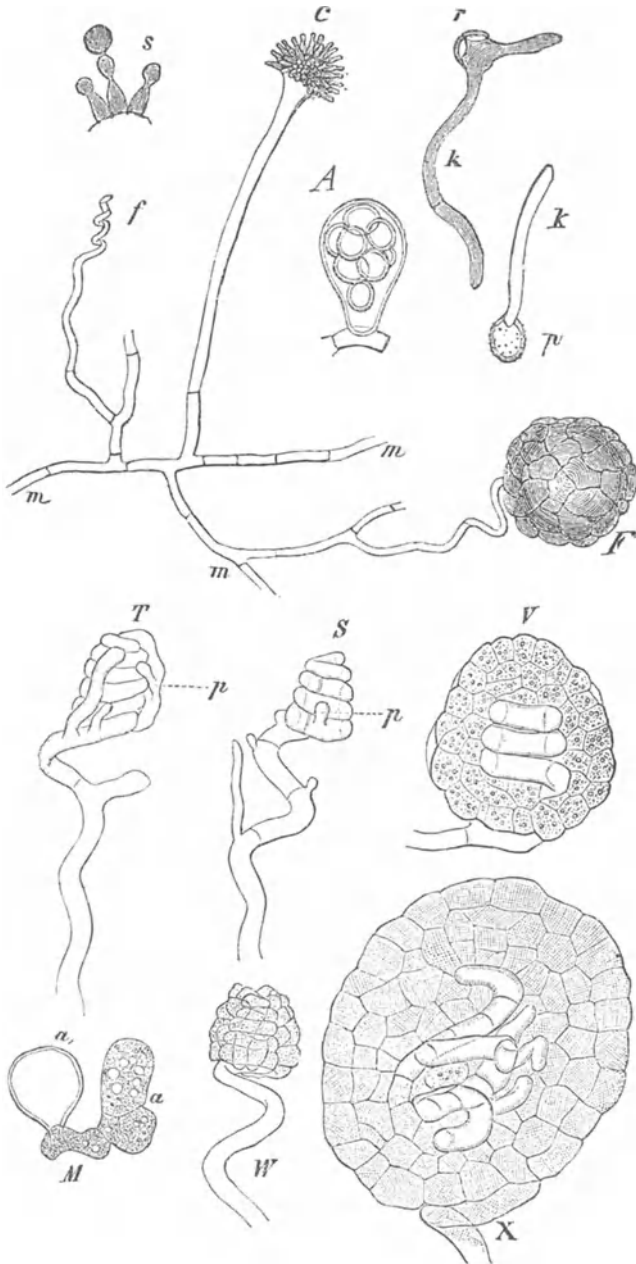


Fig. 18.

Grüner Kolbenschimmel (nach DE BARY).

A Sporenschlauch, *mm* Myceliumfaden mit Conidienträger C, von dem die Conidien abgefallen sind, einer Schlauchfrucht *f* und der ersten Anlage eines Carpogons *j*; *s* drei Sterigmen vom Scheitel eines Conidienträgers, die Conidienabschnürung zeigend, *p* keimende Conidie; A Sporenschlauch; *k* keimende Schlauchspore; *k* Keimschläuche; *S* Carpogon mit jungem Pollinodium *p*; *T* älterer Zustand; *W* Carpogon von der Hülle umwachsen; *V* und *X* Längsdurchschnitt durch ein Carpogon mit seiner Hülle in verschiedenen Stadien; *M* Stück eines älteren ascustragenden Zweiges; *a* ein junger, *a*<sub>1</sub> ein älterer zerplatzter Ascus.

anschwellen. Diese reifen in kurzer Zeit aus, springen auf und die aus ihnen ausgetretenen Sporen beginnen nach kurzer Pause zu keimen und bilden neue Myceläste mit Fruchträgern.

Ausser diesen ungeschlechtlich erzeugten Sporangien bilden sich noch durch aufeinander anwachsende Zellen des Myceliums die sog. Zygosporen, welche sich schnell vergrössern, nach längerer Ruhepause auskeimen und sich zu neuem, hyphentragenden Mycelium entwickeln (Fig. 17).

Die meisten Mucorineen scheinen unschädlich zu sein, manche dagegen können durch grössere Sporenmengen Krankheiten erregen. Sie vergähren die Maltose, Dextrose und den Invertzucker; die Rohrzuckerlösung wird nur von dem gemeinen Kopfschimmel invertirt.

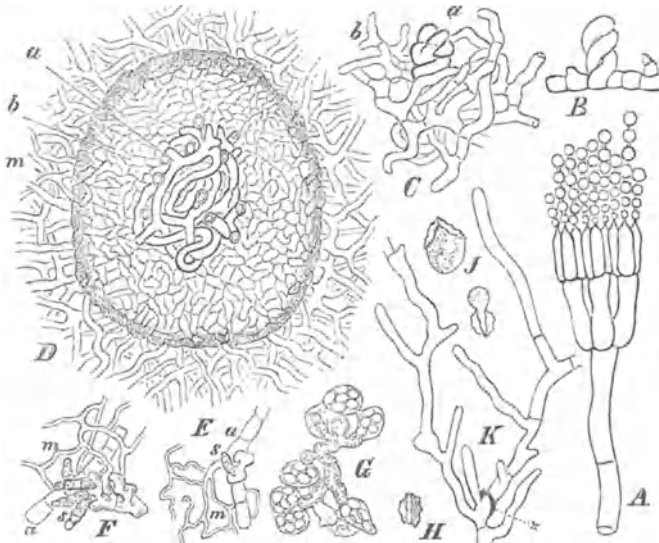


Fig. 19.

Fruchtkörper des graugrünen Pinselschimmels nach BREFELD.

*A* Conidienträger, *B* Geschlechtsorgane; *C* Anlage des Fruchtkörpers (*a* das sich weiter entwickelnde Carpogon, *b* sterile Fäden); *D* Querschnitt eines jungen Fruchtkörpers (*a* ascogene Hyphen, *b* steriler Theil eines Fruchtkörpers, *m* Mycelium); *E* und *F* ascogene Hyphen *a* mit jungen Schlauchanlagen *s* und sterilen, mycelartigen Fäden *m* aus einem weiter entwickelten Fruchtkörper; *G* Gruppe von Schläuchen mit Sporen, *H* Spore; *J* keimende Sporen; *K* junges Mycelium mit Spore bei *x*.

Auch die *Aspergillus*arten, von denen der grüne Kolbenschimmel (*Aspergillus glaucus*) sich häufig auf feuchten Wänden (in der Wasser- und Aescherwerkstätte), sowie auf zuckerreichen Flüssigkeiten einfindet, haben zwei verschiedene Fruchtkörperformen.

Der grüne Kolbenschimmel (Fig. 18) erscheint als flockiger Ueberzug, dessen Mycelium mit kleinen, graugrünen, staubigen Köpfchen überdeckt ist. Diese Köpfchen sind lauter Conidienträger, aus deren oberen Kugelhälfte eine grosse Anzahl dicht neben einander stehender, strahliger, zapfenförmiger Stiele emporragt, welche lange Ketten von eiförmigen Sporen bilden. Ausserdem bilden sich noch Geschlechtszellen, welche Askosporen enthalten. Das Mycelium ist vor der Sporenbildung weiss, später gelb, grün bis schwarz.

Das Temperaturoptimum der meisten Aspergillusarten, so z. B. des grünen Kolbenschimmels liegt, bei  $12^{\circ}$ ; manche entwickeln sich am besten bei  $37^{\circ}$  und sind pathogen, bei Menschen rufen sie die sog. mykotischen Erkrankungen hervor.

Der **graugrüne Pinselschimmel** (*Penicillium glaucum*) (Fig. 19) sendet von seinem reichlich verästelten Mycel aufrechte, durch Querwände getheilte Fruchttträger, welche in ihrem oberen Ende ein Büschel pfriemenförmiger Endästchen bilden; jedes dieser Aestchen schnürt eine Reihe von Konidien ab, welche durch ihr Abfallen das Penicilliumlager blaugrün erscheinen lassen (Fig. 20). Die geschlechtliche Fortpflanzung geschieht durch Befruchtung von Zygosporen.

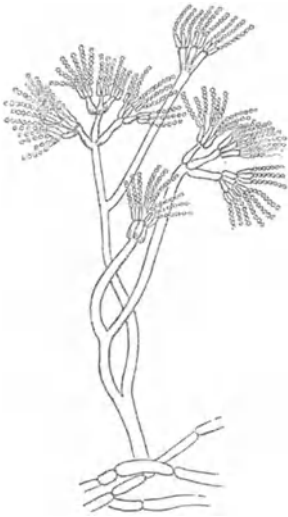


Fig. 20.

Fig. 20. Graugrüner Pinselschimmel mit dem Mycelium.

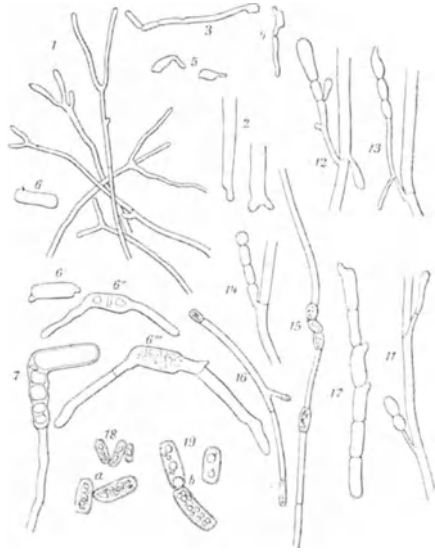


Fig. 21.

Fig. 21. Eiförmiger Milchschnimmel nach HANSEN.

1 Hyphen mit Gabeltheilungen, 2 zwei Hyphenspitzen, 3—7 keimende Conidien; 6—6''' die Keimung einer Conidie durch mehrere Stadien dargestellt, 11—14 abnorme Formen, 15 und 16 Hyphen mit interstitiellen, von Plasma erfüllten Zellen, 17 keimende Conidienkette, 18 Conidien, welche längere Zeit in Zuckerlösung lagen, 19 alte Conidien.

Das Mycel ist vor der Sporenbildung weiss, nach derselben grün gefärbt, das Temperaturoptimum liegt zwischen  $15-20^{\circ}$ ; durch Temperaturen über  $38^{\circ}$  wird der Pilz abgetödtet.

Die *Oidiumarten* bilden keine Hyphen und keine so bezeichnenden Fruchttträger wie die vorigen Schimmelpilze; dagegen schnüren sie sich im Mycel mit einem oder mehreren runden Gebilden im Innern ab. Mycel und Sporen sind weiss, ihr Temperaturoptimum liegt bei  $19-30^{\circ}$ . Am verbreitetsten ist **eiförmiger Milchschnimmel** (*Oospora* oder *Oidium lactis*, Fig. 21), welcher beim Stehenlassen der Milch an derselben eine dicke, weisse Decke bildet. Andere Arten leben als Mehlthau parasitisch auf lebenden Pflanzen.

Die Schimmelpilze lieben säuerliche Nährböden und entwickeln sich daher sehr schnell in den länger stehenden Sauerbrühen, in denen sie den Gerbstoff rasch

zersetzen. J. T. WOOD erwähnt<sup>1)</sup>, dass eine sterilisirte Sumachbrühe sich 23 Tage hielt, während in einer mit dem graugrünen Pinselschimmel inficirten Lösung in derselben Zeit 8% Gerbstoff zersetzt waren. Bakterien dagegen üben auf den Gerbstoffgehalt der Brühen keinen Einfluss aus: W. EITNER führt an, dass durch die faule Gährung der Gerbstoffgehalt der Brühen nicht vermindert wird, was auch SIMAND und KOHNSTEIN hinsichtlich des Buttersäurebacillus<sup>2)</sup> bestätigen.

### γ) Hefen oder Sprosspilze.

Die Spross- oder Hefepilze sind zumeist einzellig und wachsen nur selten zu langen Fäden aus. Ihre Zellen sind ziemlich gross (5–15  $\mu$ ), sehr verschieden geformt, mit einer dünnen Membran umschlossen und mit körnigem Protoplasma gefüllt; zuweilen kann man darin den Zellkern unterscheiden. Sie vermehren sich fast ausschliesslich durch Sprossung; an irgend einer Stelle der Mutterzelle bildet

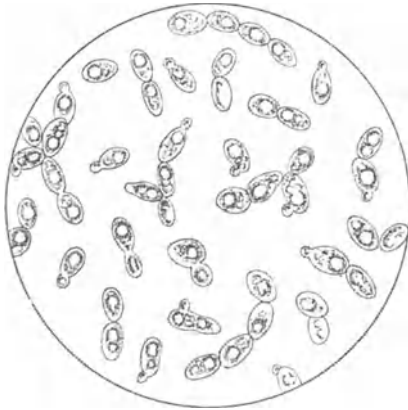


Fig. 22.

Kulturhefe (*Saccharomyces cerevisiae*).  
500 mal vergrössert.  
Nach KAYSER.

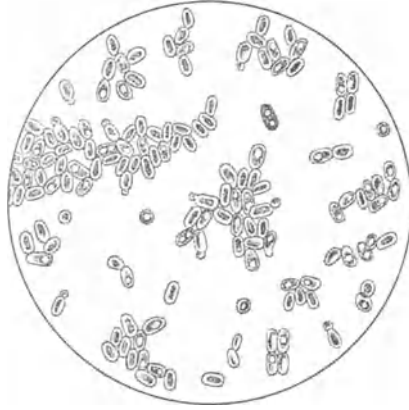


Fig. 23.

Kahmhefe (*Mycoderma cerevisiae*).  
500 mal vergrössert.  
Nach KAYSER.

sich eine sackartige Ausstülpung, die allmähig zur Tochterzelle heranwächst und sich dann abspaltet. Doch vermehren sie sich auch durch Sporenbildung, indem sich das Zellplasma zu mehreren kugeligen Gebilden absondert, die sich mit einer Zellhaut umgeben und so selbständige Zellen bilden. Diese Zellenbildung geschieht in einer für die verschiedenen Hefearten charakteristischen Art (besonders hinsichtlich der Zeit, in welcher die Hefen Sporen bilden) und wird zur Diagnostik verwendet. Es ist das grosse Verdienst CH. HANSEN's, dass er auch bei Hefen verschiedene Arten erkannt hatte.

Der Gährungschemiker unterscheidet Kulturhefen und wilde Hefen, von welchen den ersteren die Hauptarbeit bei alkoholischer Vergährung zuckerhaltiger Stoffe (in Würzen und Maischen, auch in Lohfarben) zufällt; die wilden Hefen führen unregelmässige, abnormale Gährungen aus. Dabei rufen die meisten Hefegattungen in den Zuckerlösungen die alkoholische Gährung hervor. Für den

1) „Journal of the Society Chemical Industries“, 1894, 221.

2) „Der Gerber“, 1889, 344, 2.

Ledertechniker haben die Hefepilze ein geringeres Interesse, als sie durch ihre Wirkung keinerlei „Fehler“ verursachen.

Bei den Kulturhefen (Fig. 22) werden wieder *Oberhefe* und *Unterhefe* und verschiedene Rassen unterschieden. Die Oberhefe sammelt sich stets auf der Oberfläche der Gährflüssigkeit an und entwickelt sich am besten bei einer Temperatur von 15 bis 18°; die untergährige Hefe dagegen sinkt stets zu Boden und entwickelt sich stürmisch bei einer niedrigeren Temperatur von 4—10°.

Von den wilden Hefen sind die *Mykodermaarten* (Fig. 23) die wichtigsten; sie bilden auf der Oberfläche von gährenden Flüssigkeiten eine sichtbare Decke, die sog. *Kahmhaut*, und werden daher auch „kahmhautbildende“ Hefen genannt. Die Kahmhaut, welche auch auf den Lohefarben angetroffen wird, entsteht durch Ansammeln der betreffenden Hefezellen<sup>1)</sup>. In jüngerem Zustande ist sie zumeist elastisch, man kann die Flüssigkeit bewegen, ohne dass die Haut zerreisst, erst später schwindet diese Eigenschaft, bis die Kahmhaut zuletzt ganz bröckelig wird. Am häufigsten wird diese Kahmhaut von *Mycoderma cerevisiae* (Bier-M.) und *vini* (Wein-M.) gebildet, die früher als Ursache der Essigsäuregähung angesehen wurden, während sie dieselbe nur vorbereiten.

In der Luft sowie im Wasser kommen häufig auch farbstoffbildende Hefen vor, besonders die rothe Hefe, welche in Stärkezuckerlösungen ununterbrochen weiterwächst, bis die ganze Flüssigkeit eine lachsfarbene Farbe bekommt. FERMI und ARUCH haben auch pathogene Hefen beobachtet<sup>2)</sup>. Dem Studium der Hefezellen wird in letzter Zeit grosse Aufmerksamkeit gewidmet; für mehr detaillierte Studien seien die Schriften von HANSEN, PASTEUR<sup>3)</sup>, LINDNER, JÖRGENSEN<sup>4)</sup>, KAYSER<sup>5)</sup> u. a. empfohlen.

Ein Brunnenwasser, welches seichten, d. h. bis 4—5 m tiefen Brunnen entnommen wird, oder ein fließendes Wasser enthalten stets grosse Mengen von Mikroorganismen, welche die Haut angreifen. Aus einer solchen Weiche geht die Haut stets mattweich heraus, da die schwellende Wirkung der mineralischen Bestandtheile von der lösenden der Mikroorganismen übertroffen wird.

In noch höherem Maasse gilt dies von verunreinigten Abfallwässern, welche fäulniserregende Mikroorganismen enthalten, die zwar rasch und intensiv weichen, aber grosse Gefahren in Bezug auf Beschädigung und weitgehende Entleerung der Haut bedingen. In solchen Wässern können durch Nebenwirkungen mannigfache Zersetzungen eintreten, welche zwar für den eigentlichen Zweck der Weiche völlig indifferent sind, die aber ganz unerwünschte und schädliche Nebenwirkungen auszuüben vermögen.

Aus demselben Grunde sind auch die sog. Moorwässer, nämlich solche Wässer, welche Torf- und Moorgründe oder moorige Wiesen durch-

1) „Der Gerber“, 1886, 294, 254.

2) „Centralblatt für Bacteriologie“ I. Abt., XVII., 593.

3) E. CHR. HANSEN, „Untersuchungen aus der Gährungsindustrie“, PASTEUR, „Études sur la bière“.

4) P. LINDNER und A. JÖRGENSEN, siehe S. 81.

5) E. KAYSER, „Les levures“ (Paris, Masson & Cie., 1895).

fließen, zur Weiche völlig ungeeignet. Die in solchen Wässern enthaltenen Humussäuren ziehen die gewässerten Häute in den äusseren Partien zusammen, so dass die Weiche eine bedeutend längere Zeit erfordert. Solchem Wasser, wenn überhaupt kein anderes vorhanden ist, setzt man etwas Hundekoth oder Taubenmist zu, wodurch sich die Weiche in eine schwache Beize verwandelt. Aber ein solcher Zusatz ist ein Auskunftsmittel, mit welchem äusserst sorgfältig gearbeitet werden muss.

Neben der Qualität des Wassers spielt bei der Weiche auch seine Temperatur eine wichtige Rolle. Am besten ist ein 10—15<sup>0</sup> warmes Wasser geeignet: ein kälteres schadet zwar nicht, ein wärmeres könnte aber leicht Schaden bringen. Schon aus diesem Grunde ist ein Brunnenwasser für die Weiche besser geeignet, weil seine Temperatur nicht so schwankt, wie bei fließendem Wasser, und daher keine so grosse Sorgfalt erheischt. Jedenfalls wird das Weichwasser, wenn es auch kälter ist, niemals angewärmt; nur im Winter, wo die Temperatur des Wassers sehr niedrig ist, kann ein Anwärmen erforderlich sein.

#### d) Ausführung der Weiche.

Früher wurde die Weiche fast ausschliesslich in fließendem Wasser ausgeführt; wir finden auch die älteren Gerbereien stets am Ufer eines Baches oder Flusses. Das Weichen in einem solchen Wasser hat den Vortheil, dass die Haut fortwährend von frischem Wasser bespült wird, weiter dass das Wasser durch seinen Lauf eine ununterbrochene Reihe von Stössen auf die Haut ausübt, wodurch der Auflockerungsprocess sehr beschleunigt wird, zuletzt ist auch die ganze Manipulation einfacher und bedeutend billiger. Als ein Nachtheil dieser Weichmethode muss betrachtet werden, dass gerade durch den Lauf des Wassers besonders die schwächeren Hautpartien noch mehr leiden als die stärkeren und daher noch weiter abgeschwächt werden, und dass die Temperatur das ganze Jahr hindurch fortwährend Schwankungen unterliegt und daher sorgfältig beobachtet werden muss. Ein Brunnenwasser (besonders aus einem tieferem Brunnen) besitzt dagegen eine stets gleiche Temperatur und wird durch Abfallwasser nur ausnahmsweise verunreinigt.

Viel zweckentsprechender, wenn auch nicht bequemer und billiger, ist das Wässern in Weichkästen, an welchen man nach englischem Beispiele an derjenigen Stelle, auf welcher die Häute aufgeschlagen werden, eine in Eisenzapfen laufende Holzwalze anbringt; die Häute werden dann auf Schnüre aufgehängt und so über die Walze ganz bequem aus dem Weichkasten herausgezogen und wieder in dieselben eingelassen.<sup>1)</sup> H. R. DIEHL

1) Die Beschreibung in Ing. J. JETTMAR „Handbuch der Chromgerbung“, 290 u. f.

baut besondere Weichsysteme, durch welche auf einer Seite frisches Wasser einfließt, während auf der anderen bereits gebrauchtes wegläuft.

Die Hauptsache bei der Weiche ist, darauf zu achten, dass die Haut nicht anfault. Die Fäulniss ergreift zunächst die Schleimschichte und dringt erst dann in die Lederschichte ein. Aber auch jene soll nicht angegriffen werden, weil dann sehr leicht auch die glasige Oberschichte der Narbe leidet. Wenn die Fäulniss noch weiter fortschreitet, so wird auch die Lederhaut angegriffen: zunächst wird die Zwischenzellensubstanz ausgelaugt, sodann werden auch die Faserbündel selbst angegriffen und die Haut wird schwammig. Zuletzt lösen sich auch die Faserbündel auf und der Zusammenhang der Haut wird derart gelockert, dass man in die Haut mit dem Finger Löcher machen kann. Darauf schreitet die Fäulniss sehr rasch vor: das Leder geht in eine riechende Gallerte über und zerfließt zuletzt völlig.

Die Weiche soll nicht länger als 3—4 Tage andauern; diese Zeitdauer reicht für sämtliche Hautsorten und bei jedem, auch kaltem Wetter aus. Eine längere Weichendauer kann sehr verderbliche Nachfolgen haben. Die Hautmasse verfault im Wasser recht leicht, was sorgfältigst vermieden werden muss. Auch darf durch die Weiche keine Hautsubstanz weggehen und man muss in dem Weichkasten sogleich das Wasser wechseln und frisches einlassen, sobald ein wenn auch ganz geringer Geruch bemerkt wird; bei kühlem Wetter soll das Wasser jeden zweiten, bei wärmerem jeden Tag gewechselt werden.

Aber bei Trockenhäuten ist bei blosser Weiche in frischem, reinem Wasser, ein längeres Wässern unerlässlich und würde eine Fäulniss der Hautmasse nach sich ziehen, die auch durch häufigeren Wasserwechsel nicht behindert werden könnte, denn die Fäulnissbakterien können durch Wässern nicht entfernt werden, sondern verbleiben in der Haut. Nun könnte aber eine grosse Wassermenge, mit Fäulnissprodukten leicht beladen, schwieriger behandelt werden, als eine geringere, welche dieselbe Menge Fäulnissprodukte enthält, ebenso müssen häufig auch die Kosten der Wasserbeschaffung berücksichtigt werden. Man könnte vielleicht meinen, dass man um die Fäulniss hintanzuhalten, nur zu den verschiedenen antiseptischen Mitteln seine Zuflucht nehmen könnte, aber dann müsste man auf die Thätigkeit der Bakterienfilter zum Reinigen von Abfallwässern verzichten, welche doch diesem Zwecke am besten entsprechen.

Es giebt aber zweierlei Mittel, durch welche die Thätigkeit der Weiche beschleunigt werden kann, und zwar mechanische Hilfsmittel und die sog. Anschärfungsmittel.

### e) Unterstützung der Weiche durch mechanische Hilfsmittel.

Eine mechanische Bearbeitung der luft- und hitzegetrockneten und trockengesalzenen Häute beim Einweichen in einem Walckfasse, einer Kurbelwalke o. d., ist eigentlich nicht zu empfehlen, weil dabei die Hautstruktur und besonders die Narbe nur zu leicht Schaden leiden dürfte. Dennoch werden die Häute häufig, wenn sie bloss in reinem Wasser geweicht werden, in diesen Maschinen bearbeitet.

In England wird dazu meistens die Walkmühle („fulling mill“ oder „faller stocks“ genannt), in Amerika die sog. Hautmühle, „hide mill“, angewendet. Bei der Walkmühle werden zwei schwere Stampfen durch Daumenräder emporgehoben und auf die nassen Häute fallen gelassen. Bei der Hautmühle dagegen bewegen sich die Stampfen pendelartig durch Winkelhebel. Bei uns und anderswo begnügt sich der Gerber mit dem Walkfass.

Wo die Häute mit solchen Maschinen weichgemacht werden, geschieht dies gewöhnlich, nachdem sie einige Zeit gewässert worden, und kommen sie nach der mechanischen Behandlung wieder in die Weiche zurück. Man muss nämlich darauf achten, dass die Häute in diese Maschinen genügend erweicht kommen, damit sie durch gewaltiges Umbiegen nicht beschädigt werden. Manche Sohllederfabrikanten in England stampfen jetzt aus diesem Grunde gar nicht aus der Weiche, sondern erst nach derselben, während des Aescherns.

Leichtere Häute, wie Kalb- und Ziegenfelle, werden überhaupt nicht mit solchen Maschinen behandelt, sondern man bearbeitet sie nöthigenfalls auf der Fleischseite mit stumpfem Streicheisen, welche Methode vor der Einführung von Hautmühlen und ähnlichen Maschinen auch für schwere Häute genügen musste.

### f) Anschärfungsmittel in der Weiche.

Diese mechanische Bearbeitung bei der Weiche fällt weg, wenn man die sog. Anschärfungsmittel verwendet; dies ist sicherlich schon für sich ein nicht unbedeutender Vortheil, ausserdem wird aber durch Verwendung jener Stoffe einem Verlust an Hautmasse vorgebeugt.

Das Eindringen der nöthigen Wassermenge in die Haut ist nämlich ein Quellungs Vorgang, welcher bei der Haut sowohl durch Säuren, als auch durch Alkalien hervorgebracht werden kann. Die Säuren sind hier aus dem Grunde nicht verwendbar, weil sie später nicht ausgewaschen werden könnten und dem Enthaaren durch Aeschern oder Schwitzen hinderlich wären. Dagegen bewähren sich zunächst die in natürlichen harten Wässern enthaltenen alkalischen Erden; in noch höherem Maasse gilt dies von Alkalien, welche am besten die Erweichung der



Haut durch deren Quellung zu unterstützen vermögen. Die Alkalien werden daher schon lange als Anschärfungsmittel in den Aeschern neben dem Kalk verwendet, und zwar geschieht dies besonders bei den Kipsen und Büffeln. Die Kalkbrühe ist nämlich zu schwach, um in ungequelltes, hartnaturiges Hautmaterial einzudringen, dies ist nur bei bereits gequellter oder leicht quellbarer Haut möglich. Man schärft daher den Aescher an, d. h. man versetzt ihn mit solchen Stoffen, welche die geringe alkalische Wirkung des reinen Kalkes heben; erst dann kann das Leder anquellen und so nachgeholt werden, was in der Weiche versäumt wurde.

Aber dieser Vorgang kann nicht als richtig bezeichnet werden: die Weiche soll ihren Zweck ebenso erreichen wie das Aeschern. Es ist nun leicht möglich, schon in der Weiche solche Mittel anzuwenden, welche das Rohmaterial rascher und gründlicher erweichen und durch ungünstige Wasserverhältnisse verursachte Nachteile zu verringern vermögen. Es ist ja viel zweckentsprechender, gut geweichte Häute in den Aescher zu bringen, als mangelhaft geweichte erst im Aescher nachzuweichen. Aus diesem Grunde werden neuester Zeit die schwer weichbaren, getrockneten Häute, wie Kipse, Rosshäute, Büffel und Wildhäute in angeschärften Weichen gewässert.

Zum Anschärfen verwendet man verschiedene Mittel, die aber häufig ihrem Zwecke nicht entsprechen. So wurde z. B. ein Zusatz von Kochsalz dem Weichwasser, die sog. Salzweiche, für trockene Häute empfohlen, aber ein salzhaltiges Wasser weicht, wie wir bereits wissen, nicht besser sondern schlechter als reines Wasser. Ebenso dürfte sich die Verwendung von Karbolsäure und anderen ähnlichen Desinfektionsmitteln nicht geeignet erweisen, besonders nicht in alkalischen Lösungen, welche viel weniger wirksam sind. Auch die Anschärfung mit Borax scheint nicht zweckmässig zu sein, weil dieses Salz in schwächeren als 1% igen Lösungen nur wenig wirksam ist und in einer solchen viel zu kostspielig wäre, dagegen dürfte es zugleich als Antisepticum recht dienlich sein.

Häufig wird das *Schwefelnatrium* angewendet, das auch als Geheimmittel unter dem Namen „Wigesyd“ angeboten wird. Für Wasser von mittlerer Härte (15—18 deutsche Härtegrade) und bei den gewöhnlichen Sorten von Kips-, Ross- und Wildhäuten löst man 1 1/2 kg Schwefelnatrium pro 10 hl Wasser auf; für härteres Wasser und härtere Waare nimmt man 2 kg, für Büffel und sonnbrandige Waare 3 kg. Das Schwefelnatrium wird einfach im Weichwasser aufgelöst und dieses umgerührt, dann setzt man die Häute ein.

**Schwefelnatrium**, Natriummonosulfid, einfach Schwefelnatrium,  $\text{Na}_2\text{S}$ , wird durch heftiges Glühen einer innigen Mischung von 2 1/2 Theilen entwässertem Glaubersalz und einem Theile feingepulverter Holzkohle dargestellt; es entsteht auch bei der Sodafabrikation nach dem LEBLANC'schen Verfahren.

*Entwässertes Schwefelnatrium* stellt in reinem Zustande eine blassrothe, gewöhnlich aber eine bräunliche, amorphe, mehr oder weniger wasserhaltige, an der Luft zerfliessliche und im Wasser leicht lösliche Masse dar; es wird in eisernen Trommeln zum Preise von 18 M. für 100 kg geliefert<sup>1)</sup>.

Krystallisirtes Schwefelnatrium, gewöhnlich mit 9 Molekülen (70%) Wasser als  $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$  in Oktaedern krystallisirt, besitzt ähnliche Eigenschaften wie das wasserfreie Salz, nur ist infolge seines geringeren Gehaltes an Natriumsulfid seine Wirkung sehr gering: 39 Theile wasserfreien Schwefelnatriums besitzen nämlich dieselbe Wirkung wie 120 Theile des krystallisirten und 60 Theile des „konzentrirten“ Salzes. 100 kg des krystallisirten Salzes kosten inkl. Barell 11 M. und es ist also verhältnissmässig theurer; es sollte daher stets, auch der billigeren Fracht und geringeren Emballage wegen, das wasserfreie, resp. „konzentrirte“ Salz bevorzugt werden.

Das Schwefelnatrium pflegt durch schwefelsaures und thioschwefelsaures Natrium, Kohle etc. mehr oder weniger verunreinigt zu sein; man soll sich daher beim Ankauf den Gehalt an Natriumsulfid garantiren und denselben in einem chemischen Laboratorium feststellen lassen. Das Schwefelnatrium dient, wie wir später erfahren, auch als Enthaarungsmittel.

Viel besser als das Schwefelnatrium ist für die Weiche das *Aetznatron* geeignet, welches in genügender Reinheit unter dem Namen „Laugenstein“ ziemlich billig zu haben ist. Das Aetznatron hat ein grösseres Quellungsvermögen und übt eine bessere und schnellere Wirkung aus, ohne dass es die Hautmasse irgendwie schädigt. Wie W. EITNER durch direkte Versuche nachgewiesen hat, löst das Aetznatron in der gleichen Zeitdauer viel weniger Hautmasse als blosses Wasser selbst; es greift in der angewendeten Verdünnung die Haut gar nicht an und diese hält sich in der damit angeschärften Weiche viel besser. Ausserdem wird auch die Weichdauer abgekürzt und von der Hautsubstanz bedeutend mehr Wasser aufgenommen. Die Waare gelangt weiter ganz gesund in den Aescher, und verbreiten die mit Aetznatron angeschärften Weichen auch bedeutend weniger Geruch. Im Ganzen wird ein besseres Leder und ein grösseres Gewichts-Rendement erzielt, beides gewiss bedeutende Vortheile für den Gerber.

**Aetznatron**, *Natronhydrat*, *Natriumhydroxyd*,  $\text{NaOH}$ , ein starkes Alkali, wurde früher zumeist bei Herstellung von Soda nach dem LEBLANC-Verfahren gewonnen; jetzt werden grosse Mengen davon direkt aus der Salzsoole (Kochsalzlösung) durch Elektrolyse hergestellt.

Aetznatron stellt eine weisse, undurchsichtige, harte, faserige oder körnige, spröde Masse dar, welche bei Rothgluth zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, an der Luft oberflächlich Feuchtigkeit anzieht und sich mit einer trockenen Kruste von Natriumkarbonat bedeckt. In Wasser löst es sich unter Erhitzung äusserst leicht zu der sog. Natronlauge auf, deren Procentgehalt sich, wenn fremde Stoffe abwesend sind, direkt aus dem specifischen Gewichte bestimmen lässt.

Aetznatron wird in verschiedenen Reinheitsgraden geliefert. Für den vorliegenden Zweck genügt vollkommen das technische Natronhydrat (mit 96—98% Aetznatron), welches in eisernen Trommeln zu 27,50 M. für 100 kg geliefert wird. Es wird auch in Wasser gelöst als technische Natronlauge

<sup>1)</sup> Nach der Preisliste (für Juni-Juli 1900) der chemischen Fabrik KOENIGSWARTER & EBELL in Linden vor Hannover.

für 12,50 M. für 100 kg verkauft, aber abgesehen von den theuren Ballons und den grösseren Frachtspesen enthält es bloss 32% Natronhydrat und ist also bedeutend theurer.

Vom Aetznatron, welches im warmen Wasser aufgelöst wird, setzt man dem Weichwasser etwa 1 kg pro 10 hl Wasser zu; die hierin gewässerten Häute quellen rasch auf, so dass sie nach 2—3 Tagen gestreckt werden können, das Walken ist ganz überflüssig. Nach dem Strecken bringt man die Häute, wenn sie noch hart sein sollten, noch einmal in die angeschärfte Weiche zurück. Nach solcher Weiche sind die Häute allerdings nicht weich, sondern prall und haben an Dicke viel zugenommen; hierauf bekommen sie noch frisches Wasser, worin sie etwas verfallen und sich nun auch weicher anfühlen.

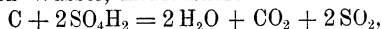
Besonders bei fetthaltigen Häuten (Schaffellen, Hundehäuten, Seehundsfellen, fettigen Kuhhäuten) wirkt eine so angeschärfte Weiche sehr günstig, weil dadurch das Fett verseift und in fliessende Form gebracht wird, in welcher es durch Strecken aus der Haut gedrückt werden kann. Man muss jedoch das Einweichen und Strecken wiederholen, aber beides wird bloss auf die durchfetteten Partien beschränkt.

H. R. PROCTER empfiehlt die Anschärfung mit *schwefliger Säure*, welche selbst in ganz schwachen Lösungen gute Wirkung ausübt. Diese Säure, welche an der Verbrauchsstätte hergestellt, genügend billig ist, dient zugleich als mächtiges Desinfektionsmittel, besonders rücksichtlich der Fäulnisbakterien. Auch die härtesten und dicksten Häute, 42 Stunden in einer wässrigen Lösung von Schwefligsäure (mit 1 Th. der Säure in 1000 Th. Wasser) und dann 24 Stunden in reinem Wasser geweicht, erweichen ohne jede mechanische Mithilfe ganz genügend. Aber die mit Schwefligsäure geweichten Häute lassen sich dann nur schwierig kälken, dagegen kann man sie ohne jede Mühe mit ein wenig Natriumsulfid enthaaren.

**Schwefeldioxyd**, *Schwefligsäureanhydrid*,  $\text{SO}_2$ , entsteht durch Verbrennung von Schwefel und schwefelhaltigen Erzen an der Luft; in den Gerbereien wäre zu seiner Erzeugung bloss der erstere Weg möglich und dürften kleine, eiserne Verbrennungsöfen genügen. Auch wird jetzt komprimirtes Gas (z. B. von der Sauerstoff-Fabrik, G. m. b. H. in Berlin N., Tegelerstr. 15 geliefert, welches zu diesem Zweck nicht zu theuer sein dürfte. Flüssige konzentrirte und gereinigte schweflige Säure verkaufen z. B. KÖNIGSWARTER & EBELL für 6 M. per 100 kg ohne Emballage.

Die Schwefligsäure wird auch zur Kunstbleiche des Glacéleders verwendet und daher nicht gerade selten in den Gerbereien selbst hergestellt. In der Bleichkammer erzeugt man sie regelmässig durch Verbrennen von Schwefel in gusseisernen Schalen; häufig wird aber auch mit wässriger Lösung von Schwefligsäure gebleicht. Zu diesem Zwecke giebt man auf irgend einen Ofen eine Eisenschaale und füllt sie mit Sand; auf dieses Sandbad wird eine tubulirte, etwa 12 l fassende Glasretorte oder ein Glaskolben aufgestellt und zur Hälfte mit gepulverter Holzkohle aufgefüllt. Auf den Kolben wird jetzt ein doppelt durchbohrter Pfropfen aufgesetzt; durch die eine Oeffnung geht ein Rohr, welches oben einen Trichter trägt und unten

bis auf den Boden des Kolbens reicht; durch die andere Oeffnung führt ein Gasableitungsrohr, welches im Kolben nicht viel über den Pfropfen hinausreicht und in eine Woulf'sche Flasche<sup>1)</sup> und zwar bis auf deren Boden ausmündet. Die Woulf'sche Flasche ist mit noch zwei oder mehreren anderen verbunden, alle sind zu zwei Dritteln der Höhe mit Wasser gefüllt. Bei der Retorte ist ein Trichter überflüssig, und der Hals wird durch ein Ableitungsrohr verlängert. Man giesst nun in das Gefäss nach und nach concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt gelinde. Es bildet sich Wasser, Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid:



die sämmtlich in dem vorgelegten Wasser aufgefangen werden; es sammelt sich so in den Woulf'schen Flaschen eine concentrirte Lösung von Schwefligsäure an, welche man zum Bleichbad mit der 8—10fachen, für die Weiche mit etwa der 50fachen Menge Wasser verdünnt. Sobald auch in der letzten Flasche Gasblasen entweichen, bricht man den Process ab, weil das Wasser gesättigt ist.

Auf 25 Gew.-Theile Kohle nimmt man 150 Theile Schwefelsäure und gewinnt daraus etwa 95 Theile Schwefligsäure. Aus 1 kg Kohle und 6 kg Schwefelsäure erhält man also über 3 kg Schwefligsäure, welche fast 1000 l Gas und 260 l gesättigter wässriger Lösung ergeben; danach wird man die Grösse der Woulf'schen Flaschen bemessen können.

In Wasser ist das Schwefeldioxyd leicht löslich: bei 20° lösen sich darin etwa 40 Vol. SO<sub>2</sub>, bei 0° etwa doppelt so viel; es genügt also bei Herstellung der wässrigen Lösung, das sich entwickelnde Gas in Wasser einzuleiten. Man kann annehmen, dass in einer solchen wässrigen Lösung die in freiem Zustande nicht bekannte *schweflige Säure*, SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, vorhanden ist, obwohl sie sich beständig in ihre Komponenten (Schwefeldioxyd und Wasser, SO<sub>2</sub> + OH<sub>2</sub>) zersetzt.

Das Anschärfen der Weiche ist zwar nicht unbedingt nöthig, aber es wird in manchen Fällen, so bei der Mineralgerbung, ferner bei schlechtem Wasser und bei trockenen Wildhäuten, wo ein gesundes Einweichen der Häute unbedingt nöthig ist, gute Dienste leisten. Wird die Weiche angeschärft, so fällt die Anschärfung der Aescher in der Regel weg, so z. B. bei dem schweren Sohlleder und Brandsohlkipsen. Dagegen kann sich bei manchen Fein- und Oberledern auch nach angeschärfter Weiche ein angeschärfter Aescher nützlich erweisen.

Die genügend geweichten Häute werden ausgestrichen, um das Wasser auszupressen und die anhängenden Fett- und Fleischtheile von der Haut zu entfernen; dadurch werden auch die noch etwa vorhandenen Verhärtungen gelockert und die zusammenhängenden Faserbündel auseinandergezogen. Dieses Ausstreichen wird entweder mit der Hand oder durch Maschinenarbeit ausgeführt. Die ausgestrichenen Häute werden in frischem Wasser abgespült und kommen dann zum Enthaaren.

---

<sup>1)</sup> Anstatt der Woulf'schen Flaschen kann man auch die üblichen Thon-Bonbons benützen.

## IV. Abschnitt.

### Das Vorbereiten der Häute zum Enthaaren.

---

Vor der weiteren Verarbeitung müssen die Häute von den Haaren befreit werden. Am einfachsten geschieht dies bei der sog. „ungarischen“ Weissgerberei, bei welcher die Häute einfach, mittelst eines scharfen Putzmessers abgeschoren werden, worauf man sie sogleich in der Alaunbrühe behandelt. Die Oberhaut wird hier also mitgeribt, so dass man diese Methode nur bei geringwerthigen Produkten anwenden kann.

Gewöhnlich werden die Häute durch Schwitzen oder durch chemische Mittel, wie Kalk, Schwefelarsen, Schwefelnatrium, Calciumsulfhydrat, enthaart<sup>1)</sup>. Eigentlich sind auch bei der Schwitze chemische Agentien wirksam, und zwar besonders das bei der Fäulniss sich selbst entwickelnde Ammoniak, welches ohne jedes Zuthun des Gerbers entsteht.

Es ist aber gar nicht gleichgültig, in welcher Weise die verschiedenen Häute und Felle zum Enthaaren vorbereitet werden. Es giebt ja unter den drei Hautgerbungsarten, der Loh-, Fett- und Mineralgerbung, sehr mannigfaltige Ledersorten, je nach dem verschiedenen Zwecke, zu welchem sie verwendet werden sollen. Ueber diesen Zweck muss man sich bei sämtlichen Operationen im klaren sein, um darnach die Fabrikation zu leiten. Dabei ist die Vorbereitung zum Enthaaren eines der wichtigsten Momente, in welchem der Grund zu den besonderen Eigenschaften des erzeugten Leders gelegt wird. Es leuchtet daher ein, dass für sämtliche Ledersorten nicht das gleiche Enthaarungsverfahren geübt werden kann sowohl in Bezug auf die Materialien und Hilfsmittel, als auch in Bezug auf die Behandlungsweise; massgebend bleibt schon hier das, was man am fertigen Leder erzielen will<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Das Wort „Enthaaren“ wird in zweierlei Sinne angewendet: einmal bezeichnet es eine solche Vorbereitung der Häute, dass die Oberhaut sammt den Haaren leicht beseitigt werden kann, das anderemal diejenige Operation, bei welcher die Haare und die Oberhaut beseitigt werden. Doch ist ein Missverständniss nicht gut möglich.

<sup>2)</sup> „Der Gerber“ 1887, 299, 43.

Besonders augenfällig ist z. B. der Unterschied in der Behandlung der Hautnarbe. Während bei den meisten Ledersorten die Narbe möglichst geschont wird, um ein schönes narbenreines Leder zu bekommen, wird bei dem Sämischleder die Narbe zumeist beim Enthaaren oder nach demselben abgezogen, weil sie dem Eindringen des Thranes in die Blösse hinderlich wäre. Nur wenn sehr dünne Felle, wie z. B. Lämmerfelle oder kleine Schaffelle sämischgar gemacht werden sollen, wird die Narbe belassen, weil sonst das Leder zu dünn ausfallen würde<sup>1)</sup>.

### a) Das Schwitzen der Häute.

Das Schwitzen besteht darin, dass die Häute ohne jede besondere direkte Behandlung sich selbst überlassen werden. Es ist ein Fäulnisprocess, welcher durch verschiedene Bakterienarten eingeleitet wird, von welchen wir bisher noch nicht sämtliche Arten kennen. EHRENBURG fand in fauligen Flüssigkeiten mannigfaltige Gestalten, von denen die kleinsten an der Grenze (lat. termo) der Sichtbarkeit standen, so dass er sie mit den damaligen Hilfsmitteln soeben noch zu erkennen vermochte; er gab ihnen so im J. 1830 den Namen *Bacterium termo*. Später gaben DUJARDIN (1841), PERTY (1852) und COHN (1853) Beschreibungen davon, der letztere stellte im Jahre 1872 den Satz auf: „Die Fäulnis ist ein von Stäbchenbakterien (*Bacterium termo*) erregter chemischer Process“<sup>2)</sup>. Diese Ansicht hat auch W. EITNER für das Schwitzen angenommen. Nach G. HAUSER gibt es aber ein *Bacterium termo* im bakteriologischen Systeme nicht; er lehrte uns drei fäulnisserregende Spaltpilze kennen, welchen er den gemeinsamen Genusnamen *Proteus* gab. Man fand auch bald heraus, dass sich noch verschiedene andere Bakterienarten an der Fäulnis beteiligen, und fasst sie als „Fäulnisbakterien“ zusammen. A. M. VILLON meinte, einen besonderen Spaltpilz isolirt zu haben, welcher beim Schwitzen der Haut hauptsächlich betheiligt sein sollte und den er *Bacterium pilline*, Haarbakterium, benannte<sup>3)</sup>; den Bakteriologen ist aber von einem solchen Spaltpilz nichts bekannt, und ist daher auch die VILLON'sche Schwitzmethode, welche auf der Wirkung einer Reinkultur jenes zweifelhaften Spaltpilzes begründet ist, gänzlich illusorisch.

Das Schwitzen wirkt stets von der Haarseite, und zwar auch dann, wenn die Fleischseite der Haut nicht, z. B. durch Salz oder Kalk sterilisirt ist: die Spaltpilze dringen durch die verschiedenen Hautöffnungen in die weiche Schleimschichte ein, welche sie zersetzen; hierdurch werden die

1) Dr. JUL. V. SCHROEDER, „Gerberei-Chemie“, 625.

2) Dr. LAFAR: „Technische Mykologie“, 264 u. f.

3) In seiner „Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux.“ (Paris, Baudry & Cie., Rue des Saintes-Pères 15, 1889) 484.

Hautzwiebeln aufgeweicht und gehen dann durch die vergrösserten Oeffnungen der Lederschichte leichter durch. Nebenbei gesagt, ist die Enthaarmethode, bei welcher man Kochsalz auf die Aasseite aufstret und die Häute dann in Kissen zusammenlegt, nicht in der Wirkung des Kochsalzes begründet<sup>1)</sup>, sondern es ist einfach das ursprüngliche Schwitzverfahren.

Die eigentliche Wirkung der Fäulniss erregenden Spaltpilze ist aber noch nicht genau bekannt; wir wissen bisher nicht, ob die Spaltpilze und die von ihnen ausgeschiedenen Produkte die Schleimschichte und die Hautzwiebeln direkt zersetzen, oder ob hier erst die Zersetzungsprodukte der Eiweissstoffe (besonders das Ammoniak) wirksam sind. CL. FERMI hat jedoch durch seine mit Reinkulturen ausgeführten Versuchsreihen nachgewiesen, dass eine ganze Anzahl von Spaltpilzen die Fähigkeit besitzt, ein Leim und Fibrin lösendes Enzym hervorzubringen<sup>2)</sup>. Es ist auch sichergestellt, dass das Resultat der Schwitze auf die Thätigkeit von Spaltpilzen zurückzuführen ist, obwohl nicht bezweifelt werden kann, dass das Ammoniak, welches hier als Zersetzungsprodukt auftritt, ähnlich wie die übrigen Alkalien lösend auf die Schleimschichte einwirkt. Wenn man ein Stückchen frischer Haut im Becherglase über ein wenig Ammoniakwasser (Salmiakgeist) aufhängt, so geht das Enthaaren nach einigen Stunden ebenso leicht vor sich, als nach einigen Tagen andauernder Schwitze.

Der grösste Nachtheil, welcher bei dieser Enthaarungsmethode leicht entstehen kann, besteht darin, dass auch die feine hyaline Schichte der Lederhaut, welche eine Art Glasur auf dem fertigen Leder hervorbringen soll, mehr oder weniger angegriffen wird. Dieses Uebel zeigt sich dann durch einen weisslichen, matten Schimmer auf der Narbenseite, und bei Farbledern durch ungleichmässige Ausfärbung. Mit dieser Erfahrung steht die Behauptung Prof. von SCHROEDER's, dass gerade jene Fäulnissbakterien, welche die Schleimschichte am schnellsten zersetzen, nur im geringen Maasse auf die Lederschichte einwirken, schlecht im Einklang.

Durch Schwitzen wird die Schleimschichte zersetzt und es genügt dann eine geringe Kraft, um die ganze Oberhaut sammt den Haaren von der Lederschichte abzutrennen. Dabei verbleibt die hornige Oberhaut als ein zusammenhängendes Gewebe beisammen, wovon wir uns durch Einlegen der geschwitzten Haut in starken Alkohol überzeugen können: durch die wasserentziehende Wirkung des Alkohols wird das ganze Zellgewebe der Hornhaut fest und widerstandsfähig, aber der Zusammenhang zwischen Oberhaut und Lederschichte kann nicht wieder hergestellt werden. Es gelingt nun leicht, grössere Stücke der Oberhaut loszulösen, welche auch die sackartigen Einstülpungen in die Haartasche erkennen lassen<sup>3)</sup>. Die

1) S. KÄS: „Pr. Lehrbuch der Lohgerberei“ (Weimar, B. F. Voigt 1891) 71.

2) Dr. F. LAFAR: „Technische Mykologie“, 269.

3) Dr. JUL. v. SCHRÖDER: „Gerberei-Chemie“, 651.

Haarbeutel reissen aber nur selten sammt den Haaren ab, sondern in der Regel reisst die Oberhaut an der Stelle durch, wo die Fettdrüsen einmünden.

Sowohl bei der Schwitze, als auch beim Aeschern ist eine ununterbrochene Kontrolle des Vorganges bei jeder Haut unbedingt nöthig, wenn man Verluste vermeiden will. Wird die Fäulniss bei der Schwitze nicht in dem richtigen Momente unterbrochen, so würde sie in der Lederschichte fortschreiten und zunächst die hyaline Schichte angreifen; bei weiterem Verlaufe könnte die Narbe überhaupt in ihrer ganzen Masse zerstört werden und hätte darunter eventuell auch die Lederschichte zu leiden. Man muss daher das Fortschreiten der Schwitze sorgfältig kontrolliren, wenn man jeder Beschädigung der Häute und Felle vorbeugen will.

Das Schwitzen wird zumeist nur beim Sohlleder und bei den Schaffellen angewandt; bei jenem will man dadurch einem Substanzverlust durch Aeschern vorbeugen, welcher ein geringeres Fabrikationsrendement zur Folge haben würde. Bei Schaffellen besitzt häufig die Wolle einen grösseren Werth als das Fell selbst und könnte durch Kalk oder andere chemische Enthaarungsmittel Schaden leiden.

Die Schwitze wird entweder ohne oder mit künstlicher Wärme ausgeführt. Anfänglich hat man überhaupt durch das Schwitzen keine günstigen Resultate erzielt, indem der Schwitzprocess in der primitivsten Weise, ohne jede Einrichtung und zumeist auch ohne richtiges Verständniss ausgeführt wurde. Die gewässerten Felle wurden ausgestrichen, ausgefleischt und dann einfach mit den Fleischseiten auf einander gelegt; den ganzen Pack bedeckte man hierauf entweder mit Lohe oder auch mit — Stallmist, manchmal kam er in eine mit einem passendem Deckel versehene Grube oder in einen geschlossenen Raum, den sog. Schwitzkasten. Die Häute erhitzen sich infolge der eingetretenen Fäulniss sehr rasch, aber dadurch wurde auch die Gefahr des Verderbens bedeutend vergrössert; die Haarlockerung ging zwar schnell vor sich, aber nicht gerade selten wurden auch die Häute völlig zerstört. Eine Verbesserung dieses Verfahrens bestand darin, dass man die Felle vor dem Schwitzen auf der Fleischseite leicht einsalzte, aber die Gefahr des Verderbens war dadurch wenn auch vermindert, so doch noch nicht behoben.

In den nordamerikanischen Vereinigten Staaten und in Norwegen wird häufig die sog. *Kaltwasserschwitze* angewandt<sup>1)</sup>, die jetzt mit Vorliebe auch bei schweren Häuten benutzt wird. Die Wesenheit dieses Verfahrens besteht darin, dass man die zu enthaarenden, bezw. zu entwollenden Felle der Einwirkung von kalten Wasserdämpfen aussetzt, die ebenso wie andere Mittel eine Lockerung der Schleimschichte herbeiführen.

1) Ausführliche Beschreibung in den „Neuen Gewerbeblättern für Kurhessen“, 1865, 607.



Dieses Verfahren soll ein besseres Gewichtsrendement erzielen und die faule Gärung auf die Schleimschichte einschränken.

Zur Ausführung dieses Verfahrens dient ein Schwitzkasten oder eine Schwitzkammer, durch welche man Wasser in Rinnen oder Röhren hindurchleitet und mittelst irgend einer Vorrichtung zerstäubt. Im Fussboden ist eine weitere nach der Mitte geneigte und nach aussen hin führende Rinne, deren Austrittsöffnung neben mehreren in dem Raume angebrachten, mit Klappen verschliessbaren Oeffnungen auch den Luftwechsel besorgt. In den Schwitzraum führen zwei mit Lohe gefütterte Thüren. Die Temperatur wird bei 8—16° gehalten; nach 6—12 Tagen sind die Häute zum Abhaaren fertig. Die Schwitze geht also langsam vor sich, so dass man deren Fortschreiten genau kontrolliren kann und die Häute bloss bei einer groben Nachlässigkeit verderben. Eine ähnliche Einrichtung von W. M. MASON aus Buffalo, N. Y., ist in „The Manufacture of Leather“ von CHARLES TH. DAVIS (London. Sampson Low, Marston u. Co., Ltd., Fleet Street E. C.; 1897) 121 u. f. beschrieben.

An Stelle einer Zerstäubungsvorrichtung wird manchmal die Decke der Schwitzkammer mit Erde bedeckt, durch welche das Wasser in den Innenraum durchsickert und ihn so stets feucht erhält. Dr. GINTL<sup>1)</sup> empfiehlt an der Decke des Schwitzraumes ein Reisstrohgeflecht in geeigneter Weise anzubringen und das Wasser hindurchträufeln zu lassen.

In eine derart eingerichtete Schwitzkammer werden die zu enthaarenden Häute und Felle so aufgehängt, dass jedes einzelne an der Haarseite mit der an Wasserdämpfen reichen Atmosphäre des Schwitzkastens in volle Berührung kommt, was man dadurch erreicht, dass man sie entweder frei auf enggezogene Querlatten auflegt, oder einzeln an passend angebrachten Hacken aufhängt.

Die Kaltwasserschwitze hat den Vortheil, dass man den Verlauf des Processes genau verfolgen kann, und die Felle nicht so sehr Gefahr laufen, durch zu rasch fortschreitende Fäulniss Schaden zu leiden. Ein weiterer Vorzug besteht darin, dass bei demselben weniger Substanzverluste als bei irgend einem anderen Verfahren stattfinden, endlich ist auch die fast vollständige Geruchlosigkeit bei dieser Schwitzmethode als eine Wohlthat zu betrachten. Dagegen ist zur Vollendung dieses Processes eine ziemlich lange Zeit nöthig.

Das Schwitzen mit künstlicher Wärme wird entweder mit Rauch oder Dampf ausgeführt. Bei dem älteren und jetzt schon der Feuergefahr wegen fast gar nicht angewandten *Rauchverfahren* wurde in einer Kammer, worin die Häute auf Stangen aufgehängt waren, ein Feuer von getrockneter Lohe angemacht, welche man hierauf mit trockner Lohe bedeckte und langsam ohne Feuer glimmen liess. Es wurde so zu gleicher

1) In seinem „Handbuch der Weissgerberei“, 41.

Zeit Wärme und Dampf erzeugt, welche das Schwitzen der Häute herbeiführten.

Die *Dampfschwitze* hat DELLUT im Jahre 1858 vorgeschlagen. Die gewässerten und gestreckten Häute kommen in eine luftdicht schliessende Kammer, in welche Wasserdampf eingeleitet wird, so dass die Temperatur konstant auf 20—25° erhalten bleibt. Die Temperatur muss genau geregelt werden, da bei einer höheren Wärme die Hautsubstanz verleimen könnte. Das Schwitzen ist in etwa 24 Stunden beendet. Dieses Schwitzverfahren ist zumeist in England und auf unserem Festlande üblich.

Eine bestimmte Zeitgrenze lässt sich für den Schwitzprocess überhaupt nicht angeben. Man richtet sich nach dem aus der Kammer kommenden Geruch und nach der Kenntniss, die man von jeder einzelnen Schwitzkammer hat, denn die Kammern wirken selten ganz gleich. Das Fortschreiten der Schwitze muss sehr sorgfältig beaufsichtigt werden, soll die Glasschichte der Narbe nicht Schaden leiden. Auch muss bei der Lohegerbung dem Schwitzen stets noch eine Schwellung nachfolgen, welche entweder mit frischem Kalk oder verdünnter Säure ausgeführt wird. Beim regelrecht geführten Schwitzen werden nämlich nur die Schleimschichte und die Haarzwiebeln in einen halbflüssigen Zustand versetzt, welcher die Wolle oder das Haar und die Oberhaut abgehen lässt. Dabei wird aber die Lederschichte nicht angegriffen, so dass die Hautfibrillen weder geschwellt noch auseinander geflochten werden, man muss daher die Schaffelle vor der Gerbung noch in einen frischen Aescher bringen. Auch geschwitzte Rindshäute, welche zu Sohlleder verarbeitet werden sollen, erhalten entweder einen schwachen Weissäescher oder werden in schwacher Säure geschwellt.

## b) Das Kälken oder Aeschern.

Das Kälken besteht im Einlegen der Häute in die Kalkmilch, und zwar entweder unter Verwendung von blossem Kalk oder noch mit einem Zusatz von anderen stärkeren Abhaarungsmitteln, welche wir separat besprechen werden. Auch beim Kälken wird die Schleimschichte zersetzt, und so der Zusammenhang der Oberhaut mit der Lederhaut zerstört; aber dieser Process übt noch andere für den Gerber erwünschte Nebenwirkungen aus, er lockert nämlich das Hautgewebe und schwillt es an.

Ueber die beste Ausführungsart des Aescherprocesses gehen in der Praxis die Ansichten sehr auseinander, besonders hinsichtlich der Kalkmenge und der Zeitdauer, welche ein Aescher geführt werden kann, weiter ob die ganze Aeschering in einem oder mehreren Geschirren ausgeführt werden soll, ob man im letzteren Falle mit einem frisch angestellten oder mit einem älteren Aescher beginnen soll u. d. Häufig hört man

vom „Zubessern“ mit Kalk, oder dass man ähnlich wie bei der Gerbstoffaufnahme von einem schwächeren Aescher zu einem stärkeren fortschreiten soll, ohne dass man recht weiss, welchen Aescher man als den stärkeren ansieht. Es wird daher nicht überflüssig sein zu betrachten, welche Bestandtheile ein frischer und ein alter Aescher enthält und worin eigentlich das Aeschern besteht.

Der Kalkstein ist kohlensaurer Kalk, das sog. Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$ , welcher durch die Hitze in Kohlendioxyd, gemeinlich Kohlen-säure  $\text{CO}_2$  genannt, und Aetzkalk zersetzt wird. Das erstere ist ein Gas, welches gewöhnlich in die Luft entweicht, aber nicht selten (z. B. in den Rohzuckerfabriken) aufgefangen wird; der Aetzkalk ist der uns genügend bekannte „Kalk“ oder „gebrannte Kalk“, das Calciumoxyd  $\text{CaO}$ .

**Calciumoxyd**, auch *Kalkerde*, *Kalk*, *Aetzkalk*, *kaustischer Kalk*, *gebrannter Kalk*,  $\text{CaO}$ . Gewöhnlich erhält man den Kalk käuflich in unregelmässigen, mehr oder weniger grossen, ziemlich harten, porösen Stücken von rein weisser oder bei einem Gehalt von Eisen, gelblicher bis röthlicher, oft auch grauer Farbe. Er ist geruchlos, aber von scharfem, brennenden Geschmack und ätzender Wirkung, unschmelzbar und geräth durch die höchsten Hitzegrade in blendendes Weissglühen. Sein spec. Gewicht ist 2·3; 1 cbm wiegt 1000—1200 kg.

Besonders auffallend ist sein Verhalten zum Wasser. Uebergiesst man nämlich frisch gebrannten guten Kalk mit seinem gleichen Gewicht Wasser, so saugt er das Wasser allmählig auf, fängt an zu zischen, erhitzt sich bis zu  $200^\circ$ , wobei die Stücke zerspringen, aufquellen und zuletzt zu einem weissen, trockenen, lockeren Pulver von 2·08 spec. Gewicht zerfallen, welches ein dreimal so grosses Volumen einnimmt, als das Kalkstück vorher besass. Diese Erscheinung nennt man das Löschen des Kalkes; sie beruht darauf, dass der Aetzkalk unter Aufnahme von Wasser in das **Calciumhydroxyd**,  $\text{Ca(OH)}_2$ , oder den sog. *gelöschten Kalk* übergeht. In Wasser ist derselbe schwer löslich, in der Kälte noch leichter als in der Wärme (100 Theile Wasser von  $15^\circ$  lösen 0·15 Theile und bei  $100^\circ$  bloss 0·07 Kalk auf, also weniger als die Hälfte) und zwar zu einer farblosen, wasserhellen, schwach laugenartig schmeckenden Flüssigkeit, dem sog. Kalkwasser. Uebergiesst man den Kalk mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser, so verwandelt er sich in einen steifen Brei, den sog. Kalkbrei, und rührt man noch mehr Wasser dazu, so bildet sich eine milchartige Flüssigkeit, die Kalkmilch.

Der Kalk ist eine starke Base und giebt mit Säuren die *Calciumsalze*, von welchen für die Gerberei besonders der schwefelsaure Kalk, der Gips, wichtig ist. An der Luft geht sowohl der Brennkalk als auch der gelöschte Kalk durch Aufnahme von Kohlensäure in kohlensauren Kalk, das Calciumkarbonat über.

**Calciumcarbonat**,  $\text{CaCO}_3$ , kommt in der Natur ausserordentlich häufig in den mannigfaltigsten Formen (Kalkstein, Kreide, Marmor, Mergel, in reinem Zustande als Kalkspat, Arragonit u. a. m.) vor. Es ist geruch- und geschmacklos, in reinem Wasser nicht völlig unlöslich, bedarf indessen je nach der Temperatur 9—16000 Theile desselben zur Lösung. Sättigt man das Wasser mit Kohlendioxyd, so löst sich bei  $0^\circ$  im Liter 0·7 g und bei  $10^\circ$  0·9 g kohlensauren Kalkes; in der Kälte oder durch den Kohlensäuregehalt der Luft scheidet sich wieder das Calciumcarbonat aus.

Beim Aeschern wird der Kalk abgelöscht und ins Wasser eingerührt, es entsteht also die Kalkmilch, wobei sich aber im Wasser keine grössere Menge Kalk, als etwa 1·5 g im Liter (oder 1·5 kg im Hektoliter) Wasser auflöst. Dabei schwankt etwas die Stärke der hergestellten Kalkwässer, infolge verschiedener Kalksorten, aber nur in geringen Grenzen; es hängt dies vermuthlich damit zusammen, dass ausser dem Kalke noch andere Basen zugegen sind. Es steht dies auch im Einklange mit der alten Ansicht der Gerber, dass ein aus reinem Kalke hergestellter Aescher milder als ein aus minder reinem Kalk erzeugter auf die Haut einwirkt<sup>1)</sup>.

Die geringe Löslichkeit des Kalks im Wasser ist für das Aeschern von sehr grosser Bedeutung; zunächst folgt davon seine überaus milde und fortschreitende Thätigkeit, weiter übt aus diesem Grunde auch ein Uebermass von Kalk keine schädliche Wirkung auf die Hautmasse aus, indem der alte lateinische Satz: „Corpora agunt nisi soluta“, die Körper wirken nur gelöst, noch heute gilt. Beim Aeschern wird nur der von der Haut aufgezehrte, d. i. in Kalkverbindungen überführte Kalk durch Auflösen von frischer, bisher fester und suspendirter (in der Schwebel vorhandener) Kalkmenge ersetzt, so dass sich die Lösung fortwährend von selbst in gleicher Stärke erhält. Würde man z. B. anstatt Kalk das Aetznatron anwenden, so müsste seine schwache Lösung, die allein benützt werden könnte, fortwährend durch chemische Analyse kontrollirt und immer wieder zugebessert werden.

Für einen frischen, den sog. Weissäescher rechnet man durchschnittlich 60 g gelöschten Kalk auf 1 kg grüner Haut, obwohl faktisch bloss 20 bis 30 g, also höchstens die Hälfte, von der Haut aufgezehrt werden. Je nach dem Volumen nimmt man auf 1 cbm Wasser gewöhnlich 6 kg gebrannten und ungelöschten, oder eine äquivalente Menge also etwa 18 kg gelöschten Kalk. Aber diese normale Kalkgabe ist nicht konstant, sondern sie wechselt je nach der fabricirten Ledersorte, der verarbeiteten Hautsorte und auch nach der Aeschermethode und der Zeitdauer des Aescherns ab. Manche Sohllederfabrikanten wenden sogar 100 bis 120 g gelöschten Kalk auf je 1 kg Grüngewicht oder 30 g gebrannten Kalk pro 1 l Wasser (30 kg pro 1 cbm Wasser) an, was aber geradezu eine Kalkverschwendung ist.

In der Praxis geht man am besten so vor, dass man sich in einer Grube einen Vorrath von Kalk für sechs bis acht Monate ablöscht; den Kalk schützt man durch eine Wasserschichte vor Einwirkung der Kohlensäure aus der Luft. Beim Ansetzen eines neuen Aeschers füllt man die Aeschergrube mit der nöthigen Menge Wasser, welche man ein für allemal abmisst. Den gelöschten Kalk misst man in einem etwa 60 l fassenden Kübel, bestimmt die annähernde Menge davon nach der Wassermenge

---

1) PROCTER-PÄSSLER „Leitfaden für gerbereichem. Untersuchungen,“ 30.

und rührt ihn in einem Fasse mit der gleichen Menge Wasser dünnflüssig durch: hierauf lässt man den Sand absitzen, zieht die Kalkmilch in die Aeschergrube ab, rührt gut auf und lässt die vorher gut abgetropften Häute hinein. Dies geschieht derart, dass sie mit der Fleischseite auf die Brühe kommen und davon überall umspült werden. Bei dem frischen Aescher setzt sich in Kürze sämtlicher Kalk auf den Boden ab, aber man soll zwecks des Kalkhebens alte Weich- oder Aescherbrühe nicht zusetzen, dagegen rechnet man die zwei ersten Tage der Aescherzeit nicht mit; nach diesen zwei Tagen hebt sich der Kalk von selbst und der Aescher bekommt eine normale Gestaltung.

Den ersten und zweiten Tag wird ohne Kalkzusatz aufgeschlagen. Bei jedem Aufschlagen werden die Felle eine Stunde abtropfen gelassen, die Aescher gründlich aufgekrückt, und die Häute rasch und mit der Haarseite nach unten eingelassen. Dabei können die Häute aus den älteren in die frischeren Aescher umgezogen werden. Wenn die Narbe nach 10 bis 15 Tagen auch bei ganz leichtem Abstreifen in den stärkeren Partien nicht nur das Haar lässt, sondern auch grund- und schmutzrein ist, so ist das Aeschern beendigt.

Im frischen Aescher ist also neben dem Wasser bloss das Kalkhydrat, ein bedeutend schwächeres Aetzalkali als Kali oder Natron, vorhanden. Die Aetzalkalien haben diese Benennung bekanntlich davon erhalten, dass sie auf organische Stoffe ätzend einwirken, was besonders bei schleimigen, lebendigen Stoffen geschieht, wie sie z. B. in der Schleimschichte und in den Haarwiebeln vorhanden sind. Auf die Lederhaut wirkt das reine Kalkhydrat nur wenig ein und kann daher auch nicht jene schlimmen Folgen haben, wie sie einem starken Aescher zugeschrieben werden. Versetzt man z. B. eine gereinigte Blösse zuerst jeden dritten Tag, später jeden fünften oder achten Tag, stets in einen frisch gestellten Aescher, so kann man sie derart monatelang und ohne jeden Schaden behandeln. Wird sie danach richtig gegerbt, so zeigt sie die schlimmen Eigenschaften einer überäscherten Waare nicht: sie wird weder lose noch spröde sein, keinen groben Schnitt aufweisen oder geringe Festigkeit besitzen.

Würde man aber die Haut bloss in einem frischen Aescher kälken, so wäre sie erst nach einer bedeutend längeren Zeit haarlässig, als wenn sie in einem alten Aescher gelegen wäre. Ein alter Aescher, d. h. ein solcher, in welchem bereits mehrere Häutepartien geäschert wurden, enthält weniger Kalkhydrat: der Kalk wurde darin theilweise an schwache organische Säuren gebunden, theilweise durch die Kohlensäure der Luft in kohlensauren Kalk übergeführt; das Calciumkarbonat wirkt aber seiner geringen Löslichkeit wegen nur als ein äusserst schwaches Alkali, ja fast neutral, und auch der an organische Säuren gebundene Kalk kann nicht mehr ätzend wirken. Ein alter Aescher enthält daher viel weniger Aetzkalk als ein frischer (wenn er nicht mit frischem Kalk an-

geschärft wird), und wirkt dennoch stärker auf die Haut ein. Der Grund hiervon liegt darin, dass in einem solchen Aescher grosse Mengen von lebendigen Bakterien und verflüssigenden Fermenten oder Enzymen vorhanden sind, welche auf die Hautsubstanz energisch einwirken. Dr. von SCHROEDER und seine Mitarbeiter Dr. HAENLEIN und SCHMITZ-DUMONT meinen zwar durch ihre Versuche bewiesen zu haben, „dass die Vorbereitung der Haut zum Enthaaren durch den Aescherprocess von Bakterien überhaupt unabhängig und nur eine Wirkung der alkalischen Reaktion des Kalkes ist“;<sup>1)</sup> jedoch könnten die von ihnen ausgeführten Versuche höchstens beweisen, dass auch mit bakterienfreier Kalkmilch die Schleimschichte zerstört und die Häute enthaart werden können. In der Praxis wird aber mit einem sterilen Aescher nie gearbeitet und darf man hier die Aescherwirkung nicht bloss dem Kalk allein, sondern auch der Wirksamkeit der verschiedenen Spaltpilze und deren Enzymprodukten zuschreiben, ohne welche die ziemlich schwach alkalische Kalklösung auf die Schleimschichte nur schwach lösend einwirkt. Gesunde, sterilisirte Häute in sterilisirten Kalk eingelegt, erfordern eine ziemlich lange Zeit, bevor sie das Haar lassen; wenn man aber die Häute vorher anfaulen lässt oder sie in einen alten Aescher einbringt, selbst nur auf kurze Zeit, oder wenn dem frischen Aescher ein wenig alte Kalkbrühe zugesetzt wird, wenn also — mit anderen Worten — die Häute direkt oder indirekt mit Fäulnissorganismen inficirt werden, so verläuft das Aeschern in normaler Weise. Die Bakteriologie lehrt uns, dass auch ohne eigenwillige Infektion die Kalkmilch nur so lange desinficirt bleibt, als genügend Calciumhydrat vorhanden ist; wird diese Verbindung durch die Kohlensäure der Luft (die ziemlich schnell aufgenommen wird) in kohlensauren Kalk verwandelt, so ist das Mittel kein Desinfektionsmittel mehr, sondern umgekehrt ein Begünstigungsmittel für die Bakterienvegetation. Sogar eine schwach alkalische Reaktion des Nährbodens begünstigt das Bakterienwachsthum.<sup>2)</sup> Umsomehr muss dies bei der schwachen Kalkmilch der Aescherbrühe der Fall sein, in welcher ausserdem die Häute die nöthige Stickstoffnahrung im Ueberfluss gewähren.

Diese kombinierte Thätigkeit der Fäulnissorganismen und des Kalks wirkt nach H. R. PROCTER in der Weise ein, dass sie zunächst die Schleimschichte zersetzen und sie zuerst in eine lösliche Form, welche mit Peptonen oder ähnlichen Verbindungen identisch ist, und dann fortschreitend in einfachere Produkte überführen, bis man weiter bei Aminen und Amidosäuren, zuletzt bei Ammoniak, Kohlensäure und Wasser anlangt. Durch das sich bei der Zersetzung der Hautsubstanz entbindende Ammoniak werden aber die Schleimschichte und die Haarzwiebeln viel stärker ange-

<sup>1)</sup> Dr. J. von SCHRÖDER'S „Gerberei-Chemie“, 665.

<sup>2)</sup> Dr. F. HUEPPE: „Naturw. Einführung in die Bakteriologie,“ 46.

griffen, als dies in einem frischen Aescher mit bedeutend mehr Aetzkalk möglich wäre. Beim Schwitzen dringen (S. 102) die Spaltpilze von der Haarseite ein und zersetzen die noch lebendigen Zellen der Schleimschichte, welche eine feine, noch nicht verhörnte Zellenmembran besitzen. Auch derjenige Theil des Haares, welcher in der Lederhaut haftet, nämlich des Haarwärtchens und die Haarzwiebel, besteht aus lebendigen, mit feiner Zellhaut versehenen Zellen, welche gegen die Einwirkung von Spaltpilzen und Alkalien nur wenig widerstandsfähig sind. Der Kalk aus der Aescherbrühe dringt dagegen nicht von der Haarseite, sondern von der Fleischseite in die Haut ein, indem ihm die feinporigen Oeffnungen der Schweiss- und Talgdrüsen zum Durchgang nicht genügen. Während des Durchdringens der Kalkpartikelchen verbinden sich diese mit der löslichen Zwischenzellensubstanz und führen sie aus der Hautsubstanz fort. Der Kalk, sobald er bis zu den Haarzwiebeln eindringt, zerstört dieselben, so da-s beim Abhaaren die von den Zwiebeln befreiten Haare durch die Oeffnungen in der Lederschicht leicht entfernt werden können. Durch das Schwitzen dagegen werden die Haarzwiebeln nur weich gemacht, nicht völlig zersetzt, und aus diesem Grunde ist beim Abhaaren eine grössere Kraft nöthig. Bei dem Haare von geschwitzten Häuten kann man die Zwiebeln noch deutlich mit freiem Auge unterscheiden, bei einer gekälkten Haut ist die Zwiebel völlig zersetzt und daher verschwunden; das Haar ist auch feiner und weicher als von geschwitzter Haut.

Im ganzen sind aber die Faktoren, welche in den alten und frischen Aescherbrühen auf die Hautsubstanz einwirken, noch wenig bekannt, und so müssen wir uns bei der wissenschaftlichen Untersuchung derselben mit der Bestimmung des gelösten und festen Aetzkalkes, des Ammoniaks, der gelösten Hautsubstanz, eventuell noch der Kohlensäure und der etwa noch vorhandenen Sulfiden begnügen. Von grosser Wichtigkeit ist die bakteriologische Untersuchung der Aescherbrühen, wobei besonders die verflüssigenden Bakterien zu berücksichtigen sind.

Wenn wir eine Haut in einen frischen Aescher einlegen, so schwillt sie an. Diese Kalkschwellung, *Aescherschwellung* genannt, besteht darin, dass der Kalk die einzelnen Hautfibrillen umhüllt, sich mit denselben chemisch und physikalisch verbindet und so dem Wasser den Zutritt zwischen dieselben erleichtert. In einem alten Aescher schwillt dagegen die Haut nicht an, weil die hier sich entwickelnden Enzyme eine der Schwellung gerade entgegengesetzte Wirkung, ähnlich wie die Kothbeize ausüben und weil das Ammoniak viel weniger schwellt als der Kalk. Aber die alten Aescher lockern das Fasergewebe der Haut auf; dabei wird nicht nur die gelöste Zwischenzellensubstanz aus der Haut weggeführt, sondern es werden auch die Hautfasern in die einzelnen primären Hautfibrillen aufgelöst, wodurch der Zusammenhang der Lederschichte gelockert und dem weiteren Angriffe auf die Leder Masse Eingang

verschafft wird. Bei einer längeren Einwirkung der alten Aescherbrühe könnte also auch die Lederschichte Schaden leiden: zuerst wird die hyaline Schichte der Narbe zerstört, darauf wird aber die Fasersubstanz selbst nachhaltig in lösliche Form überführt, so dass ein Substanzverlust eintritt.

Die Aescherschwulst steht mit dieser Entführung der Zwischenzellensubstanz und dem Auflockern und Flüssigmachen des Fibrillengewebes vielleicht in gar keinem oder nur in einem losen Zusammenhange, denn die Haut wird gerade in einem alten Aescher mehr aufgelockert, während sie darin gar nicht anschwillt, sondern gerade entgegengesetzt verfällt. Zum schnellen Enthaaren sind also die alten Aescher besser geeignet, dagegen schwillt die Haut in einem frischen Aescher viel mehr an, und zwar in desto höherem Grade, je weniger Zersetzungsprodukte derselbe enthält. Weil aber diese Produkte nicht nur die Schleimschichte sondern auch die Lederhaut angreifen, muss man bei Verwendung eines alten Aeschers sehr achtsam vorgehen und ihn sogleich aussetzen, wenn er gefährlich zu sein beginnt.

Für die verschiedenen Häutesorten kann auch das Aeschern mehr oder weniger weit geführt werden. Bei der Lohgerbung wird für Sohlleder die Hautmasse soviel als nur möglich geschont, und aus diesem Grunde werden die Häute möglichst wenig und in frischeren Aeschern gekälkt; für das Oberleder wünscht man dagegen im allgemeinen von der Zwischenzellensubstanz etwas mehr zu entfernen, und wird aus diesem Grunde stärker und mit älteren Aescherbrühen geäschert. Für die Mineral- und Fettgerbung darf nur wenig von der Hautsubstanz verloren gehen, weil diese Garstoffe nur in geringen Mengen in die Häute eintreten; für Glacéleder wird dagegen etwas stärker, doch mit Rücksicht auf das zarte Material viel weniger als bei dem bedeutend festeren lohgaren Oberleder, geäschert, damit mehr „Schmutz“ (von welchem wir später beim Beizen sprechen werden) weggeht.

Wird die Haut in einem älteren Aescher zu lange belassen, so wird sie überäschert; dadurch leidet zunächst die Narbe, indem die hyaline Schichte zerstört wird, weiter wird die Lederhaut mehr als nöthig gelockert und geht ein Theil der Hautmasse verloren. Diese Folgen sind für die Ledererzeugung sehr schädlich und müssen möglichst vermieden werden. Eine überäscherte Haut giebt ein loses und sprödes Leder, welches einen grobfaserigen Schnitt aufweist und dabei zu weich, lose und schwammig ist. Diese schädliche Wirkung des alten Aeschers kann man durch Zusatz von frischem Kalk etwas mildern, weil dadurch die Fäulnisfermente theilweise zerstört werden, aber es giebt keinen Grund, warum man einen zu alten Aescher nicht aussetzen sollte.

Umgekehrt kann auch ein ungenügendes Aeschern üble Folgen nach sich ziehen, wenn entweder das Aeschern zu kurze Zeit gedauert hat



oder die Kalkgabe zu gering war. Es bleiben dann viel Unterhaare auf der Haut sitzen, die sich nur schwierig entfernen lassen und die Narbe verunzieren; ausserdem erhält man bei der Lohgerbung kein volles und körniges, sondern ein flaches und schwer züliges Leder, welches als Oberleder an Werth stark einbüsst.

Am besten führt man das Kälken in dreierlei Aeschern aus. Die Häute kommen zunächst in einen alten Aescher, welcher die Schleimschichte und die Haarzwiebeln auflöst; von hierher gelangen sie in einen frischen Aescher, wo zwar die Zersetzung der Schleimschichte noch fortschreitet, aber die Gegenwart von grösserer Kalkmenge ihre Wirkung mehr auf das Haar als auf die Hautmasse äussert. Zuletzt kommen die Häute in einen frisch angestellten Aescher, in welchem die Haut anschwillt. Aus diesem dritten Aescher sollen sich die Häute leicht enthaaren lassen; man soll sich nie darauf verlassen, dass dies noch der etwa angewendete Nachäescher vollbringen wird. Gerade nach diesem Haaräescher haften häufig die Unterhaare so fest, dass sie gar nicht beseitigt werden können. Auch soll nach dem Aeschern die Narbe stets rein und frei von Haaren sein, weil die Schönheit der Narbe von einem vollkommenen Enthaaren abhängt.

Bei der Anwendung von dreierlei Aeschern, wendet man gewöhnlich jeden Aescher wieder dreimal, also für drei Partien Häute an, nach der dritten Verwendung wird der alte Aescher ausgeleert, der frisch angestellte wird zum zweiten, der zweite zum dritten Aescher. Ein solcher Aeschergang hat den Vorzug, dass in dem alten Aescher das Haar und die Schleimschichte leicht aufgelöst werden, und die Haut langsam anschwillt, so dass beide Vorgänge regelmässig fortschreiten. Es ist wohl selbstverständlich, dass man stets von den älteren zu den frischeren Aeschern übergeht, niemals umgekehrt.

Ein solcher schematischer Aeschergang ist selbstverständlich nicht für einen bedachtsamen Gerber bestimmt, der selber erwägen kann, was die vorliegenden Umstände erfordern. Die Dauer der einzelnen Aescher hängt ja nicht von Zahlen, sondern von einer Reihe verschiedener und stets abwechselnder Faktoren ab.

So zunächst von dem Häutematerial selbst, und zwar nicht nur von der Thiergattung, sondern auch davon, ob grüne oder getrocknete Häute verarbeitet werden. Man ist häufig der Meinung, dass man eine getrocknete Haut durch die Weiche in denselben Zustand überführen kann, in welchem sie vor dem Trocknen gewesen ist oder in welchem sich die grüngesalzene und gewässerte Haut befindet. Aber das ist nicht der Fall. Die getrocknete Haut, auch wenn sie richtig gewässert ist, widersteht dem Aeschern viel stärker, als die grüne oder grüngesalzene Haut; aus dieser wird in dem Aescher bedeutend mehr Hautmasse aufgelöst als aus der getrockneten Haut, und es gehen daher in den Aescher grössere Mengen

der Zersetzungsprodukte über, welche wieder auf die Hautmasse energischer einwirken.

Neben der Natur des Häutematerials übt auch dessen Menge auf die Haltbarkeit der Aescher ihre Wirkung aus, da je mehr Häute in den Aescher kommen, desto reicher er an Zersetzungsprodukten wird und daher auch häufiger ausgewechselt werden muss.

Die Dauer des Aeschers wird zuletzt auch von der Wärme beeinflusst. Die Löslichkeit des Kalks vermindert sich zwar mit ansteigender Wärme, dagegen entwickeln sich die Fäulnisorganismen viel schneller und stärker, so dass das Auflösungsvermögen der Aescherbrühe gesteigert wird. Ein warmer Aescher enthaart daher schneller, als ein kalter; aber ein zu warmer Aescher würde die Haut nur wenig schwellen, dagegen bedeutend mehr angreifen, so dass ein loses und leichtes Leder resultieren würde. Bei sehr niedrigen Temperaturen wird dagegen die Wirksamkeit der Aescher fast ganz unterbrochen, und man muss daher in dem Aescherraume eine mittlere, ziemlich gleichmässige Temperatur zu erhalten trachten.

Das Aeschern wird in den sogenannten Aeschergruben oder Aescherkästen ausgeführt, die man jetzt regelmässig in den Boden einlässt und in gewölbten Räumlichkeiten unterbringt, welche im Winter geheizt werden können, so dass man das ganze Jahr hindurch eine gleichmässige Temperatur aufrecht erhalten kann; man ist so leicht im Stande den Einfluss der Temperatur bei der eingeführten Manipulation kennen zu lernen. Am besten ist die Temperatur von 15<sup>0</sup> geeignet; über 17<sup>0</sup> sind zwar die Aescher wirksamer, aber sie verderben schneller, so dass sie häufiger neu angestellt werden müssen.

Die Aeschergruben sollen so geräumig sein, dass darin die Felle gleichsam schwimmen und nicht fest aufeinander gestossen zu werden brauchen. Man macht daher die Aescher etwa 180 cm lang, 160 cm breit und ebenso tief; man lässt sie in den Boden ein, wobei der Rand etwa 30 cm über das Terrain reichen soll. Ausser den nöthigen Haaräschern errichtet man 1—2 Reserveäschers und 2—3 Schwelläschers von der halben Grösse, welche über den Boden zu stehen kommen und auch aus grösseren Fässern bestehen können.

Als normale Aescherdauer sind etwa 10 Tage zu betrachten, welche man auf 16 Tage verlängern oder auf 6 Tage abkürzen kann; ausnahmsweise kann die Dauer des Kälkens auch bloss 5—7 Tage betragen. Besonders durch mechanische Vorrichtungen und vermittelt verschiedener Anschärfungsmittel oder auch durch besondere Verfahren kann diese Zeitdauer recht bedeutend abgekürzt werden.

Von den mechanischen Hilfsmitteln ist das *Aufschlagen der Häute* in erster Reihe anzuführen. Wir haben davon bereits früher (S. 109) gesprochen und wollen hier nur anführen, dass, je häufiger man die Häute aufschlägt und je mehr frischer Kalk damit in Berührung kommt, desto

schneller das Aeschern beendet wird und desto weniger Kalk zum Aeschern nöthig ist. An den Aescherkästen kann man eine ähnliche Vorrichtung anbringen, wie wir sie für die Weichkästen (S. 94) empfohlen haben; aber auch dann erfordert das Aufschlagen nicht geringe Mühe und viel Zeit, so dass es besser ist, dort wo Kraftbetrieb disponibel ist, mechanisch bewegte Aescher einzuführen.

Früher wandte man die sog. *Drehkälke* an<sup>1)</sup>, worin die auf einem Drehstocke aufgehängten Häute in der Aescherbrühe herumgedreht wurden. Aber diese Drehkälke haben sich nicht bewährt, indem sie viel zu complicirt waren und sie wurden daher durch verschieden konstruirte *Rühräscher* ersetzt, welche auf zweierlei Princip basiren: entweder werden die Häute selbst bewegt, oder es wird durch irgend eine Rührvorrichtung der Aescherkalk durchgerührt. Bei der ersteren Konstruktion muss eine ziemlich grosse Kraft angewendet werden, während bei der zweiten nur sehr wenig davon erforderlich ist; schon aus diesem Grunde ist die zweite Vorrichtung mehr zu empfehlen.

Von dieser zweiten Ausführung werden zumeist die Rühräscher von H. R. DIEHL in Frankfurt a. M., von der Pfälzischen Gerbereimaschinenfabrik J. SCHMIDT & Co. in Kaiserslautern<sup>2)</sup> und diejenigen von TH. ED. FOUCAR in Pirmasens gebaut.

Sämmtliche diese Rühräscher beschleunigen das Aeschern recht bedeutend und leisten die Arbeit unter Anwendung von stark verdünnter Kalkmilch in 3 Tagen, in Kalkmilch mit 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Schwefelnatrium oder Kalcin, selbst bei den stärksten Rohhäuten in 12—24 Stunden ab. In dieser ziemlich kurzen Zeit ist eine schädliche Wirkung des Aeschermittels auf die Haut ausgeschlossen; durch die Bewegung wird der Kalk fein vertheilt und daher auch vollkommen erschöpft, so dass auch an Kalk und Zuschärfungsmitteln gespart wird. Selbstverständlich fällt auch das Aufschlagen weg, woraus wieder eine Ersparniss an Platz, Material und Arbeitslohn resultirt. Die Aescherbrühe wird bei der gewöhnlichen Temperatur bei 15—20<sup>0</sup> gehalten. Bei Verwendung von Rühräschern muss die Qualität des geäscherten Leders eine bessere sein, nicht nur weil die Aeschierung in bedeutend kürzerer Zeit vollendet ist, sondern weil auch die Weichtheile mehr geschont werden und so fester und griffiger bleiben. Eine solche Anlage stellt sich auch wesentlich billiger als die früheren Drehkälke, benöthigt weniger Kraft und ist überall leicht anzubringen.

Bei der amerikanischen „Buffalo“-Methode, welche ihren Namen nach der Stadt, wo sie zuerst angewandt wurde, erhalten hat, wird die Aescherdauer auf das Minimum reducirt. Man führt sie mit

1) S. Käs: „Lehrbuch der Lohgerberei“, 70 und 305.

2) Beiderlei Rühräscher sind in Ing. J. JETMAR's „Handbuch der Chromgerbung“, 298 u. f. beschrieben.

verschiedenen Modifikationen, am besten vielleicht in folgender Weise aus: Die Häute werden 6 Uhr früh in einen alten Aescher eingelassen und darin entweder bloss eingehängt oder herumbewegt, was zumeist mit Haspeln geschieht. Um 10 Uhr werden die Häute aufgeschlagen und der Aescher mit frischem Kalk zugebessert; man nimmt 2 Scheffel Kalk auf 90 Hälften. Die Häute werden dann wieder in den Aescher eingelassen und bleiben darin entweder ruhig hängen oder werden durch irgend eine Vorrichtung bewegt. Manchmal werden die Aescher auch noch durch Dampf auf  $25^{\circ}$  angewärmt. Abends nimmt man die Häute von den Aeschern heraus, wo sie selbstverständlich noch nicht haarlässig sind, und bringt sie in lauwarmes Wasser von etwa  $43^{\circ}$  ein, welcher Wärmegrad aufrecht gehalten wird; die Häute verbleiben in diesem lauen Wasser im Sommer 12—24, im Winter bis 48 Stunden, worauf sie sich leicht enthaaren lassen.

Die Erklärung, wie so die Häute nach einem 12stündigen Aeschern durch Einlegen in lauwarmes Wasser haarlässig werden, ist nicht gerade schwierig. Durch das Aeschern in einem kalkhaltigen und dabei manchmal noch angewärmten Aescher, wurde zwar die Schleimschicht gelockert und stark angegriffen, aber noch nicht völlig zerstört, dies geschieht erst in dem lauwarmen Wasser. Die Häute verfallen darin und werden matt, in welchem Zustande sie sich viel leichter enthaaren lassen, als wenn sie sich in der Aescherschwulst befinden; durch diese werden nämlich die Haaröffnungen verengt, wodurch das Herausziehen der Haare erschwert wird. Wir können ja häufig bemerken, dass die Häute, welche aus dem Aescher das Haar gut lassen, diese Eigenschaft beträchtlich verlieren, wenn sie vor dem Enthaaren in kaltes Wasser gebracht werden; die Häute erstarren scheinbar in der Schwulst und nehmen viel Wasser an, dadurch werden aber sämtliche Oeffnungen verengt, auch diejenigen, durch welche die Haare hervorragen <sup>1)</sup>.

Bei regelrechtem Aeschern wird ausser dem Enthaaren auch die Aescherschwulst erreicht; doch hält sie nicht lange an, schon in den ersten Lohfarben beginnen die Blössen zu verfallen und man kann häufig dieses Verfallen gar nicht aufhalten. Das Aeschern soll also die Häute nicht nur zum Enthaaren vorbereiten, sondern auch die Hautsubstanz etwas heben. Aber die Aescherschwulst ist eigentlich nicht unbedingt nöthig, besitzen ja die Lohfarben organische Säuren, welche das Anschwellen der Blössen selber besorgen können; wir legen auch bei dem Sohl- und Pfundleder die Häute bereits matt und verfallen in die Lohfarben ein, in denen sie erst wieder anschwellen müssen. Die geäscherten Häute schwellen auch in den Schwellfarben thatsächlich nicht so gut an wie geschwitzte Blössen, weil sie stets noch etwas Kalk enthalten, welche die Säuren der

<sup>1)</sup> „Der Gerber“, 1881, 159, 87.

Lohfarben theilweise neutralisiren und so ihre Wirkung abschwächen; ausserdem ist den geäscherten Häuten mehr von der Zwischenzellensubstanz entzogen worden, welche doch in den Schwellfarben den ersten Anlass zum Schwellen giebt. Diese Zwischenzellensubstanz wird beim Schwitzen (und bei der amerikanischen Buffalomethode) völlig erhalten und aus diesem Grunde können wir bei derart enthaarten Häuten mit dem Schwellen in saueren Lohfarben auskommen. Sollten wir dagegen die regelmässig oder sogar stark geäscherten Blößen ähnlich wie das Pfundleder anschwellen lassen, so würde ein sprödes, brüchiges, unschön gefärbtes Leder von dunklem und grobem Schmitte resultiren; jedoch kommen diese Fehler, wenn etwas schwächer geäschert wird, nicht vor.

Wenn man nach den neueren Verfahren mit Gerbextrakten arbeiten und dennoch ebenso gute Sohlleder wie bei den älteren Gerbverfahren erhalten will, so muss womöglich schwach geäschert werden; noch besser ersetzt man das Aeschern durch die Schwitze. In England wird zwar ziemlich stark geäschert, damit die Häute möglichst viel anschwellen, wodurch das Hautgewebe gelockert wird und so den Gerbstoff sehr schnell aufnimmt; der Verlust an Hautsubstanz wird hier durch den Gerbstoff (und auch durch andere Stoffe) ersetzt, welcher die Zwischenzellenräume auffüllt, so dass weder die Dichte, noch das Gesamtgewicht des Leders eine Verminderung erfährt. Aber dort wird mit saueren Lohfarben überhaupt nicht gearbeitet, so dass man ein hartes und brüchiges Produkt nicht zu befürchten braucht. Diesem Nachtheil wird gerade durch ein gewisses „Verkleben“ des gelockerten Hautgewebes mit Gerbstoff und Appreturmitteln vorgebeugt, so dass scheinbar ein volles, festes Leder von gutem Gewicht und Kern resultirt — aber nur im Trockenem, in der Feuchte offenbaren sich die schlechten Eigenschaften des Produktes nur zu bald. Es wird so schnell und billig erzeugt und auch der Zwischenhändler völlig befriedigt; ob auch unsere Konsumenten zufrieden wären, ist eine andere Frage.

Wenn die Häute aus den Aeschern herausgenommen werden, um sie zum Enthaaren bereit zu haben, ist es gar nicht gleichgiltig, in welcher Weise sie aufbewahrt werden. Lässt man sie in frisches Wasser, besonders in kaltes und hartes Wasser ein, so ziehen sie sich zusammen und werden grob und zähe. In ein Wasser mit etwas frischem Kalk eingelassen, schwellen die Häute noch weiter an, werden prall, bekommen eine grobe und rauhe Narbe, die Haarporen ziehen sich zusammen oder schliessen sich gänzlich, so dass besonders die Unterhaare nur schwierig weggehen. Frischer Kalk ertheilt bekanntlich der Narbe und auch den Hautfibrillen eine rauhe Oberfläche; aus diesem Grunde äschern wir nicht gerne in einem frisch angestellten Aescher, denn aus einem solchen gehen die Häute niemals schlank und milde wie aus einem alten Aescher her-

vor. Es ist auch gut bekannt, dass diese Schlankheit und Milde mit jeder Partie Häute anwächst, die in dem betreffenden Aescher gekälkt wurde; und aus diesem Grunde möchte wohl Mancher die Aescher noch viel länger arbeiten lassen, wenn dem nicht andere gewichtige Nachfolgen hinderlich wären, welche das Frischanstellen eines bereits vier- bis fünfmal angewandten Aeschers nöthig machen.

Am besten lässt man geäscherte Häute in die sog. *Glättbrühe* ein, oder wenigstens in ein Wasser, dem etwas Glättbrühe zugesetzt wurde. Die beste Glättbrühe ist dasjenige Wasser, in welchem die geäscherten und beschnittenen Häute wenigstens einen Tag, besser noch länger gelegen waren. Dieses Wasser hat den Häuten Kalk und stickstoffhaltige Stoffe, besonders die lösliche Zwischenzellensubstanz, entnommen und so eigenthümliche bisher nicht genau bekannte Eigenschaften angenommen; jedenfalls spielen hier die Spaltpilze eine gewichtige Rolle. Der Kalk hat sich beim Aeschern mit den peptonisirten Eiweissstoffen verbunden, welche Verbindung aber mit einer Kalkverbindung des Leims in keiner Hinsicht gleichartig ist; es wurde nämlich durch Versuche festgestellt, dass man durch Versetzen eines Leimwassers mit frischem Kalk keine gute Glättbrühe erhält. Eine solche soll die Haut dünn, glatt und schlank machen, der Narbe Glanz, Milde und Glattheit ertheilen und ausserdem die Poren nicht verschliessen, damit auch die Unterhaare gut weggehen.

Die beste Glättbrühe ist eine solche, die wenig Kalk aber viel plasmatische Stoffe aufgenommen hat, und eine solche ist gerade das Wasser, in welchem die beschnittenen Häute gewässert wurden. Auch die Aescher sollen zwar die Häute schlank und glatt, die Narbe fein und mild, keinesfalls grob, zähe und prall machen, wie dies nur zu häufig der Fall ist; aber warum wir die Häute nicht in den Aeschern bis zu den mechanischen Arbeiten belassen können, haben wir bereits früher ausführlich und hoffentlich auch klar erläutert.

### c) Andere Enthaarungs- und Anschärfungsmittel.

Der Kalk kann als ein Universal-Aescherungsmittel angesehen werden; früher kannte man weder ein anderes Aeschermaterial, noch andere Zusatz- oder Hilfsmittel und noch viel weniger ein Ersatzmittel, wodurch der Kalk entbehrlich wäre. Der Weisskalkäscher diente damals zu sämmtlichen Ledersorten und noch heute werden mancherorts gewisse Ledersorten nur in reinem Weisskalkäscher geäschert. Einen solchen kann man mit Vortheil bei denjenigen Ledersorten anwenden, bei welchen es weniger auf eine zarte, glatte, zähe und glanzvolle Narbe, als vielmehr auf einen recht vollen Griff und gehobene Lederhaftigkeit ankommt. Zu diesen Ledersorten gehören verschiedene lohgare Leder, z. B. Rindshäute und Kalbs-

felle zu Oberleder, mit Ausnahme der schwarzen Narbenkalbfelle, ferner die weissgaren Schaffelle zu Futterzwecken und endlich fast sämtliche Häute und Felle zu Sämischleder. Manchmal wird auch Kalbkid und Chevreauleder mit reinem Kalk geäschert und man kann dabei bei richtiger Führung auch wirklich gute Resultate erhalten. Es giebt aber eine Anzahl von Hilfsmitteln, welche die Wirksamkeit des Weissäschers in verschiedener Richtung abändern, unterstützen, verbessern oder ihn gänzlich ersetzen und so beim Aeschern der verschiedenen Häute grosse Bedeutung erreicht haben. Diese wollen wir im Nachfolgenden ausführlicher besprechen.

### 1. Das Schwefelarsen.

Schwefelarsen wird schon lange Zeit im Orient zum Rasiren verwendet; in der Lederfabrikation wurde es zuerst in der Weiss- und Glagledergerberei dann bei sumachgaren Schaffellen angewandt, in den achtziger Jahren des 19. Jahrhunderts ging es auch in die eigentliche Lohgerberei herüber und wird besonders bei getrockneten Häuten, zumeist für Oberleder aber auch für Sohlleder, benützt, doch ist es zu allen Lederarten verwendbar. Die Chemie kennt drei Schwefelarsenverbindungen, von welchen in der Gerberei der *rothe Arsenik* (Realgar) und der *gelbe Arsenik* (Auripigment) verwendet werden. Beiderlei Stoffe sind Verbindungen von Schwefel und Arsen, die sich mit Kalk zu Schwefelcalcium umsetzen, welches ähnlich wie das Schwefelnatrium die aus Keratin aufgebauten Hornstoffe zersetzt. Die Verwendung dieser äusserst giftigen Stoffe ist stets mit nicht geringer Gefahr verbunden, obwohl Vergiftungsfälle nur selten vorkommen; die Verwendung des „Giftes“ wird aus diesem Grunde von den Sanitätsbehörden beanstandet, obwohl es gegen den anderen Enthaarungsmitteln wirklich mancherlei Vortheile bietet.

**Arsendisulfid** (volksthümlich rother Arsenik genannt),  $As_2S_2$ , kommt in der Natur unter der Benennung *Realgar* in rubinrothen, monoklinen Prismen besonders in Siebenbürgen vor; künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel oder des Arsenopyrits mit dem Eisenpyrit als Arsenrubin oder Rothglas, eine glasige, dunkelrothe, durchsichtige Masse. 100 kg Realgar kosten in Trommeln incl. Ueberfass in Stücken 72, gemahlen 75 M.

**Arsentrisulfid**,  $As_2S_3$ , kommt natürlich in gelben, rhombischen Säulen als *Auripigment* (volksthümlich Operment oder Orpin) besonders in Centralasien vor. Man stellt es auch künstlich auf trockenem Wege oder in wässriger Lösung dar, indem man entweder die Arsensäure mit Schwefel in äquivalenten Mengen zusammenschmilzt oder in wässrige, angesäuerte Arsenlösungen Schwefelwasserstoff einleitet; grosse Mengen werden auch bei Reinigung arsenhaltiger Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff gewonnen (Freiberg in Sachsen). Das Trisulfid schmilzt in der Hitze zu einer rothgelben Flüssigkeit, welche zu einer citronengelben, leicht spaltbaren Masse erstarrt. Das durch Zusammenschmelzen hergestellte Trisulfid erhält häufig freie Arsensäure und ist dann sehr giftig. 100 kg Auripigment kosten in Trommeln mit Ueberfass in Stücken 60, gemahlen 68 M.

Das Auripigment wird im Orient zum Rasiren verwendet, indem man es fein gepulvert mit gelöchtem Kalk und Wasser zu einem Brei anrührt; der Brei

erweicht, auf die behaarte Haut aufgetragen, das Haar nach einigen Minuten derart, dass es mit einem Holz abgeschabt werden kann. Dieser Brei wird dort *Rusma* genannt und ist nichts anderes als unser Anschwödebrei, zu welchem das Auripigment auch wirklich recht häufig verwendet wird. Hiervon wurde wohl die Anwendung des *Rusma* in die Lederfabrikation übertragen. Möglicherweise wurde dieses Verfahren von den Mauren nach Spanien gebracht, welchen das Mittelalter manche Verbesserung in Künsten und Gewerben verdankt.

Die Arsensulfide zersetzen die Haut nicht; erst durch Vermischen mit Kalk erlangen sie diese Fähigkeit und zwar durch Bildung von Schwefelcalcium:



Das gebildete Schwefelcalcium wirkt allein abhaarend, dessen Bildung ist gerade in dem Schwefelgehalte der Arsensulfide begründet, darum übt das Auripigment eine um die Hälfte grössere Wirkung als das Realgar aus und sollte daher auch beim gleichen Preise stets vorgezogen werden.

Das Schwefelarsen oder „Gift“ wird in der Weise verwendet, dass man in einer Tonne eine abgewogene Menge Aetzkalk, z. B. 45 kg, mit 5 kg fein gemahlenem Gift bestreut und mit 50 l Wasser ablöscht, wobei tüchtig durchgerührt wird. Man erhält so etwa 90 l steifen Giftkalkes, welchen man den Aeschern je nach Bedarf zusetzt. Diese Giftlösche verdirbt nicht und kann in beliebiger Menge vorrätzig gehalten werden. Häufig wird noch etwas (ca.  $\frac{1}{2}$  kg auf die angegebenen Mengen) Soda oder Pottasche zugesetzt; aber dieser Zusatz ist nicht nöthig.

Jedoch kann man das Gift auch mit gelöschtem Kalk ablöschen, da ungelöschter nicht jederzeit zur Verfügung steht, jedoch muss dann die Lösche viel länger umgerührt werden. Man nimmt dann auf je etwa 60 l steifen gelöschten Kalk 1 kg Gift. Beim Vermischen verdünnt man zunächst etwa 5 l Kalk mit der gleichen Menge heissen Wassers, setzt das Gift zu und rührt mindestens eine halbe Stunde recht tüchtig, und zwar so lange, bis die anfangs bräunliche Färbung der Masse in eine schwarzgrauliche übergeht. Darauf giebt man in die Aufbewahrungstonne die entsprechende abgemessene Menge Kalk, verdünnt mit einem genau bemessenen Quantum heissen Wassers, setzt die vorbereitete Giftlösung dazu und verrührt noch tüchtig die ganze Masse. Da man so den Gehalt der Lösche an Kalk genau kennt, ist es auch möglich, den Giftzusatz ganz genau zu regeln.

In dem Giftäscher werden die Häute viel schneller haarlässig und auch die Grundhaare leicht und gründlich gelöst, was besonders bei getrockneten Kipsen einen bedeutenden Vortheil bietet, aber damit ist die günstige Wirkung des Giftzusatzes beim Aeschern nicht erschöpft. Ein mit Gift angescharfter Aescher schwellt die Häute und Felle zwar nicht an, erhält aber die gesunde Beschaffenheit und Kernigkeit der Haut, was



sich dann bei Loh- und Glacéleder in erhöhter Glätte und Glanz kundgiebt.

CARL SÁDLON<sup>1)</sup> hat diese Wirkung der in dem Schwefelarsenik vorhandenen Arseniksäure zugeschrieben, doch ist dieser Gehalt verschwindend klein gegenüber der Menge, welche durch die Zersetzung mit Kalkhydrat entsteht<sup>2)</sup>.

Nun ist die Giftigkeit und die Konservierungsfähigkeit der arsenigen Säure darin begründet, dass sie mit Eiweissstoffen unlösliche Verbindungen eingeht, und zwar soll  $1\frac{1}{4}$  Th. Arseniksäure 100 Th. Eiweiss niederschlagen. Das Bindungsvermögen ist demnach recht stark und die im Giftäscher vorhandene Arsenikmenge genügt zu diesem Zwecke vollkommen. Vielleicht ist es gerade die Gegenwart der arsenigen Säure (die möglicherweise auch eine Verbindung mit dem überschüssigen Kalkhydrat eingeht), die jene günstigen Nebenwirkungen des Giftäschers ausübt, welche durch die blosse Anwesenheit von Calciumsulfid nicht aufgeklärt werden können.

Recht häufig wird das Gift zu dem sog. **Anschwöden** verwendet. Das Anschwöden besteht darin, dass man einen mässig dicken Brei entweder von Gift und Kalk, oder Natriumsulfid und Kalk oder Calciumsulfhydrat auf die Haut aufträgt. Das Anschwöden hat den Vortheil, dass die geschwödeten Häute in wenigen Stunden enthaart werden können und dass die Hautsubstanz nur wenig oder gar nicht angegriffen wird.

Der Anschwödebrei wird in verschiedener Weise bereitet. Entweder verwendet man die früher (S. 120) beschriebene Giftlösehe oder man bereitet sich eine dicke Paste von Calciumsulfid mit Wasser oder man stellt sie aus Schwefelnatrium her.

Der Schwödebrei wird entweder mit dem Schwödewedel, wie ihn die Weissgerber gebrauchen<sup>3)</sup>, oder mit einem kurzstieligen Reissbesen aufgetragen; dieser ist besser, weil die Haare von den Schwefelverbindungen stark angegriffen werden. Die Häute sollen vor dem Anschwöden vollkommen gereinigt, durch Strecken, eventuell durch Walken gründlich erweicht und von allen Fleisch- und Fetttheilen vollkommen befreit sein.

Bei der Herstellung von Sohllleder trägt man den Anschwödebrei direkt auf die Haarseite auf, wobei allerdings das Haar zerstört wird,

1) Im „Gerber“ 1891, **415**, 284.

2) Die Behauptung, dass das Arsenik durch Auflösen im Kalk seine giftigen Eigenschaften gänzlich verliert („Der Gerber“ 1892, **417**, 17), ist nicht begründet und ist bei dem Giftäscher die grösste Vorsicht geboten. Einzelne Fälle, wo der Giftäscher nicht giftig gewirkt hat, sind nur auf glücklichen Zufall zurückzuführen. Man hört auch nichts von häufigen Vergiftungen von Leuten, welche sich mit dem Ausstopfen von Thieren befassen, obwohl sie doch mit dem unleugbar sehr giftigen Arsenik (Seite 72) arbeiten.

3) Ein Pinsel, welcher aus den langen Haaren des Ochsenchwanzes oder auch aus Werg zusammengebunden wird.

das aber nur einen relativ geringen Werth besitzt. Da aber häufig die Mischung nicht bis zu den Haarwurzeln vordringt, und das Haar sozusagen abrasirt werden muss, so werden jetzt häufig die Häute mit einer starken Lösung von Schwefelnatrium eingebürstet oder darin getrieben, sodann auf einen Haufen geschichtet, bis das Haar zerstört ist, worauf man dasselbe leicht in einem Walkfass mit Wasserzuffluss entfernen kann.

Bei Häuten, besonders bei Schaffellen, wo das Haar resp. die Wolle zu werthvoll ist und das Schwitzen zu grosse Mühe verursachen würde, wird der Anschwödebrei auf die Fleischseite aufgetragen, von wo aus die Schwefelalkalien die Haut durchdringen und die Haarzwiebeln zerstören. Man streicht den Brei dick an, so dass kein Theil der Fleischseite unbedeckt bleibt, faltet dann die Felle mit der Fleischseite nach innen und legt sie in einem Bottich übereinander, wo sie so lange verbleiben, bis die Wolle losgeht. Damit sie sich nicht erhitzen und dadurch Schaden leiden, muss man schon nach 15 Stunden untersuchen, ob sie nicht haarlässig sind, und legt dabei die noch etwa übrigen Felle um, so dass die untersten nach oben kommen. Nach Verlauf von einem weiteren Tage wird nochmals untersucht und umgelegt, bis nach etwa 3—4 Tagen sämtliche Felle haarlässig sind. Ein überflüssiges Belassen des Schwödebreies würde die Hautmasse und besonders auch die Narbe stark angreifen.

Beim Anschwöden der Haarseite, wenn man es im richtigen Augenblicke unterbricht (und das ist sehr wichtig), wird die Lederschichte gar nicht berührt, während beim Aeschern die ganze Lederschichte bis zu der Schleimschichte von Kalk durchdrungen werden muss; so wird bei dem Aeschern stets ein Theil der Zwischenzellensubstanz zersetzt und dann beim Ausstreichen ausgedrückt, wodurch auch die Haut selbst an Substanz verliert. Da dies beim Anschwöden nicht der Fall ist, so wäre es für manche Ledersorten sehr geeignet, wenn bei dem ziemlich starken Anschwödebrei nicht eine ziemlich kurze Zeit genügen würde, die Narbe stark zu schädigen. Wo man sich aber der nicht gerade geringen Mühe unterziehen kann, jede Haut auf ihre Haarlässigkeit, und zwar etwa von der 15. Stunde an, zu untersuchen, dort könnte das Anschwöden gute Erfolge aufweisen. Leider ist solche Kontrolle bei der modernen Massenfabrikation völlig unmöglich.

Bei den Schaffellen leidet durch den Anschwödebrei auch die Wolle und zwar dadurch, dass dieser das Wollfett wegnimmt und dadurch den natürlichen Glanz der Wolle vermindert. Nach R. MARKINDALE soll diesen Nachtheilen dadurch vorgebeugt werden<sup>1)</sup>, dass man die auf der Fleischseite angeschwöderten Häute in einen Raum bringt, in welchem durch eingeleiteten Wasserdampf eine Temperatur von etwa 30° erhalten

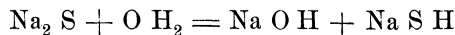
1) „Polytechnisches Centralblatt“, 1856, 633.

wird. Die Zeitdauer wird dadurch wohl abgekürzt, aber die Gefahr einer Häuteschädigung noch bedeutend erhöht.

## 2. Das Schwefelnatrium.

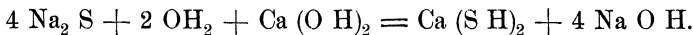
Das Schwefelnatrium haben wir bereits als Anschärfungsmittel für die Weiche kennen gelernt, es ist jedoch dort weniger am Platze, wogegen es als Enthaarungsmittel gute Dienste leistet. Es ist das grosse Verdienst W. EITNER's, dieses Salz Anfangs der siebziger Jahre in die Gerberei eingeführt zu haben. Das Schwefelnatrium hat viele Freunde gewonnen, es ist aber auch nicht ohne Gegner geblieben; es wird besonders für die schwereren Ledergattungen, bei welchen Zähigkeit und Festigkeit verlangt werden, angewandt. Man verwendet es entweder allein, oder im Schwödebrei oder auch als Anschärfungsmittel des Kalkäschers.

Seine wässrige Lösung, welche die Haut gut enthaart, aber dabei bedeutend mehr anschwellt als das Schwefelcalcium, kann als ein Gemisch von gleichen Theilen Aetznatron und Natriumsulphydrat angesehen werden, und es scheint auch, dass es sich thatsächlich in dieser Weise nach dem Gleichniss



zersetzt. Das Anschwellen der Häute kann ja nur dann stattfinden, wenn das Gemisch freie Natronlauge enthält.

Wird dem Löschkalk eine wässrige Lösung von Natriumsulfid zugesetzt, so bildet sich Calciumsulphydrat mit einer äquivalenten Menge Aetznatron:



Vielleicht ist gerade die Bildung von Aetznatron Schuld daran, dass sich die Mischung nicht als ein vollständig zufriedenstellendes Ersatzmittel für das Schwefelarsenik erwiesen hat, da sich in dem Giftäseher kein Aetznatron bildet. Aber trotzdem ist das Schwefelnatrium in allgemeinen Gebrauch gekommen und spielt jetzt beim Enthaaren eine wichtige Rolle.

Bei der mikroskopischen Untersuchung hat W. EITNER gefunden<sup>1)</sup>, dass bei reinem Kalkäschern die Hautfasern eingefressen, unegal und rau sind, während sie mit Schwefelnatrium behandelt, gleichmässig glatt und rundlich erscheinen, was in direkter Beziehung zu der nachherigen Weichheit und Geschmeidigkeit des Leders stehen muss. Auch benöthigen die mit Schwefelnatrium behandelten Häute keine Kothbeize, weil das überschüssige Schwefelnatrium durch blosses Auswaschen aus den Häuten leicht entfernt werden kann und kein Kalk vorhanden ist.

Die Wichtigkeit des Schwefelnatriums und des Giftes beim Aeschern erfordern, dass wir deren Wirkungsweise näher betrachten, um so mehr

1) „Der Gerber“, 1874, 947.

als sie gewisse ähnliche, andere wieder recht abweichende Eigenschaften besitzen. Es weist darauf schon der auffällige Umstand hin, dass sich das Schwefelnatrium hauptsächlich in der Gerberei von Unterledern (theilweise auch von Oberleder, Saffian und Chevreaux) behauptet hat, also bei solchen Ledersorten, bei denen man auf eine besondere Dichtigkeit und Zuglosigkeit rechnet. In der Glacélederbranche giebt man dagegen im allgemeinen dem Gift den Vorzug und verwendet das Schwefelnatrium nur dort, wo auf keine Primawaare gerechnet wird<sup>1)</sup>.

Das „Gift“, worunter wir hier die gesättigte Schwefelarsen-Kalklösche verstehen und das Schwefelnatrium vermögen im gleichen Maasse die keratinhaltigen Stoffe, also die Oberhaut und das Haar, aufzulösen; aus diesem Grunde sind sie für das eigentliche Enthaaren gleich gut geeignet. Beiderlei Stoffe wirken dabei zunächst auf die Schleimschichte und die ziemlich weichen, leicht löslichen Haarzwiebeln ein, aber das genügt vollkommen, um auch die Haare entfernen zu können. Ein nicht unwichtiger Unterschied zwischen den beiderlei Enthaarungsmitteln zeigt sich dennoch, und zwar in Bezug auf die feinen Grundhaare: während sich im Giftäscher auch diese Haare leicht lösen, lässt sich das mittels Schwefelnatrium geäscherte Fell viel schwieriger vom Grundhaar reinigen; dieser Umstand bedingt eine grössere Kalkgabe bei Schwefelnatrium gegenüber dem Gift, oder man muss bei der Reinigung der Narbe grössere Kraft anwenden, wobei die Felle Schaden leiden können.

Das Schwefelnatrium vermag weiter die Blutreste aus der Narbenschichte völlig auszulaugen, so dass die Narbe nach dem Enthaaren so klar und rein erscheint, wie bei ganz frischer Haut. Eine in Weisskalk geäscherte Haut dagegen, besonders wenn der Aescher schon ziemlich alt ist, zeigt die Narbe gelb-graulich getrübt; aus dem Giftäscher zeigt die Narbe eine grau-bläuliche Trübung, weil darin alles Blutalbumin sammt dem Blut-Farbstoffe niedergeschlagen wurde. Das Schwefelnatrium ist also ein recht geeignetes Hilfsmittel zur Klärung und Auffrischung der Narbe, welche häufig recht erwünscht ist. Dabei bleibt auch die Narbe zähe und haltbar und erhält einen hohen Glanz, wie dies bei keinem anderen Aeschermittel erreicht wird; dies kommt daher, weil das Schwefelnatrium auch in ziemlich starken Gaben weder die Gewebefaser noch die Zwischenzellensubstanz angreift. Aber gerade dieser Umstand hat auch den Nachtheil, dass man mit diesem Aeschermittel kein gehobenes, züliges und vollgriffiges Leder erzeugen kann, da bei einem solchen ein angemessener Antheil der Zwischenzellensubstanz entfernt werden muss, wie dies auch wirklich der Kalk und das Gift vollbringen. Aus diesem Grunde erfordert das Schwefelnatrium eine genügend grosse Kalkgabe; wird diese, wie dies nur zu häufig geschieht, nicht gegeben, so fällt das

1) „Der Gerber“, 1892, 419 u. f.

Leder nach der Gerbung fast regelmässig platt aus, und gleichen sich die Felle untereinander nicht aus, d. h. dünne Felle bleiben dünn und dicke Felle dick.

Eine weitere und noch misslichere Folge des Aescherns mit Schwefelnatrium ist, dass sich die Leder viel schwieriger färben lassen als aus dem Giftäscher, weil sie nur wenig Garstoffe aufnehmen können; ausserdem werden sie am Lager immer spröder, während die kalkgeäscherten Leder mit fortschreitender Lagerzeit an Milde und Geschmeidigkeit gewinnen und ein giftgeäschertes Leder, selbst bei mehrjähriger Lagerung, niemals hart und spröde wird. Das soeben Angeführte gilt in erster Reihe von den weissgaren und Glacé-Ledern, aber (obwohl in geringerem Masse) auch von den lohgaren Ledern. Diese geringe Hebung des Hautgewebes hat ferner häufig auch den Alaunauschlag, die sog. „weisse Krätze“, am weiss- und glacégaren Leder zur Folge; wird nämlich zu viel Gift und Schwefelnatrium und verhältnissmässig wenig Kalk gegeben, so büssen die Häute ihre Saugfähigkeit gegenüber Alaun und Kochsalz ein. Auch das Schwefelarsen, welches allein das Leder platt und zugeschlossen macht, kann bei ungenügender Kalkgabe alle Fehler nach sich ziehen, die ein nicht gehobenes Leder im Gefolge hat. Es ist daher bei diesen beiderlei Anschärfungsmitteln ein ausreichender Kalkzusatz beim Aeschern unerlässlich.

Noch eine Eigenschaft des Schwefelnatriums muss angeführt werden, nämlich sein bedeutendes Schwellungsvermögen. In einer starken Lauge weicht selbst ein trockenes, ungeweichtes Fell völlig auf und schwillt fingerdick an, wobei Haar und Grund völlig gelöst sind, ohne dass die Narbenstruktur oder das Hautgewebe wesentlich verändert wären; bei einem vorher in Wasser gut aufgeweichten Felle lässt sich diese Operation sogar in ebenso wenig Minuten ausführen. Die Ursache dieser bedeutenden Schwellung ist in dem Aetznatron zu suchen, welches bei der Auflösung von Schwefelnatrium im Wasser entsteht und das die Häute bekanntlich stark anzuschwellen vermag.

Zum Zusetzen in den Kalkäscher löst man die abgewogene Menge Schwefelnatrium in einer genau bekannten, am Besten vierzigfachen Menge warmen Wassers auf; nach einigem Umrühren löst sich dasselbe völlig auf und stellt eine bräunlich klare Lösung dar, die sich weder absetzt, noch verdirbt, so dass sie beliebig lange aufbewahrt werden kann. Man muss aber stets genau wissen, wieviel Schwefelnatrium in einer gewissen Menge der Lauge enthalten ist, um damit ganz genau und sicher arbeiten zu können. Man kann nun dem Aescher ganz beliebige Mengen Schwefelnatrium zu setzen. Es wird empfohlen, dem frischen Aescher überhaupt kein Schwefelnatrium beizugeben, sondern dasselbe erst nach dem Aufschlagen und zwar in mehreren Partien zuzusetzen.

Bei schweren Kalbsfellen, Rindshäuten und den übrigen schweren

Fellen rechnet man für 1 cbm Aescherraum 6—7 kg Weisskalk und 1 kg Schwefelnatrium (oder Schwefelcalcium), ein Kalküberschuss schadet nicht. Die Temperatur soll nicht unter 13° sinken. Bei mittlerem, nicht zu hartem Wasser sollen sich die Häute bereits nach 2—3 Tagen derartig leicht enthaaren lassen, dass diese Arbeit im Walkfasse verrichtet werden kann, woselbst sich die Häute durch die gegenseitige Reibung von selbst enthaaren; die Haare sind dann aber nicht verwendbar, weil sie stark angegriffen und gänzlich verfilzt sind. Hierauf giebt man die Blössen in einen frischen Nachäscher, wo man sie zwei Tage belässt.

Kipse erhalten gewöhnlich zum Ansetzen auf 100 Stück 10 kg Weisskalk, welchem man 3 kg Schwefelarsen oder 4 kg Schwefelnatrium oder die gleiche Menge Schwefelcalcium zusetzt.

Die Ziegenfelle, als hartnaturige Waare, bekommen einen ziemlich scharfen Aescher: man giebt gewöhnlich 10 kg Kalk und 1 kg Schwefelnatrium für 100 kg Blösse; manchmal werden 8 kg Kalk, 1 kg Schwefelnatrium und 1 kg Schwefelarsen empfohlen. Andere Gerber berechnen hier für 1 cbm Aescherraum 20 l steifen, gelöschten Kalk, oder 15 l Kalk und 1 kg Schwefelarsen, oder 10 l Kalk, 1 kg Schwefelnatrium und  $\frac{1}{2}$  kg Gift.

Für den Anschwödebrei haben wir schon früher, S. 121, eine Vorschrift gegeben, eine andere lautet folgenderweise: man löst 5 kg Schwefelnatrium in 10 kg heissem Wasser auf und rührt in diese Lösung 20 kg gelöschten, aber über die Ablöschung nicht verdünnten Kalk, so dass das Ganze einen mitteldicken Brei bildet.

W. EITNER empfiehlt<sup>1)</sup> 20 Theile Schwefelnatrium in 60 Theilen heissem Wasser aufzulösen und in diese heisse Lösung 6·4 Theile rothen Arsenik einzubringen, wovon sich der grösste Theil auflöst; der Rest bleibt als graue Masse ungelöst. Diese Mischung wird mit Kalkbrei verdickt und als ziemlich dicker Brei auf die Haarseite der Häute aufgetragen. Nach drei Stunden können die Haare als breiige Masse abgenommen werden.

Nach W. EITNER kann aber auch, selbstverständlich für besondere Fälle, wo dann eventuell ein frischer Nachäscher mit reinem Kalk nachfolgt, eine blosse Schwefelnatrium-Lösung verwendet werden: Man lässt die gewässerten Häute entweder in eine 1%ige Lösung dieses Salzes auf 4—5 Tage unter öfterem Aufschlagen ein, oder man giesst eine 4° Bé starke Lösung des Salzes auf die Fleischseite der Haut und lässt sie bei Rindshäuten 15, bei Kalbfellen 4—5 Stunden darauf einwirken. Für eine Rindshaut rechnet man 150 gr, für ein Kalbfell 50 gr Schwefelnatrium.

Eine 5° Bé starke Lösung von Schwefelnatrium, welche man durch

1) „Der Gerber“, 1896, 520, 98.

dessen Auflösen in der achtfachen Menge Wasser herstellt, enthaart die Häute in 15—20 Minuten. Dabei darf die Lauge, wenn die Felle eingegeben werden, nicht warm sein, auch dürfen darin die Häute nicht länger belassen werden, als unbedingt nöthig ist, und die den Häuten anhaftende Lauge muss völlig ausgewaschen werden. Eine schwächere Lauge arbeitet langsamer: eine 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige Lösung enthaart in 24 bis 36 Stunden.

### 3. Schwefelcalcium und Calciumsulfhydrat.

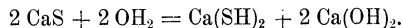
Neben Schwefelnatrium und Schwefelarsen werden besonders das Calciumsulfid und Calciumsulfhydrat, und zwar schon wegen ihres ziemlich hohen Preises nicht in freiem Zustande, sondern in mancherlei Abfallstoffen als Enthaarungsmittel verwendet. Dabei ist das Schwefelcalcium fast im Wasser unlöslich, zersetzt sich aber allmählich mit demselben unter Bildung von Calciumoxyd und wasserlöslichem Calciumsulfhydrat.

Schon BOETTGER <sup>1)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, dass man das Calciumsulfhydrat, welches im Rusma das eigentliche Agens ist, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Kalkmilch herstellen kann; jedoch ist diese Herstellungsweise an Ort und Stelle zu kostspielig und die Verbindung nur wenig haltbar. MARGGRAF stellte das Calciummonosulfid durch Reduktion von Gips mittels Kohle als einen leuchtenden Körper dar: auch als CANTON'S Phosphor (1786) war lange das durch Glühen mit Schwefel erhaltene Schwefelcalcium bekannt.

Calcium bildet mehrere Sulfide, aber uns interessiren hier bloss das Calciummonosulfid und das Calciumsulfhydrat.

**Schwefelcalcium** oder *Calciummonosulfid*, CaS, wird durch Glühen eines innigen Gemenges von Gips und Holzkohle gewonnen. Reines Schwefelcalcium ist eine weisse, pulverige Masse, welche im Dunkeln leuchtet, wenn sie vorher dem Licht ausgesetzt war. Rohes Schwefelcalcium stellt eine gelblichweisse, unangenehm schmeckende Masse von stark ätzender Wirkung dar. 100 kg rohes Schwefelcalcium II. Qualität kosten 45 M.

**Schwefelsulfhydrat**, Ca(SH)<sub>2</sub>, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch oder Kalkhydrat, oder aus dem Calciummonosulfid mit Wasser gewonnen:



Es bildet im Wasser äusserst leicht lösliche Prismen, welche auf die Haut viel energischer als das Schwefelcalcium einwirken. Es ist der wirksame Bestandtheil des Rusma; ein dicker Kalkbrei, durch welchen Schwefelwasserstoff geleitet worden ist, entfernt die Haare nach einigen Minuten.

Ein Gemenge von Schwefelcalcium, Calciumpolysulfiden und Calciumsulfat (Gips), die sog. *Kalkschwefelleber*, erhält man durch Glühen eines Gemenges von gleichen Theilen Kalk und Schwefel in einem gut verschlossenen Tiegel, als eine graue oder gelbe Masse.

Ein Gemenge von Natrium- und Calciumsulfid erhält man, wenn man 1·5 kg gebrannten Kalk in einem kupfernen Kessel mit Wasser

<sup>1)</sup> Der Erfinder des Meissner Porcellans, 1682—1719.

ablöscht, dann 25 l Wasser und 3 kg Krystallsoda zusetzt und alles bei fortwährendem Rühren einkocht. Sobald die Flüssigkeit in Kochen geräth, setzt man  $\frac{1}{2}$  kg Schwefelblüthe zu und kocht unter anhaltendem Umrühren so lange, bis die Flüssigkeit an der Oberfläche goldgelb wird und keine Klumpen der Schwefelblüthe mehr zu bemerken sind. Man lässt abkühlen und arbeitet dann entweder mit dieser Masse direkt oder setzt sie dem gewöhnlichen Kalkäscher zu.

Aber diese beiderlei Bereitungsweisen sind überflüssig, weil wir in einigen Abfällen das Schwefelcalcium ziemlich billig bekommen, so dass jene sehr geeignete Enthaarungstoffe abgeben. Es sind dies besonders der Gaskalk und das Schwefelcalcium der Leblancsoda-Fabriken.

Der *Gaskalk*, wegen seiner Farbe auch *Grünkalk* genannt, ist jetzt leider nur ausnahmsweise zu bekommen, da jetzt das Leuchtgas nicht mehr mit Kalk, sondern fast ausschliesslich mit Eisenoxyd, dem sog. Raseneisenstein, gereinigt wird. Der Gaskalk enthält neben verschiedenen anderen Verbindungen auch Schwefelcalcium, Calciumsulfhydrat und Calciumcyanid, welche abhaarend wirken. KNAPP bemerkt<sup>1)</sup>, dass Calciumcyanid die Haare mürbe macht, ohne die Oberhaut anzugreifen, so dass dessen Wirkung als nachtheilig bezeichnet werden muss. Seine Wirkungsweise ist völlig von den Schwefelsalzen des Calciums abhängig und muss dessen Menge für jeden vorliegenden Fall versuchsweise bestimmt werden, bei einer normalen Zusammensetzung genügen in der Regel 6—8 Eimer Lösung, um eine Partie Felle in 8—10 Tagen auszuäschern.

Zumeist wird der Gaskalk bei der Handschuhledergerberei verwendet, und zwar besonders für weichere Lammfelle und Schmaschen, wo die Hundekothbeize nachfolgt; für Zickelfelle ist er weniger geeignet, weil das Zickelfell fester im Gefüge ist und daher ein gewisses Aufgehen im Kalkäscher bedarf. In dem Grünkalkäscher schwillt die Hautmasse fast gar nicht an; die Felle bleiben dünn und sind doch im Inneren genügend gelöst, so dass sie schlank und geschmeidig aus dem Aescher kommen; die Narbe ist stets glatt und glänzend, die Grundhaare vorzüglich gelöst und leicht zu entfernen.

An Stelle des Gaskalks ist jetzt der *Schwefelkalk der Sodafabriken* getreten, welcher neben ein wenig Aetzkalk, kohlen-saurem und unterschwefligsaurem Kalk, besonders aus Schwefelcalcium und Calciumsulfhydrat besteht. Die Hruschauer Sodafabrik (Oesterr.-Schlesien) verkauft diese Lauge unter dem Namen „Aeschercompound“, neuerdings „Calcin“, als eine dickflüssige, gelbe, nach Schwefelleber riechende Flüssigkeit von 25° Bé, welche in Glasballons oder Steinkrügen zum Versandt gelangt<sup>2)</sup>. Das Calcin lockert die Haut ohne bedeutende Substanzverluste und löst

<sup>1)</sup> In seiner „Mineralgerbung mit Metallsalzen“, 72.

<sup>2)</sup> 100 kg kosten 10 K. ab Hruschau, Oesterreichisch-Schlesien.



den Schmutz und die Haarzwiebeln leicht auf. Dabei enthält es fast die gleiche Menge an wirksamer Substanz wie das Schwefelnatrium. Es ist zunächst für die Glacéleder und überhaupt für Feinleder bestimmt, dann aber ganz besonders für Kipse und harte Büffelhäute; es kann sowohl für das Aescherverfahren als auch für Anschärfung der Aescher verwendet werden.

In der Glacéledergerberei wird bei dem Schwödeverfahren das Calcin einfach in den Kalkbrei zugegossen und damit verrührt, wo dann der Kalk eine grünliche Farbe annimmt. Die Menge des zu verwendenden Calcins hängt selbstverständlich von der Grösse und Natur der Häute ab. Für kleinere Schwödefelle genügen etwa 15 g, für grössere 25 g Calcin pro Stück.

Zum Anschärfen der Aescher nimmt man, wenn der Aescher im Gange ist, 7—15 g pro Stück, beim Frischanstellen 10—20 g. Glacéfelle gehen aus derart angeschärftem Aescher milde und ohne pralle Schwulst hervor, lassen sich auch leicht enthaaren. Für Kipse rechnet man für 1 kg Rohgewicht 10 g Calcin, bei schwer verschmorten Häuten und bei Büffelhäuten etwa 12—14 g. Für Sohlleder dürfte eine Schwöde aus gleichen Theilen Schwefelnatrium und Calcin, mit der nöthigen Menge gelöschten Kalks gemischt, gute Dienste leisten. Uebrigens wird mit dem Calcin ähnlich wie mit Gift und Schwefelnatrium gearbeitet.

Vor einigen Jahren hat J. MUIR in England mit ähnlichem Präparate recht gute Resultate erhalten; er kälkte erst leicht, dann behandelte er die Häute mit einer solchen verdünnten Abfalllauge, welche in Verbindung mit Kalk die Haare ausserordentlich schnell lockerte.

#### 4. Aetzkalkalien.

Das älteste Zusatzmittel für Kalkäscher ist wohl die Holzäsche gewesen, welche man noch heute in manchen Gebirgsgerbereien anwendet und woher auch die Benennung der „Aescher“ selbst hergeleitet wurde. Dabei wirkt die Holzäsche durch ihren Gehalt an kohlen-saurem Kali, welches durch den Kalk in Aetzkali verwandelt wird; ähnlich wirkt auch ein Sodazusatz, wobei Aetznatron entsteht. Die Aetzkalkalien schärfen den Aescher an, indem sie ihn rascher enthaarend und stark anschwellend machen, ihre Wirkung haben wir übrigens bei der Weiche bereits kennen gelernt. Doch hat man bald herausgefunden, dass der Zusatz von Pottasche und Soda nur für gewisse Zwecke dienlich ist, andererseits manche Gefahr für die Häute in sich schliesst, so dass man deren Gebrauch immer mehr fallen liess. Beide Mittel wurden zumeist in der Sohlledergerberei verwendet, wobei man eine rasche Haarlockerung und Schwellung erreichte, wobei aber, wenn man bei der Gerbung dieses Aescherverfahren nicht zweckmässig berücksichtigte, das Leder häufig schwammig war.

Doch haben sich die Lederfabrikanten Gebrüder PULLMANN in Godalming (England) eine indirekte Kalkäschermethode mittels Aetznatron

patentiren lassen, welche nach der Meinung H. R. PROCTER'S<sup>1)</sup> eine bedeutende Wichtigkeit zu erlangen verspricht.

Das Aeschern mit Kalk erfordert nämlich infolge der geringen Löslichkeit des Kalks in Wasser ziemlich viel Zeit, da man aus den früher bereits angeführten Gründen mit alten, faulen Aeschern nicht arbeiten will. Dagegen kann man das Aetznatron in viel stärkeren Lösungen verwenden, ohne dass die Häute beschädigt werden; auch dringt es wegen seiner leichten Löslichkeit sehr schnell durch. Wenn man die Haut zuerst mit Aetznatron sättigt und dann mit einer neutralen, löslichen Kalkverbindung behandelt, so wird innen im Hautgewebe Aetzkalk gebildet. Die Lösungen von Aetznatron und einer Kalkverbindung, z. B. von Kalkchlorid, werden in Gruben, Haspelgeschirren oder dergl. den Häuten beigebracht; am besten eignet sich hierzu das Drehfass, welches etwa 20 Umdrehungen in der Minute macht, weil hier eine verhältnissmässig geringe Flüssigkeitsmenge zur Bearbeitung einer bedeutenden Partie Häute genügt. Die Häute lässt man in der 1 % igen Lösung von Aetznatron etwa vier Stunden, in der  $\frac{1}{2}$  % igen Kalklösung nur eine Stunde bei 35 ° C laufen, worauf sie zum Enthaaren fertig sind. Dabei ist dieses Verfahren nicht theurer als das gewöhnliche Kalkäsker-Verfahren, es erfordert eine geringere Betriebsanlage, auch kann das Maass der Einwirkung besser regulirt werden; zuletzt sind auch die Natronseifen leicht in Wasser löslich, so dass das Fett aus den Häuten viel leichter beseitigt werden kann: das Alles sind Vortheile von nicht zu unterschätzendem Werthe.

**Chlorcalcium** oder *Calciumchlorid*,  $\text{CaCl}_2$ , fällt als Nebenprodukt bei der Ammoniaksodabereitung und mehreren anderen chemischen Processen in beträchtlichen Mengen ab. Im Wasser geht es in zerfliessliches Calciumchloridhydrat,  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  über, welches im Wasser sehr leicht löslich ist. 100 kg geschmolzenes Chlorcalcium von 70—75 % kosten incl. Fass 7 M.

#### **d) Das gegenseitige Verhältniss des Anschärfens der Weiche und der Aescher.**

Nun wollen wir noch die Wirkung des Aescherns und das gegenseitige Verhältniss der angeschärften Weiche und des angeschärften Aeschers betrachten.

Wir wissen bereits, dass beim Aeschern mit Kalk allein die Haut nicht von der Haarseite, sondern von der Fleischseite angegriffen wird, da die hornige Oberhaut der Einwirkung von Kalkhydrat widersteht. Der Kalk dringt durch die lose Unterhaut bis zu den Haarwurzeln und zersetzt nicht nur die lebendigen Zellen der Haarzwiebeln, sondern auch die Schleimschichte, welche sammt der Oberhaut die Haarsäckchen aus-

<sup>1)</sup> In seinen „Cantor Lectures“, 12.

kleidet. Die Haarzwiebeln also und die ganze Schleimhaut werden auf diese Art aufgelöst, und das Haar geht dann durch die Oeffnungen der Leder-  
schichte ab, welche sich durch Zersetzung der Schleimschichte noch mehr  
geöffnet haben. Dass dies wirklich der Fall ist, sehen wir am besten  
an den Haaren der geäscherten Häute selbst, indem man darauf keine  
Haarzwiebeln mehr erblickt, wogegen diese beim Schwitzen zwar sehr er-  
weicht, aber doch stets vorhanden sind.

Die Alkali- und Erdalkalisulfide üben auf die Keratinstoffe, aus  
welchen die Oberhaut und die Haare gebildet sind, eine kräftige Wirkung  
aus, indem sie dieselben angreifen und zuletzt vollständig verflüssigen.  
Die Aetzalkalien dagegen lösen in kalter wässriger Lösung nur die weichen  
Zellen der Schleimschichte auf und greifen die Keratinstoffe nicht an.  
Eine Lösung von Schwefelcalcium oder Schwefelnatrium verwandelt die  
Haare schnell in einen Brei, es werden auch die im Innern der Haare  
befindlichen Stoffe verflüssigt, und man kann in wenigen Stunden die  
Haare abwaschen oder abfegen. Dagegen wirken die Schwefelalkalien auf  
die gelatinösen Fasern der Lederschichte viel weniger ein, als die Aetz-  
alkalien, indem sie dieselben wenigstens in merklicher Weise weder auf-  
lösen noch anschwellen. Eine mit Schwefelalkalien enthaarte Haut, ist  
weniger verändert als eine geäscherte; auch die Zwischenzellensubstanz  
wird nur wenig angegriffen und die Haut, richtig gegerbt, giebt dann ein  
festeres und wenig poröses Leder. Die Chemie der sich beim Aeschern  
mit Schwefelalkalien abspielenden Prozesse ist bisher nur wenig studiert:  
es wurde bloss festgestellt, dass die Sulphydrate bei der Reaktion als  
solche verschwinden.<sup>1)</sup>

Bei Erzeugung von Sohlleder, z. B. Büffel- und Wildsohlleder, Brand-  
sohlleder, Vacheleder u. d., genügt, falls die Weichen selbst angeschärft  
werden, ein Aeschern in reinem Kalkäescher, weil es sich hier nur um  
die Enthaarung der Häute handelt, welche bei einer ausreichenden Weiche  
des Hautmaterials durch Kalkmilch allein erreicht werden kann. Die  
angeschärften Aescher, die man sonst für denselben Zweck für die  
Aeschierung von Büffeln, Brandsohlkips u. d. verwendet, sind dann nicht  
mehr nöthig, weil eben die sonst durch diese Aescher bewirkte Nachweiche  
überflüssig ist<sup>2)</sup>.

Bei manchem Fein- und Oberleder dagegen kann sich auch nach  
angeschärfter Weiche ein angeschärfter Aescher nützlich erweisen.  
Diese Häute sollen nämlich in dem Aescher nicht nur enthaart, sondern  
auch gelockert und geschwellt werden, was von dem Kalk allein nicht  
gut zu erreichen ist, da frischer Kalk wohl gut schwellt, aber nur wenig  
lockert, während ein alter Kalkäescher zwar gut lockert, aber wenig schwellt.  
Man belässt aber nicht gerne die Haut längere Zeit in einer alten Kalk-

<sup>1)</sup> H. R. PROCTER in seinen „Cantor Lectures“, 12.

<sup>2)</sup> W. EITNER im „Gerber“ 1899, 584, 4.

brühe, besonders nicht bei den Mineralgerbungen, sondern schärft eher einen frischen Kalkäsker mit einem Anschärfmittel an, welches auch die Lockerung besorgt. Aetznatron ist hierzu gänzlich unverwendbar, weil es zuviel schwellt und nicht lockert, auch das Schwefelnatrium hat infolge seiner Zersetzungsweise eine ähnliche Wirkung; am besten eignen sich dazu Schwefelarsen und Calciumsulfhydrat.

Ein solches Anschärfen der Kalkäsker leistet aber nicht nur in Ausnahmefällen, z. B. bei steifer Waare oder bei schlechtem Wasser, gute Dienste, sondern es kann mit Vortheil stets angewendet werden, da man damit die Aescherzeit abkürzt und dadurch auch die Gefahr einer Schädigung des Aeschergutes verringert. Ausserdem ist man im Stande, durch grössere oder geringere Zugabe des Anschärfungsmittels je nach der Natur des Häutematerials und nach der erzeugten Ledersorte die Wirkung ganz genau und nach eigenem Belieben zu reguliren, was bei reinem Kalkäsker nicht gut möglich ist, weil man hier nur die Zeitdauer des Aescherns verlängern kann, was aber nur zu häufig die unangenehmsten Folgen nach sich ziehen dürfte. Endlich wird noch an Arbeit, an Streichen und Glätten gespart, wodurch häufig auch einer Narbenschädigung vorgebeugt wird. Dies mag besonders bei sämtlichen Narbenledern berücksichtigt werden, weil hier an der Reinheit der Narbe viel gelegen ist.

Das Schwitzen oder Aeschern ist dann als beendet zu betrachten, wenn die Haare sammt der Oberhaut leicht und bequem abgehen und von wo ab ein längeres Verweilen der Haut in der Schwitzkammer, in der Aescherbrühe oder im Anschwödebrei keine wesentliche Steigerung in der Leichtigkeit des Enthaarens bewirkt. Aber hierfür haben wir bisher keinen anderen Massstab als das eigene Gefühl. Jedenfalls ist ein erfahrener Gerber nie in Verlegenheit, ob die Haut genügend haarlässig ist oder nicht. Die genügend geschwitzten oder geäscherten Häute werden dann von den Haaren und der Oberhaut mechanisch befreit, darauf in kaltem Wasser abgespült und entweder auf dem Schabebaume oder vermittels einer Entfleischmaschine von den an der Fleischseite noch etwa übriggebliebenen Fleischresten, anhängendem Fett und dem Unterhautbindegewebe sorgfältig gereinigt; nach Bedarf wird auch die Narbenseite mit dem Glätteisen geglättet. Dann werden noch beide Hautseiten mit einem Messer oder mit der Streckmaschine gereinigt, wobei aus den Hautporen der Kalk, die Haarzwiebeln und der übrige Schmutz nach Möglichkeit ausgedrückt und die Haut selbst genügend gestreckt wird; zuletzt werden die Häute in frischem Wasser gewaschen, bis dasselbe klar wegfliessen. Da aber dadurch ein genügendes Entkälken gar nicht oder nur sehr schwer zu erreichen ist, so werden hierzu verschiedene Beizen verwendet.

---

## V. Abschnitt.

### Das Beizen der Blössen.

---

Die enthaarten und reingewaschenen Häute, die Blössen, kommen fast ausnahmsweise in die Beize. Das Beizen ist eine sehr wichtige, aber auch recht subtile Operation, welche mehrere Zwecke verfolgt; man kann durch dasselbe dem Leder bestimmte charakteristische Eigenschaften beibringen, welche demselben theils dienlich, theils unentbehrlich sind. Doch gienge die Meinungen der Gerber über den Zweck und die Wirkung der verschiedenen Beizen recht auseinander, bis W. EITNER<sup>1)</sup> und H. R. PROCTER<sup>2)</sup> die wissenschaftlichen Forschungen auf diesem Gebiete in übersichtliche Darstellungen zusammengefasst haben.

Wurden die Häute gekälkt, so ist es unbedingt nöthig, aus der Blösse möglichst sämmtlichen Kalk zu beseitigen, weil er sonst verschiedene Missstände nach sich ziehen würde. So geht er z. B. beim Ausgerben mit vegetabilischen Gerbstoffen unlösliche Verbindungen ein, welche der Luft ausgesetzt, sich zu dunkel gefärbten Stoffen spalten und dadurch eine Missfärbung des Leders herbeiführen.

Die Häute werden verschieden stark gekälkt: die Intensität des Kälkens richtet sich stets nach der fabricirten Ledersorte und der Gerbemethode. Ebenso das Entkälken, obwohl es bei sämmtlichen Ledersorten erwünscht ist, bleibt ein sehr relativer Begriff und wird auch bei den verschiedenen Ledersorten in verschiedenem Maasse ausgeführt. Bei dem Sohlleder genügt z. B., wenn es einige Zeit gewässert und dann ausgestrichen wird, wobei die sauren Farben selber die Blössen theilweise entkälken; im ganzen wird es nur ungenügend entkälkt, weil hier manche Uebelstände, welche sonst ein grosser Kalkgehalt im fertigen Leder verursacht, nicht so stark hervortreten. Bei dem Oberleder genügt eine derartige Kalkreinigung nicht und wir sind bestrebt, die Blössen mit der

---

<sup>1)</sup> Im „Gerber“ 1898, 563, 41 u. f.

<sup>2)</sup> In seinen „Cantor Lectures“, 15 u. f.

Mistbeize zu entkälken; bei dem Farb- oder Glacéleder reicht aber auch die Mistbeize nicht mehr aus und es wird daher noch die Kleienbeize verwendet, um die letzten Kalkspuren zu entfernen.

In neuerer Zeit ist man aber zu der Einsicht gelangt, dass bei sämtlichen Ledersorten, auch bei dem Sohlleder, ein möglichst gutes Entkälken manche Vortheile bietet, besonders bei den neuen Gerbmethode, wo mit starken Lohbrühen oder mit Mineralsalzen gearbeitet wird. Durch blosses Auswässern, besonders mit hartem Wasser wird aber nicht viel Kalk und höchstens nur aus den äusseren Schichten entfernt, weil er an die Hautfasern festgebunden ist; aus diesem Grunde werden jetzt zum Entkälken verschiedene Beizmittel verwendet, welche den Kalk auflösen, wo er dann leicht aus den Blössen entfernt wird.

Mit dem Entkälken hängt aber auch die Beseitigung der Aescherschwulst zusammen, wodurch die Haut lockerer wird und so die Entfernung der gebildeten Kalksalze sich leichter gestaltet. Während nämlich der Aetzkalk eine grosse Affinität zu der Hautsubstanz zeigt, wird das neutrale Kalksalz von derselben nicht zurückgehalten und so leicht durch das Wasser ausgewaschen, sofern diese Kalkverbindung im Wasser löslich ist.

Aber durch das Beizen sollen nicht nur der Kalk sondern auch andere Stoffe, welche wir unter dem Namen „Schmutz“ zusammenfassen, beseitigt werden. Dieser Schmutz besteht aus einem festen und einem flüssigen Antheile. Der feste Antheil enthält Reste der eingestülpten Oberhaut mit Haarwurzeln und Haarzwiebeln, welche beim Abhaaren in der Haut zurückgeblieben sind, weil sich jene in Aescherschwulst befand, durch welche die Haarbalgsöffnungen verengt werden; aus diesem Grunde verbleiben auch nach dem Abhaaren in der Haut jene Theile, welche mit dem Haare nicht in festem Zusammenhange stehen und erst beim Streichen, durch den intensiveren Druck mehr oder weniger gut entfernt werden, was um so bequemer geschieht, je mehr die Haut verfallen ist. Der flüssige Antheil, welcher beim Streichen wegfliesst und den manche Gerber als blossen Kalk betrachten, besteht hauptsächlich aus Verbindungen desselben mit der Hautsubstanz, weiter auch mit Fetten, wodurch verschiedene Kalkseifen entstehen; auch ist darin emulsiertes Fett enthalten.

Bei den weichen lohgaren Ledersorten müssen auch diese Stoffe aus der Haut geschaffen werden, den Sohlledern und mineralgaren Ledern müssen sie aber erhalten bleiben, weil sie ihre Festigkeit und ihr Gewicht vergrössern. Dieses wird durch Beizen mit Säuren erreicht, welche jene Verbindungen zersetzen und bloss den Kalk beseitigen; hieraus erklärt man sich, warum beim Streichen der mit Säuren gebeizten Häute eine klare Flüssigkeit wegfliesst und warum dieses Verfahren dort angebracht ist, wo es sich um die möglichste Schonung der Hautsubstanz handelt.

Bei lohlgaren Oberledern, wo aus den Blössen auch dieser Antheil des Schmutzes beseitigt werden soll, damit ein weiches und zügiges Leder resultirt, werden hierzu entweder mechanische oder chemisch physiologische Mittel angewandt.

Mechanisch oder durch die sog. Façonarbeit wurden die Blössen besonders in den französischen Gerbereien bearbeitet, wo die Mistbeizen niemals beliebt waren. Durch diese Arbeitsweise soll das Hautgewebe geöffnet werden, ohne dass es durch die schärferen Mistbeizen beschädigt wird, so dass man ein volleres und kräftigeres, aber dennoch geschmeidiges Fabrikat erzielt. Dabei wird nicht ganz kaltes, sondern überstandenes und bereits gebrauchtes Wasser, welches auch als eine schwache Beize anzusehen ist, verwendet, weil ein solches verschiedene Zersetzungsprodukte der darin vorher ausgewaschenen Häute enthält. Die Façonarbeit wurde früher durch Handarbeit ausgeführt, aber diese stellt sich bei den jetzigen Lohnpreisen zu theuer und wird aus diesem Grunde jetzt mittels Maschinen ausgeführt; man verwendet dazu das Walkfass oder die Kurbelwalke. Auf diese Weise werden sowohl der Kalk als auch der gelöste Antheil der Hautsubstanz aus dem Gewebe gepresst, aber (worin der hauptsächlichste Nachtheil dieses Verfahrens besteht) ohne ein bestimmtes Maass, während ein verständiger Arbeiter die kräftigeren Hautpartien stärker, die loseren aber schwächer bearbeitet. Durch die Maschine leiden aber gerade die schwächeren Hautpartien mehr, als ihnen zweckdienlich ist, und so ist die obwohl mehr theuere Handarbeit doch noch lohnender, weil das grössere Gewicht, welches man hiermit erzielt, die Mehrkosten vollkommen deckt.

Man kann durch die Einwirkung von Kalk in den Aeschern mehr oder weniger Hautsubstanz auflösen, also den löslichen „Schmutz“-Antheil in gewünschter Menge erzeugen; ebenso ist man im Stande, diesen Hautantheil durch verschiedene Beizen in beliebigem Grade aus der Haut zu entfernen und so die Blössen für die verschiedenen Gerbemethoden und Ledersorten vorzubereiten.

Durch die verschiedenen Beizen können wir nach unserem Belieben entweder sämtliche oder nur einige gewünschte Wirkungen erreichen; man kann so nach W. EITNER die Beizen in nachfolgende Gruppen einteilen:

1. Säure- und Zuckerbeizen, welche bloss zur Entfernung von Kalk aus den Blössen dienen;
2. Mistbeizen, welche sowohl den Kalk als auch den Schmutz aus der Blösse entfernen;
3. Kleien- und Strohbeizen, welche das sog. Flüssigmachen der Blössen verursachen, und zuletzt
4. kombinirte Beizen.

### a) Säure- und Zuckerbeizen.

Durch Auswaschen der Blössen in blossem Wasser kann man den Kalk aus denselben aus dem Grunde nicht wegschaffen, weil er sich mit Hautfasern chemisch und physikalisch derart fest verbunden hat, dass er in einer angemessenen Zeit nicht weggeht. Wenn man aber den Kalk mit der Säure genau neutralisirt, so geht das neutrale Kalksalz aus der Haut leicht weg, wenn es im Wasser löslich ist. Die Beizen dieser Gruppe enthalten auch wirklich als deren Hauptbestandtheil entweder eine Säure, welche den Kalk neutralisiren und in ein wasserlösliches Salz überführen soll, oder den Zucker, welcher mit Kalk ebenfalls lösliche Verbindungen bildet. Durch die Neutralisation des Kalkes verschwindet auch die Aescherschwulst, und wird durch die Säure ein lösliches Kalksalz gebildet, so geht es leicht beim Auswaschen fort; eine im Wasser unlösliche Verbindung würde dagegen in der Blösse abgelagert bleiben. Aus diesem Grunde werden zum Beizen solche Säuren vorgezogen, welche mit Kalk leicht lösliche Verbindungen eingeben; zu diesen Säuren reihen sich solche saure Salze an, welche im ähnlichen Sinne wirksam sind.

Als das beste und billigste Mittel hat sich die **Salzsäure** bewährt, welche W. EITNER zu diesem Zwecke warm empfiehlt.

Die **Salzsäure**, auch *Chlorwasserstoffsäure* genannt, wird als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach LEBLANC in ziemlich grossen Mengen gewonnen, indem das Kochsalz mit Schwefelsäure zersetzt wird. Die Säure stellt eine wässrige Lösung des Chlorwasserstoffes,  $\text{ClH}$ , dar, wovon bei  $20^\circ$  und gewöhnlichem Druck 720 g von 1 l Wasser absorbiert werden. Aus dem specifischen Gewichte lässt sich der Gehalt der Säure an Chlorwasserstoff leicht bestimmen; in den Handel kommt die Säure gewöhnlich in Glasballons und zwar  $20-21^\circ$  Bé. stark und ist als „rohe Säure“ durch Eisengehalt gelb gefärbt; „technisch rein“ ist sie zumeist ganz eisenfrei, enthält aber gewöhnlich Spuren von Schwefelsäure, Kochsalz u. a. m.

Die **Salzsäure** bildet durch Ersetzung ihres Wasserstoffes durch das Metall Salze, die sog. *Chloride*, welche im Wasser zumeist löslich sind. Beim Auflösen von Eisen, Zink und ähnlichen Metallen in verdünnter Säure entwickelt sich Wasserstoff, aus Superoxyden von Natrium, Calcium und Baryum wird durch die **Salzsäure** das Wasserstoffsperoxyd frei.

Durch die **Salzsäure** geht der Kalk in das äusserst leicht lösliche Calciumchlorid über, welches so aus der Haut leicht weggeht. Zum Beizen wird gewöhnlich die technisch reine Säure verwendet, obwohl man mit der gewöhnlichen auskommen dürfte; diese färbt nämlich die Häute beim Anfärben wegen ihres Eisengehaltes dunkel, doch diese Färbung verschwindet bei der weiteren Gerbung, so dass man sich an der anfänglichen dunklen Färbung nicht zu stossen braucht.

Die käufliche **Salzsäure** wird am besten sogleich mit der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser auf eine etwa 3%ige Säure verdünnt, mit



welcher gefahrlos manipuliert werden kann. Das Quantum Salzsäure, welches zum Entkälken einer Partie Häute nothwendig ist, richtet sich nach dem Kalkgehalte derselben; gewöhnlich genügen auf 1 kg Blösse 120 g, auf 1 kg grüner Haut 150 g der verdünnten Säure.

Die Häute werden nach dem Enthaaren in ein Haspelgeschirr gebracht, welches mit 35—38° warmem Wasser gefüllt ist; sie brauchen in einem Walkfasse nicht ausgewaschen zu werden, weil diese Reinigung durch die Säurebeize gründlich ersetzt wird; während des Laufens setzt man die Säure, je nach der Härte des Hautmaterials, in 5—8 Portionen zu, was anfangs schneller, später etwas langsamer geschieht. Leichte Felle sind in 40 Minuten, starke Häute in 5 Stunden entkälkt.

Bei dem Blankleder empfiehlt H. R. PROCTER die Operation in einem Haspelgeschirre und zwar bei etwa 30° Wärme auszuführen, damit das Leder in Bewegung erhalten wird.

Bei dem Sohlleder hängt man die Häute am besten in kaltes Wasser ein, in welchem man sie in gelinder Bewegung erhält; die nöthige Säuremenge wird hier auf einmal zugesetzt, damit sämmtlicher Kalk, aber nur von den äusseren Schichten nicht aus der ganzen Haut, beseitigt wird, weil ein Kalkrest im Innern der Haut nicht schadet. Die Haut verbleibt bei solcher Behandlung im ganzen angeschwollen, aber die einzelnen Hautfasern schrumpfen zusammen, so dass die Haut ihre vorherige Zähigkeit verliert und sich leicht und weich zusammendrücken lässt.

Bei der Lohgerbung können Sohl-, Vache-, Riemen- und Blankleder, sowie gewöhnliches Rossschuhleder, wenn hierbei mehr auf Lederhaftigkeit als auf Milde und guten Griff gesehen wird, nach dem Säurebeizen ohne weiteres ausgegerbt werden.

In England und in Deutschland (hier besonders bei Erzeugung der sog. norddeutschen Sohlleder) wird in erster Reihe viel *Schwefelsäure* verwendet, welche dazu nach H. R. PROCTER ebenso gut geeignet ist wie jede andere Säure, weil das hier entstehende Kalksulfat im Wasser mehr löslich ist als der Aetzkalk.

In den Gerbereien wird nur die sog. *englische Schwefelsäure*,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , verwendet, welche im grossen durch Oxydation der Schwefligsäure entweder in den Bleikammern oder vermittels des Platinschwammes (Kontaktprocess) dargestellt wird. Im Handel kommt sie als „sechziger“ und „sechsunsechziger“ Säure, nämlich 60° und 66° Bé. dicht vor. Aus dem spec. Gewicht einer reinen, bloss mit Wasser verdünnten Säure kann man deren Gehalt an Schwefelsäurehydrat leicht bestimmen. Die Schwefelsäure zieht an der Luft Feuchtigkeit so energisch an, dass sie schliesslich das Fünfzehnfache ihres eigenen Volumens Wasser aufnehmen kann. Sie entzieht das Wasser auch zahlreichen organischen Stoffen (Alkohol, Cellulose, Kohlehydraten etc.) und zersetzt sie, auf die Haut gebracht zerstört sie diese in kurzer Zeit; auch in recht verdünnten Lösungen oder in geringen Mengen ist sie dem fertigen Leder sehr schädlich. Nur das Chromleder widersteht verdünnten Säurelösungen besser.

Die Schwefelsäure ist eine starke Säure, auch in einer sehr verdünnten Lösung schmeckt und reagirt sie stark sauer; sie löst zahlreiche Metalle auf und

bildet damit mehr oder weniger lösliche Salze. Schwer löslich sind die Sulfate des Calciums, Baryums und des Bleies; 100 Theile Wasser lösen bei 0° Wärme 0·19 Theile Calciumsulfat (der Gips,  $\text{SO}_4\text{Ca}$ ), bei 40° schon 0·214 Theile und bei 100° nur 0·174 Theile. Saures Wasser löst daher die grösste Menge davon. Zahlreiche Metalle (Eisen, Zink, Kobalt u. a.) entwickeln aus verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff; aus den Sulfiden treibt sie den Schwefelwasserstoff aus.

Auch die Schwefelsäure muss zum Beizen stark mit Wasser verdünnt werden, man giebt etwa  $\frac{1}{2}$  l in 1 hl Wasser, so dass eine nur etwa  $\frac{3}{4}$  ige Lösung entsteht. Ihre Einwirkung besteht zunächst in der Neutralisation des Aetzkalkes, wodurch die Haut aus der Aescherschwulst herauskommt. Der Kalk wird langsamer als das Kalkchlorid aus der Blösse entfernt, weil nämlich der so gebildete Gips nur wenig in Wasser löslich ist. Dabei behindert es aber das Garmachen mit vegetabilischen und mineralischen Gerbstoffen nicht, bleibt aber für manche Zwecke nicht ohne ungünstige Einwirkung. Bei Verwendung dieser Säure müssen die Häute vor dem Beizen stark ausgewässert werden, da sich sonst viel Gips in der Hautmasse ablagern und sie brüchig machen würde. Man erkennt dann leicht in solchen Fällen den Gips auf dem Schnitt als mehr oder weniger grosse weisse Tüpfel.

Die als Geheimmittel angebotene Beize von BROGARD in Mörchingen ist nichts anderes als verdünnte Schwefelsäure, welcher neuerer Zeit geringe Mengen Salzsäure oder Essigsäure zugesetzt sind.

Bei Verwendung dieser Mineralsäuren muss man recht umsichtig vorgehen und entweder die Säuremenge nach dem Kalkgehalte der Häute genau bemessen oder die Säure partieweise zusetzen, bis die Häute schlank und weich anzufühlen sind. Die Säure wird nämlich, im Ueberschuss angewendet, von den Hautfasern begierig aufgenommen und zwar auch selbst aus sehr verdünnten Lösungen, so dass eine Schwellung hervorgebracht wird, welche wir durch Beizen gerade zu beseitigen bemüht waren. Man thut daher besser, ein klein wenig Kalk in der Blösse zu belassen, als einen Ueberschuss von Säure anzuwenden. Dabei versagt hier das Lackmuspapier seinen Dienst, weil die Haut stark sauer sein, also nicht geringe Säuremengen enthalten kann, während die Beize ganz neutral reagirt. Man kann aber die Häute selbst prüfen, indem man ein Stück von der Narbenseite flach abschneidet und mit Phenolphthaleinlösung betupft; diese wird rosaroth, solange die Haut noch Kalk enthält, sobald sie neutralisirt ist oder Säure enthält, wird sie vom Phenolphthalein nicht gefärbt.

Reines **Phenolphthalein** ist ein gelblichweisses Pulver, bei 150° schmelzend, wenig in Wasser, leicht in Weingeist mit blassgelblicher Farbe löslich, welche Lösung in alkalischen Flüssigkeiten in Karminroth übergeht; es soll rein sein, weil ein minder reines keinen scharfen Farbenwechsel giebt. Man löst 1 Theil Phenolphthalein in 100 Theilen Alkohol von 90—95 Vol. Procent und giebt von dieser Lösung etwa zwei Tropfen (mehr schadet nicht) zu je 100 cem zu titirender Flüssigkeit. Eine mit Phenolphthalein versetzte Flüssigkeit wird durch die ge-

ringste Spur fixes Alkali in der grössten Verdünnung (1 Theil Phenolphthaleïn auf 10000 Theile Wasser) deutlich roth gefärbt. Eine Spur freier Säure, auch Kohlensäure, bringt diese Färbung wieder zum Verschwinden. Die Ammoniaksalze üben einen störenden Einfluss auf die Empfindlichkeit der Reaktion aus<sup>1)</sup>.

Die Verwendung dieser beiden anorganischen Säuren bietet gewisse Vortheile, so dass deren Nachteile desto lästiger fallen. Nun macht H. R. PROCTER darauf aufmerksam, dass ein Zusatz von *Salmiak* zu einer verdünnten Schwefelsäurelösung (und folglich auch zu der Salzsäurebeize) bedeutend zur Gefahrlosigkeit des Säurebeizens beiträgt: dieses Chlorid paralysirt nämlich die üble Wirkung der freien Säure, wenn sie durch irgend einen Zufall im Ueberschuss zugesetzt worden wäre. Dabei macht H. R. PROCTER auf die günstige Wirkung der Ammoniaksalze zur Beseitigung von Kalk überhaupt aufmerksam, welche hierzu ganz gut geeignet zu sein scheinen; das beim Entkälken freigemachte Ammoniak besitzt nämlich nur ein unbedeutendes Schwellvermögen und wird ausserdem durch Auswaschen leicht beseitigt. Am besten könnte man das Ammoniumsulfat verwenden, welches zu billigen Preisen und in grossen Mengen erhältlich ist. Bei den Säurebeizen würde man mit einem ziemlich geringen Salmiak-Zusatz auskommen und dürfte das doppelte Säuregewicht vollkommen genügen.

**Salmiak**, *Chlorammonium*, *Ammoniumchlorid*,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wird aus dem Gaswasser hergestellt, indem man das wässrige, aus dem Gaswasser gewonnene Destillat mit Salzsäure sättigt. Die zur Trockene eingedampfte Substanz wird entweder durch Destillation oder Umkrystallisiren gereinigt. Reines Salmiak bildet ein weisses krystallisirtes Salz, welches sich im Wasser unter beträchtlicher Wärmeabsorption auflöst. 100 kg kosten etwa 52 M. oder 60 K. pro 100 kg.

**Ammoniumsulfat**, *schwefelsaures Ammoniak*,  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , wird in den Gasanstalten und Koksereien in grossen Mengen durch Einleiten des Gaswassers in verdünnte Schwefelsäure und Eindampfen der Lauge dargestellt und besonders zu Düngerzwecken verwendet. Reines Sulfat bildet wasserhelle, rhombische Krystalle, die sich bei  $20^\circ$  in etwa 1.3 Theil Wasser, bei  $100^\circ$  in gleichem Gewicht Wasser lösen. 100 kg rohen Salzes mit einem Gehalt von 96% kosten 25—28 M., 28—32 K.

Man kann aber bei Sohl- und Blankledern auch jene schwache anorganische Säuren verwenden, welche zwar den Kalk auflösen, aber die Haut nicht schwellen; eine solche Säure ist die *Borsäure*. Doch können dazu auch verschiedene organische Säuren, besonders die Sulfosäuren der aromatischen Gruppe benützt werden.

Die **Borsäure**,  $\text{B}(\text{OH})_3$ , kommt in manchen vulkanischen Quellen (Toskana) vor, oder wird aus Borax (Stassfurt), Boronatrocalcit (Chile), Borocalcit (Kleinasien und Südamerika) gewonnen. Ihr Preis ist in der letzten Zeit sehr gesunken, fast chemisch rein kosten 100 kg bei der chemischen Fabrik KÖNIGSWARTER & EBELL in Linden vor Hannover 58 M. Sie krystallisirt in farblosen Schuppen, löst sich bei  $15^\circ$  in etwa 30 Theilen Wasser auf; sie ist eine nur schwache Säure und bildet verschiedene Reihen von Salzen.

<sup>1)</sup> Dr. FR. BOECKMANN: Chem.-tech. Untersuchungsmethoden“ (Berlin, Jul Springer, 1893), I. 123 u. f.

Mit Aetzkalk oder kohlen saurem Kalk bildet diese Säure das *Calciumborat*,  $\text{CaB}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches sich als Mineral bei Iquique in Peru und in Toskana vorfindet und in Wasser löslich ist.

Die Borsäure wird in 1 —  $1\frac{1}{2}$  0/oigen Lösungen verwendet, in solchen löst sie den Aetzkalk gut auf, ist aber zum Anschwellen der Häute zu schwach; auch dient sie als ein vortreffliches Antisepticum, welches die Zersetzung der Hautmasse hintanhält. Sie dient zum Auswaschen der letzten Kalkspuren und besitzt also wirklich bedeutende Vortheile, so dass der grösseren Verwendung nur der noch ziemlich hohe Preis im Wege stehen dürfte.

Ueberhaupt nimmt die Verwendung von Borsäure und ihrer Verbindungen, besonders des Borax (saures Natriumborat,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) in der Ledererzeugung immer zu. Abgesehen von deren Verwendung zur Beseitigung des Kalkes nach dem Aeschern und der Säure nach der Chromirung der Hautblössen üben sie auch bei der Lobgerbung gute Dienste, indem bei Gegenwart derselben in den Angerührten die Blössen geringe Neigung zum Narbenziehen zeigen, selbst wenn sie in verhältnissmässig starke Brühen eingezogen werden; dabei erhalten die Blössen eine helle Farbe. Diese Eigenschaft der Borsäure ist nach H. R. PROCTER wahrscheinlich auf Verbindungen der Borsäure mit Gerbstoffen zurückzuführen.

BAUER und GYIKETTA empfehlen das ihnen durch das Deutsche Reichs-Patent No. 579 geschützte **Borol**. Dasselbe besteht der Hauptmenge nach aus doppelt Schwefelsaurem Natron  $\text{SO}_4\text{HNa}$ , welchem eine nur sehr geringe Menge Borsäure zugesetzt ist, und das in hellen, glasig durchscheinenden Stücken in den Handel kommt. Das Borol wirkt hauptsächlich durch die halbgebundene Schwefelsäure; vor der freien Säure hat es den Vorzug, dass man damit bequemer und gefahrloser arbeiten und es als schwaches Antisepticum verwenden kann. Es setzt dagegen, wenn es in nicht ausreichender Menge verwendet wird, in der Haut den Gips ab, welcher sich dann schwierig und aus diesem Grunde auch nur zum geringen Theile aus der Blösse entfernen lässt. Anstatt des Borols kann man ganz einfach das viel billigere doppelt Schwefelsaure Natron verwenden, dem man eventuell auch ein wenig Borsäure zusetzt.

Man löst das Borol (oder das doppelt Schwefelsaure Natron) im warmen Wasser auf und giesst die Lösung in das Beizbad, in welchem dann die Blössen getrieben werden.

Das NESBIT'sche Beizverfahren, bei welchem der Kalk durch **Kohlensäure** entfernt werden sollte, zeigte sich als völlig unbrauchbar, weil der Aetzkalk damit nicht — wie erwartet — das lösliche doppelt Kohlen saure Salz bildet, sondern einfach das unlösliche normale Kalkkarbonat in der Haut niederschlägt; so verbleibt in der Blösse fast dieselbe Kalkmenge, wie sie darin vor dem Beizen gewesen ist.

Wir wollen uns jetzt zu den organischen Säuren zuwenden, welche zum Entkälken verwendet werden. Es sind dies in erster Reihe die Essig- und Milchsäure, dann die Kresotinsäure und verschiedene Sulfosäuren.

Die **Essigsäure**, welche auch zum Schwellen verwendet wird, neutralisirt den Aetzkalk zu dem leicht löslichen essigsäuren Kalk (Calciumacetat). Es genügt der weisse Holzeßig, weil die gereinigte und concentrirte Essigsäure zu theuer ist. Der rohe, braune Holzeßig ist aber nicht verwendbar, weil er noch viele brenzliche Stoffe enthält, welche die Haut zusammenziehen, so dass sie später in den Farben nicht mehr aufgeht und eine wilde Narbe beibehält; auch gerbt dann die Haut schlecht, wenn auch rasch aus. Besondere Vortheile bietet also dieses Beizmittel nicht.

**Essigsäure**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , ist die am längsten bekannte Säure und wird entweder durch Vergähung von Alkohol (resp. alkoholhaltigen Flüssigkeiten, wie Wein, Obstwein, Bier) oder durch trockene Destillation von Holz gewonnen; der auf die erste Art gewonnene Essig wird zumeist zu Speisezwecken, auf die zweite Art aber zu technischen Zwecken verwendet. Der Essig ist eine 2 - 10% Essigsäure enthaltende wässrige Lösung; die wasserfreie Essigsäure, der sog. Eisessig, erstarrt in der Kälte zu einer krystallinischen Masse.

Der rohe Holzeßig ist braun gefärbt und enthält ein brenzliches, widrig riechendes Oel, in welchem auch der Methylalkohol (Holzgeist) enthalten ist. Reiner Holzeßig wird mit 60—70% Essigsäure auch als Essigessenz gehandelt. Bisweilen kommt die Verfälschung mit Mineralsäuren, besonders Schwefelsäure, vor. Die Stärke der Essigsäure wird entweder aus ihrem spec. Gewichte oder durch Titration bestimmt.

Die *essigsäuren Salze* oder *Acetate* sind in Wasser löslich. Das **Calciumacetat**,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ , bildet feine in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche aus der wässrigen Lösung durch Alkohol ausgefällt werden. Die *Eisenacetate* sind für das Schwärzen des Leders von ziemlicher Wichtigkeit.

In Amerika werden jetzt beim Farb-, Glaçé- und Chromleder grosse Mengen **Milchsäure** zum Entkälken verwendet. Diese Säure kann sowohl ein Verfallen als auch ein Anschwellen der Häute verursachen, je nachdem man sie in einem kalten oder warmen Bade anwendet: bei 14—16° Wärme schwellen die Häute an, bei 33—38° verfallen dieselben.

Die **Milchsäure** wird jetzt auch im grossen dargestellt<sup>1)</sup>. Die Chemie unterscheidet die *Fleischmilchsäure*, welche im Jahre 1808 von BERZELIUS in der Muskelflüssigkeit entdeckt wurde, die *Gährungsmilchsäure* von SCHEELE im Jahre 1780 in saurer Milch vorgefunden, und die *gewöhnliche Milchsäure*, aus gleichen Molekülen der beiden vorigen gebildet. Diese Säure,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , entsteht durch die Milchsäuregähung des Zuckers (Milchzuckers, Rohrzuckers) und ähnlicher Körper (Dextrin, Gummi, Stärke), die unter dem Einfluss der Milchsäurebakterien in Gegenwart faulender Eiweissstoffe (namentlich von Kasein) bei etwa 35—50° in 8—10 Tagen verläuft<sup>2)</sup>.

Die käufliche „technische“ Milchsäure stellt einen dunkel gefärbten, eigenthümlich riechenden Syrup von etwa 29° Bé. (spec. Gewicht = 1.248) dar, welcher etwa 50% der „gewöhnlichen“ Milchsäure enthält und sich mit Wasser in allen Verhältnissen abmischt. Sie liefert mit Oxydationsmitteln (z. B. mit Chromsäure,

1) In Deutschland von C. H. BÖHRINGER & SOHN in Nieder-Ingelheim a. Rh. und von Dr. OTTO EBERHARD & Co. in Ludwigslust a. M.

2) Eine sehr instructive Abhandlung über die Herstellung und Eigenschaften der Milchsäure ist in der „Oesterr. Chemiker-Zeitung“ 1899, 15, 446 von Dr. C. DREHER in Freiburg i. B. erschienen.

zu deren Reducirung sie bei der Chromgerbung empfohlen wurde) Aldehyd, resp. Essigsäure.

Die *milchsauren Salze* oder *Laktate* lösen sich meist leicht in siedendem Wasser auf. **Calciumlaktat**,  $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$ , bildet kurze Nadeln, in 9·5 Theilen kalten Wassers löslich.

AVERY, Mitbesitzer der Avery Chemical Co. in Boston, Devonshire-Street, Mass. U. S. A., welcher sich deren Verwendung zum Beizen in Amerika patentiren liess, empfiehlt nachfolgende Verwendungsmethoden:

Für Kalb-, Schaf- und Ziegenfelle zu Marokko, Handschuh- und Fantasieleder werden die Häute nach dem Abhaaren wie gewöhnlich mit Wasser ausgewaschen und dann in ein Haspelgeschirr eingebracht, welches vorher mit warmem Wasser und Milchsäure gefüllt wurde. Die Quantität der Milchsäure hängt von der Menge der in den Blössen vorhandenen Kalkmenge ab, jedoch sollen in der Regel 2 0/0 von dem Gewichte der rohen Haut genügen, welche in der hundertfachen Menge Wasser aufgelöst werden. Für schwere Leder oder Sohlleder nimmt man etwas mehr Milchsäure, etwa 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 0/0, da sie mehr Kalk zu enthalten pflegen.

Das Beizen selbst wird in verschiedener Weise ausgeführt; gewöhnlich unterstützt man die Wirkung der Säure durch Bewegung. Man lässt die Blössen in einer etwa halbprocentigen Beizbrühe je <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunde laufen, und <sup>1</sup>/<sub>4</sub>—<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde ruhig liegen; diese Operationen werden bei leichteren Fellen dreimal, bei schwereren Häuten bis sechsmal wiederholt. Oder man lässt die Blössen, etwa eine halbe Stunde, und zwar so lange laufen, bis sie weich geworden sind, nimmt sie dann heraus und bearbeitet sie auf dem Baume in gewöhnlicher Weise; dann kommen die Blössen noch einmal in ein etwa 35° warmes Milchsäurebad, worin sie 2—3 Stunden verbleiben und dann zur Gerbung vorbereitet sind. Für die nächste Parthie wird das erste Bad abgelassen und das zweite Bad als das erste benützt; ein frisches Bad ist dann für die zweite Beize unerlässlich. Die Zeitdauer wird bei dieser zweiten Methode selbstverständlich nach der Natur des Leders abgekürzt oder verlängert.

W. EITNER spricht sich gegen die Verwendung dieser Säure aus<sup>1)</sup>, weil sie zum blossen Entkälken viel zu theuer sei und gegenüber anderen Säuren keine speciellen Vortheile gewähre. Der erste Einwand ist insoweit begründet, da man bei uns 100 kg Milchsäure mit 50 0/0 noch zu 50 M. verkauft, sie dürfte jedoch mit der anwachsenden Konkurrenz billiger werden, wie es bereits in Amerika der Fall ist. Sie besitzt aber den, besonders für die Chromgerbung wichtigen Vortheil, dass sie nicht nur die Blössen vollständig entkälkt, sondern sie auch mässig zusammenzieht, ohne die Hautsubstanz irgendwie anzugreifen. Selbstverständlich darf sie aber nicht in so grossen Mengen angewendet werden, dass darin leichtere

1) „Der Gerber“, 1898, 564, 55.

und lockere Felle (z. B. Schaffelle) glasig werden; bei der gewöhnlich verwendeten Konzentration ist dies auch nicht zu befürchten, weil sie auch in 2%igen Lösungen auf die Hautfaser nur wenig lösend einwirkt, wie dies bereits REIMER bewiesen hat.

E. HAUFF in Feuerbach empfiehlt die **Kresotinsäure**, von welcher 5 g pro 1 kg geschweller Blösse genügen; das abgewogene Pulver wird zuerst mit warmem Wasser zu einem Brei verrührt und dieser in die 28—30° warme Beizbrühe eingebracht. Die Blössen werden darin je nach der Stärke 2—5 Stunden getrieben und dann 12—24 Stunden in dieser Beize belassen; die Kresotinsäure löst sich in der Brühe nach und nach auf, je nachdem sie an den Kalk gebunden wird. Sie wirkt auch als schwaches Antisepticum und man kann daher die Beize drei- bis viermal verwenden, wobei man mit dem Kresotinbrei (etwa 3 g Kresotinsäure pro 1 kg Blösse) zubessert. Nach drei- bis viermaligem Gebrauche ist die Beizflüssigkeit aber zu stark kalkhaltig und muss weggeschossen werden.

Die **Kresotinsäuren** oder *Oxytoluylsäuren*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , sind in 10 Homologen bekannt. Die uns hier interessierende Kresotinsäure wird als Nebenprodukt der Salicylsäure-Fabrikation gewonnen; sie stellt ein rötliches Krystallmehl vor, welches in kaltem Wasser wenig, in heissem mehr löslich ist, mit Kalk und anderen freien Alkalien aber sehr leicht lösliche Verbindungen eingeht.

Die Kresotinsäure wird wegen ihres ziemlich hohen Preises und auch ziemlich schlechten Wirkung (die Blössen verfallen darin nicht, werden rau und ohne Bewegung leicht fleckig) nur wenig verwendet; alte zugebesserte Beizbrühe soll angeblich besser beizen, aber nicht infolge der Kresotinbeize selbst, sondern durch die darin enthaltenen Zersetzungsprodukte der organischen Hautstoffe. W. EITNER meint dennoch, dass sie bei einigen Feinledersorten, z. B. bei Chevreaux, wo deren Gestehungskosten nicht so in Frage kommen, gute Dienste leisten könnte.

Eine grössere Verbreitung hat die *Kresolsulfosäure* gefunden, welche unter dem Namen *Anticalcium* als dunkelbraune Flüssigkeit von 26° Bé zum Preise von 24 M. pro 100 kg in den Handel kommt. Sie ist leicht mit Wasser abmischbar, besitzt eine stark saure Reaktion und enthält an 30% Schwefelsäure, welche an Kresol gebunden ist. Sie übertrifft die Kresotinsäure an Ergiebigkeit und wirkt stark antiseptisch, so dass die Häute aus schlechtem Wasser gesund und voll in die Farben gelangen und darin nicht verfallen. Diese saure Verbindung bildet mit dem Kalk den im Wasser leicht löslichen kresolsulfosauren Kalk, zum Unterschied von freier Schwefelsäure, welche den ziemlich schwer löslichen Gips bildet. Das Anticalcium wird dem lauwarmen Bade zugesetzt, während die Häute treiben, dann lässt man sie 12 Stunden ruhen und spült sie darauf in reinem Wasser aus. Für je 1 kg Blösse werden 10 g Anticalcium berechnet, und man kann die Beize drei- bis viermal unter Zubessern mit frischem Präparat benützen, bevor man sie weggiesset.

Das Anticalcium wird mit Erfolg für Vache-, Blank-, Riemen- und Sohlleder verwendet; Oberleder werden darin bei gewöhnlicher Behandlung zu fest.

Auch mit Rohrzucker bildet der Kalk lösliche Verbindungen, sog. Calciumsaccharate, und aus diesem Grunde werden zum Entkälken von Häuten verschiedene *zuckerhaltige Stoffe* verwendet. Schon vor Jahrhunderten haben die Mauren Honig und Feigen bei Herstellung des Marquins angewandt, und auch heute noch verwenden die Türken bei Bockleder den Zucker zum Auswaschen der Blössen. Bei Benützung dieser Stoffe ist eine Schädigung der Häute ausgeschlossen, aber das ist auch ihr einziger Vorzug. Dennoch hat es nicht an Versuchen gefehlt, den Zucker in die moderne Lederindustrie einzuführen.

Im Jahre 1840 empfahl TURNBULL in England Zuckerlösungen aus Melasse zum Entkälken. Im Jahre 1887 kam aus Amerika als Geheimmittel ein Präparat in den Handel, welches aus Stärkezucker bestand. Auch liess sich NORRIS in Amerika ein Verfahren patentiren, bei welchem die Beizbrühe mit Zucker und Schwefelblumen angestellt und nach Einbringen der Blössen in dieselbe Schwefelwasserstoffgas eingeführt werden sollte. In solcher Beize wird der Kalk durch Zucker zu Kalksaccharat und durch Schwefelwasserstoff zu Calciumsulphydrat gebunden, welche Verbindungen im Wasser löslich sind und daher aus der Blösse durch Auswaschen leicht entfernt werden können. Die Schwefelblumen sind völlig zwecklos, da sie ohne jede Wirkung bleiben. Auch ist der Schwefelwasserstoff ein nach faulen Eiern widerlich riechendes und dabei giftiges Gas, welches die Arbeiter stark belästigen würde; ausserdem ist das gebildete Calciumsulphydrat kein neutrales, sondern ein alkalisches Salz, welches die Blössen prall erhält und die Hautsubstanz noch weiter zersetzt: diese beiden Umstände sind in dem Maasse nachtheilig, dass man dieses Verfahren völlig verwerfen muss.

### b) Die Mistbeizen.

Die Mistbeizen können als ein Prototyp der eigentlichen Beizen dienen, sie sollen nicht nur den Kalk, sondern auch den sog. Schmutz aus den Blössen entfernen, damit ein mildes und weiches Leder erlangt wird. Der Schmutz besteht, wie wir bereits wissen, zum Theil aus festen Gebilden (Haarresten und Haarbalg), zum Theil aus gelöster Hautsubstanz und den verschiedenen Kalkverbindungen, so mit Leimstoffen, Fett u. a. Diesen Schmutz kann man in einen mehr oder weniger löslichen Zustand überführen und dann entleeren, was gerade durch die Mistbeizen geschehen kann.



### 1. Vogelmist- und Hundekoth-Beize.

Es werden zweierlei thierische Auswurfstoffe u. z. der Vogelmist und der Hundekoth zum Beizen verwendet, welche eine sehr abweichende Zusammensetzung besitzen und aus diesem Grunde auch verschieden einwirken, obwohl sie wieder in mancher Hinsicht gleiche Wirkungen ausüben. Diese Wirkung können wir zwar direkt gar nicht beobachten, obgleich es an äusseren Merkmalen für die Veränderung der Blösse nicht fehlt: so bemerken wir, dass die Blösse aus der Aescherschwulst in den Zustand der Dünne, Flachheit und Zähigkeit zurückkehrt, welchen sie vor dem Aeschern besass; man kann auch ein Glatt- und Schleimigwerden der Aussenparthien wahrnehmen, aber dies alles erklärt uns die eigentlichen Beizvorgänge nicht.

Das Verfallen der Blössen in der Mistbeize wird weder durch die Neutralisation des Aetzkalkes noch durch Ammoniaksalze und Phosphorsäure herbeigeführt, obwohl die letztere im Vogelmiste in nicht unbedeutenden Mengen vorhanden ist, sondern es ist nach W. EITNER'S Untersuchungen die Hautsubstanz selbst und gar nicht der Kalk, auf welche die Mistbeize zunächst einwirkt. Die Hautsubstanz wird durch diese Beize aus dem gequollenen Zustande in einen flüssigen übergeführt, in welchem die Kalkverbindung als schleimige Masse und mit ihr zugleich das Schwellwasser aus der Blösse heraustritt, durch welches gerade die Blösse in den prallen Zustand versetzt war. Mit dem Schwellwasser schwindet auch die Aescherschwulst und das Glattwerden der Blösse wird durch den Austritt der schleimigen, alkalisch reagirenden Kalkverbindung mit der Hautsubstanz erklärt. Dieser Hautschmutz wird zwar durch die Mistbeize nicht zersetzt, aber bei dem nachfolgenden Läutern in warmem Wasser oder durch mechanische Bearbeitung aus der verfallenen Blösse leicht entfernt.

Trotz dieser gleichartigen Wirkung ist der Effekt der Vogelmist- und Hundekothbeize auf die Blösse infolge noch anderer Einflüsse ein recht verschiedener. In der Praxis wird die Wirkung der *Vogelmistbeize*, welche hauptsächlich aus Tauben- und Hühnerdünger besteht, als eine scharfe und stechende bezeichnet: die Blössen verfallen zwar darin rasch und werden glatt, bleiben aber derb und zuglos, selbst bei richtiger Einwirkung dieser Mistbeize. Der *Hundekoth* wirkt dagegen mehr erweichend und lockernnd, er zehrt auch mehr an der Haut. Man könnte also vielleicht die Wirkung beider Mistbeizen dahin definiren, dass der Vogelmist mehr auf den Schmutz, der Hundekoth mehr auf die Hautsubstanz lösend einwirkt. Aber solche Unterschiede sind principiell nicht vorhanden, obwohl sie infolge von Nebenumständen zuletzt zu Tage treten. Aus diesem Grunde wird die Vogelmistbeize für lohgare Leder, bei welchen grössere Lederhaftigkeit und weniger Zug, die Hundekoth-

beize aber für solche Ledersorten, bei denen grösstmögliche Zügigkeit (wie bei Handschuhledern, feinen Schuhoberledern) beansprucht wird, verwendet.

Der Vogelmist unterscheidet sich von dem Hundekoth in chemischer Zusammensetzung wesentlich, und zwar schon aus dem Grunde, weil der erstere auch diejenigen Stoffe enthält, welche bei Säugethieren mit Harn abgehen, also hauptsächlich die Harnsäure und ihre Salze.

Diese verschiedene Zusammensetzung lässt sich aber durch chemische Zusammensetzung der verschiedenen Exkremente nicht nachweisen, indem wir zwar Durchschnittsanalysen von Tauben- und Hühnermist, nicht aber von Hundekoth anführen können. Der Hundekoth ist nämlich in seiner Zusammensetzung ausserordentlich schwankend, diese richtet sich ganz nach der Nahrung, wie auch danach, ob er fest oder dünnflüssig ist; der Wassergehalt schwankt zwischen 30–88%, der Gehalt an Stickstoff in der Trockensubstanz zwischen 5·9–10·8%<sup>1)</sup>.

Der Vogelmist zeigt die nachfolgende Zusammensetzung:

	Taubenmist	Hühnermist
Wasser . . . . .	51·9	56·0
organische Substanz . . . . .	30·8	25·5
Stickstoff . . . . .	1·76	1·63
Phosphorsäure . . . . .	1·78	1·54
Kali . . . . .	1·00	0·85
Kalk . . . . .	1·60	2·40
Kieselsäure und Sand . . . . .	2·02	3·52

Als Beispiel der Zusammensetzung des Hundekothes sei die nachfolgende Analyse (aus einem Aufsätze über „Gährung in der Lederindustrie“ von J. T. Wood im „Journal of the Society of Chemical Industry“ vom 31. März 1894) angeführt:

Wasser . . . . .	31·01	°
organische Stoffe . . . . .	14·15	„
Calcium, Ca . . . . .	43·05	„
Magnesium, Mg . . . . .	0·087	„
Kalium, K . . . . .	0·302	„
Natrium, Na . . . . .	0·438	„
Silicium, Si . . . . .	0·004	„
Phosphortetroxyd, PO <sub>4</sub> . . . . .	3·446	„
Kohlensäureanhydrid, CO <sub>2</sub> . . . . .	7·464	„
Chlor . . . . .	0·037	„
Eisen und Rest . . . . .	0·008	„

Die verschiedene chemische Zusammensetzung des Hundekothes ist auch aus den nachfolgenden Resultaten der Elementaranalysen ersichtlich:

	Hundekoth bei Brot-Diät	bei Futter-Diät
Kohlenstoff . . . . .	47·39 %	43·44 %
Wasserstoff . . . . .	6·59 „	6·47 „
Stickstoff . . . . .	2·92 „	6·50 „
Sauerstoff . . . . .	36·08 „	13·58 „
Aschengehalt . . . . .	7·02 „	30·01 „

In einer Probe von Hundekoth fand J. T. WOOD („Anmerkungen zur Zusammensetzung und Einwirkung der Hundekothbeize“ im „Journal o. t. S. Ch. Industry“,

<sup>1)</sup> Nach freundl. Privatmittheilungen von Dr. J. KOENIG (Münster i. W.) und J. T. WOOD (Nottingham).

vom 30. November 1898) 85% Wasser, 10% organische und 5% anorganische Stoffe; davon sind etwa 3% organ. und 1% anorgan. im Wasser löslich. Die Mineralstoffe zeigten die nachfolgende Zusammensetzung:

In Wasser löslich 4.02	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Natriumchlorid und Natriumsulfat} \dots\dots 1.37 \% \\ \text{Natriumphosphat} \dots\dots\dots 2.65 \text{ „} \\ \text{Erdphosphate} \dots\dots\dots 81.37 \text{ „} \\ \text{Eisenphosphat} \dots\dots\dots 2.09 \text{ „} \\ \text{Calciumsulfat (Gips)} \dots\dots\dots 4.52 \text{ „} \\ \text{Kieselsäure und Sand} \dots\dots\dots 7.94 \text{ „} \end{array} \right.$
Im Wasser unlöslich 95.92	

Auch die Menge des täglich producirten Hundekothes ist selbstverständlich je nach der Grösse des Individuums und der Fütterungsweise sehr verschieden; im grossen Durchschnitt liefert ein Hund etwa 15 g wasserfreie Auswurfstoffe täglich.

Die verschiedene Wirkung der beiderlei Mistbeizen ist aber von deren chemischen Bestandtheilen nicht direkt abhängig, sondern diese dienen nur als geeignete Nährmedien für verschiedene Gährungserreger, welche sich darin entwickeln.

Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde zunächst durch den Umstand bewiesen, dass seiner Zeit in manchen Kidlederfabriken die MAYER'sche Bakterienflüssigkeit mit Erfolg eingeführt wurde. Diese bereitet man durch Auflösen von je 1 Th. phosphorsauren Kali, phosphorsauren Kalk, schwefelsaurer Magnesia und 2 Theilen weinsauren Ammoniak in 100 Th. Wasser; zu dieser Lösung werden 2 Th. alter Beizbrühe oder eines Aufgusses aus Hundekoth oder Taubenmist als Gährungsferment zugesetzt, worauf man selbe einige Tage stehen lässt<sup>1)</sup>. Die vergohrene Beize zeigt dieselbe Wirkung wie die Mistbeize selbst.

W. EITNER hat zuerst versucht, die Wirkung der Mistbeizen und ihre Ursache aufzuklären; später haben sich damit Dr. POPP und Dr. BECKER in Frankfurt a. M. und in neuester Zeit J. T. WOOD in Nottingham (England) mit diesen Studien befasst. Diese Forscher sind zu nachfolgenden Resultaten gekommen.

Wie bei jeder Gährung können auch hier entweder die Gährungserreger selbst, also die Schimmel-, Hefe- und Spaltpilze oder ihre Ausscheidungs- und Zersetzungsprodukte die Wirkung ausüben.

Was die Mikroorganismen selbst anbelangt, so sind in den Mistbeizen überwiegend Spaltpilze oder Bakterien vorhanden, von denen vielleicht die einen den plasmatischen Bestandtheil der Haut, also die Zwischenzellsubstanz, die anderen aber die Hautfasern selbst angreifen; die letzteren wirken so für unsere Zwecke nachtheilig. Dabei kommen hier nicht, wie bei den meisten technisch wichtigen Gährungen (wie z. B. in der Bierbrauerei, Spiritusbrennerei, Hefe- und Käseerzeugung), die

<sup>1)</sup> W. EITNER hat dieselben Resultate mit einem billigeren Beizansatz erhalten, welcher aus je 1 Th. phosphorsaurem Kali, schwefelsaurer Magnesia, salpetersaurem Kalk und Chlorcalcium in 100 Th. Wasser hergestellt und hierauf mit einer geringen Menge alter Beizeflüssigkeit inficirt wurde.

letzten Gährungsprodukte selbst in Betracht, weil die benützten Beizen fortgelassen werden. Um zu erkennen, welcher von den zwei früher angeführten Faktoren bei den Beizprocessen wirksam ist, sterilisirte W. EITNER einen Theil der bereits in Gährung stehenden Beize, wodurch er darin die Gährungserreger abtödtete, während ein anderer Theil davon in reinem Zustande belassen wurde. Den höchsten Effekt zeigten ihm die Blössen aus der unveränderten Beize, sie waren am meisten verfallen, glatt und gelockert; bedeutend geringer war der Effekt in den sterilisirten Beizen, gar keiner im sterilisirten Wasser. Der Haupteffekt war aber erst an den gegerbten Ledern bemerkbar: die in gährender Brühe gebeizten Proben waren immer die mildesten, während die aus dem Wasser bleichig ausfielen.

Aus diesen Versuchen meinte W. EITNER den Schluss ziehen zu dürfen, dass der vegetativen Thätigkeit der Gährungsorganismen die Beizwirkung in erster Reihe zukommt, während die Ausscheidungsprodukte erst in zweiter Reihe in Betracht kommen sollen. Durch die Gährungsorganismen werden gewisse Bestandtheile der Hautsubstanz verflüssigt und die Haut wird so mehr oder weniger entleert und dünner gemacht, wodurch auch das ganze Hautgewebe zügiger wird.

Aber diese Ansicht wurde durch die neueren Arbeiten sowohl J. T. WOOD's als auch Dr. POPP's und Dr. BECKER's nicht bestätigt. Diesen Forschern ist es nämlich nach jahrelangen Arbeiten endlich doch gelungen, künstliche Beizen herzustellen, welche die Mistbeizen auch nach im grossen Massstabe ausgeführten Versuchen völlig ersetzen können, so dass man annehmen muss, dass jene Fachmänner auch die thatsächliche Wirkungsweise der Mistbeizen erforscht haben.

J. T. WOOD hat seine Studien auf den Hundekoth beschränkt<sup>1)</sup> und darin über 90 verschiedene Bakterienarten vorgefunden, welche mit dem Alter des Mistes wechseln; er meinte daher zuerst, dass es überhaupt kein specielles Beizebakterium giebt, und erzielte auch wirklich mit Reinkulturen keine befriedigenden Resultate, obwohl hiermit die Blössen besser verfielen, als mit Chemikalien. Eine Mischung von Bakterienkulturen dagegen mit Aminen übte eine nahezu gleiche Wirkung aus wie die Hundekothbeize selbst. Diese Ansicht hat J. T. WOOD infolge seiner weiteren Studien in der Hinsicht berichtigt, dass es wirklich zwei Bakterienarten giebt, welche das grösste Beizvermögen besitzen, wenn sie zusammen kultivirt werden; für sich allein haben sie nur ein geringes oder gar kein Beizvermögen. Aus diesen Thatsachen ist ersichtlich, dass die Lebensthätigkeit dieser Bakterien eine symbiotische ist<sup>2)</sup>. Diese Bakterien beizen

1) „Journal of the Society of Chemical Industry“, 1898, vom 30. November.

2) Symbiose ist das Zusammenleben verschiedener pflanzlichen Organismen, womit zumeist ein Vortheil für die Ernährung der betreffenden Gewächse verbunden ist.

die Haut, indem sie Enzyme produciren, welche gewisse Bestandtheile der Haut auflösen. WOOD versuchte daher die durch Bakterien entwickelten Fermente, die sog. Enzyme, zu isoliren, was ihm auch wirklich gelungen ist.

J. T. WOOD hat durch seine Arbeiten bewiesen, dass wenigstens in der Hundekothbeize die lebenden Bakterien selbst keine Beizenwirkung ausüben und daher überflüssig sind, und dass bloss die Enzyme oder die löslichen nicht organisirten, von den Bakterien gebildeten Fermente, sowie die organischen Aminverbindungen und Ammoniaksalze (welche durch Einwirkung der Enzyme und Fermente auf die organischen Stoffe entstanden sind) die hauptsächlichsten Faktoren darstellen. Jede von diesen Substanzgruppen allein verwendet macht die Haut verfallen, aber die richtige Wirkung der Mistbeize beginnt nur dann, wenn beiderlei Gruppen anwesend sind. WOOD beseitigte die Amine aus der Kothbeize durch Destillation mit Soda, wobei er sie in Salzsäure auffing; er schlug dann die löslichen Fermente mit starkem Alkohol nieder. Wenn er darauf von beiderlei Stoffen eine halbprocentige wässerige Lösung herstellte, so erhielt er eine Beize, welche auf die Haut in derselben Weise wie die ursprüngliche Kothbeize selbst einwirkt, ohne dass eine nachtheilige Wirkung der schädlichen Gährungsorganismen auf die Haut zu befürchten wäre.

In Verfolg seiner Versuche meinte W. EITNER, dass unter den Zersetzungsprodukten, welche durch die Thätigkeit jener Mikroorganismen entstehen, auch Peptone, stickstoffhaltige Körper, gebildet werden, welche dann selbst auf die Hautbestandtheile lösend einwirken, und so die Wirkung der Organismen unterstützen und beschleunigen. Diese Ansicht hat sich EITNER auch experimentell zu beweisen bemüht, und der Beweis ist ihm auch gelungen; ja die WOOD'schen Versuche haben diese Meinung völlig bekräftigt. Wenn aber diese Ansicht richtig ist, so ist damit auch die Aufklärung der verschiedenen Wirkung von Hundekoth und Vogelmist gegeben. Die Harnsäure des Vogelmistes zersetzt sich nämlich beim Vergähren nicht in Peptone, sondern in Ammoniak und dessen Verbindungen, und wohl aus diesem Grunde werden die Vogelmistbeizen als scharf und stechend bezeichnet. Ausserdem befinden sich auch in beiderlei Mistarten verschiedene Gährungserreger<sup>1)</sup>, welche auch abweichende Gährungen zur Folge haben müssen. Auch soweit sie aus der Luft in die Mistbeizen gelangen, entwickeln sie sich in dem Hundekoth oder Vogelmiste je nach ihren Anforderungen mehr oder weniger; es giebt ausserdem an verschiedenen Orten auch verschiedene Arten von Spaltpilzen und wo schädliche Bakterien in grösserer Menge vorkommen, dort kann auch die Mistbeize ungünstige Wirkungen ausüben, wie man sie an

1) W. EITNER'S Ansicht, dass frischer Koth keine Fermentorganismen enthält, ist irrig: siehe HEIM'S „Lehrbuch der bakteriol. Untersuchung“ (Stuttgart, Enke, 1894), 381; dagegen ist der normale Harn der gesunden Blase keimfrei (ebendort 423), enthält aber grosse Mengen von Mikroorganismen kurz nach der Entleerung.

anderen Orten nicht beobachtet. Das sind aber Ausnahmefälle, welche von uns nicht in Betracht gezogen werden können. Jedenfalls folgt auch aus dieser theoretischen Erwägung, dass die beiden Mistarten abweichende Wirkungen auf die Haut ausüben müssen.

Auf die Arbeit J. T. WOOD's zurückkommend, wollen wir zuerst das Ergebniss seiner chemischen Untersuchungen näher betrachten. Von den Mineralsubstanzen, welche in den Mistbeizen vorkommen, machen nur Chloride die Haut verfallen, die übrigen sind unwirksam, sofern sie nicht den Bakterien als Nahrung dienen. Auch die organischen Säuren (unter anderen wurden die Ameisensäure, Essigsäure, Butter-säure und Milchsäure vorgefunden), die als Salze alkalischer Erden und Amine vorkommen, sind nur von unwesentlichem Einfluss. Wichtiger sind die Amidosäuren (Leucin, Tyrosin, Glutamin u. a.), mit diesen verfällt die Blösse beträchtlich, aber noch nicht genügend.

Bei den mit schwachen Säuren angestellten Versuchen hat WOOD gefunden, dass milchsaures Ammoniak auch die letzten Spuren von Kalk beseitigt und dabei die Entwicklung von peptonisirenden Bakterien unterstützt. Auf seine bakteriologischen Arbeiten werden wir noch später zurückkommen.

Der Taubenmist kommt jetzt Dank der grossen Liebhaberei für Tauben<sup>1)</sup> in bedeutenden Mengen in den Handel und wird sogar als Dünger verkauft; der Hundekoth kann rein nur aus den nicht zu vielen Hundeanstalten bezogen werden. Beiderlei Exkremeute erhalten ziemlich bedeutende Wassermengen und unterliegen daher leicht dem Verderben. Der Hundekoth wird nicht selten besonders mit Schweine- und Menschenkoth verfälscht, wodurch die Häute nicht nur in ihrer Textur leiden, sondern namentlich bei der Färbung hässliche Flecke (von den Gallenfarbstoffen des Menschenkothes) bekommen. Auch kann es leicht vorkommen, dass die in solch verfälschtem Material gebeizten Felle gerade so prall und dick bleiben, wie sie vor dem Beizen gewesen sind.

Der Hundekoth trocken aufbewahrt, würde sich von selbst erhitzen, verbrennen und dadurch unbrauchbar werden. Man füllt ihn daher in Fässer ein, begiesst ihn mit Wasser, damit er darin erweicht, und lässt ihn mindestens 14 Tage gähren, bis er sich in Breiform aufgeweicht hat. Er kann so mehrere Monate in zugedeckten Fässern stehen bleiben, ohne an Beizkraft zu verlieren.

Bei der Verwendung rührt man den Hundekoth in siedend heissem Wasser auf (dadurch werden zahlreiche Bakterien, nicht aber deren Sporen abgetödtet), bis bei mehrmaligem Aufguss alles Lösliche entzogen wird und bloss Sand und Knochen zurückbleiben. Aber man muss den

1) Eine Taube soll jährlich etwa  $2\frac{3}{4}$  kg Exkremeute liefern; der Taubenmist kommt mit 10—50% Wasser in den Handel.

Sand nochmals in der Brühe absitzen lassen, weil er sonst die Narbe beschädigen könnte; am besten geschieht dies in einem grösseren Fasse und zieht dann die Brühe ab.

Für 100 Stück junge Kalbfelle rechnet man 10—12 l, für 30 Dutzend Schaffelle etwa 25 kg Hundekoth; auf 1000 Stück junge Lammfelle nimmt man 10—12 l des mit Wasser verdünnten Breies. Die Beize wird in das Haspelgeschirr eingegossen und mit der nöthigen Wassermenge verdünnt. Die Anfangstemperatur der Beize soll zwischen 20—35° je nach der Fellsorte und Jahreszeit betragen. Die Blössen sollen in der Beize 2—3 Stunden oder höchstens so lange verbleiben, bis die Fleischreste leicht abgehen. Allzulanges Verbleiben in der Mistbeize ist den Blössen schädlich.

Die mistgebeizten Häute werden am besten gleich in der Beizbrühe sauber abgspült und sogleich auf den Baum oder die Maschine zum Abziehen gebracht. Kommen sie nämlich in frisches Wasser, so wird das Fleisch wieder zähe und geht nicht so leicht ab wie aus der Beize, wo das Fleisch mürbe bleibt und mit leichtem Zug entfernt werden kann. Da es aber nicht immer möglich ist, die Häute gleich aus der Beize abzuziehen, so setze man ihnen nur wenig Wasser zu, damit die Mürbigkeit des Fleisches wenigstens noch zum grössten Theil erhalten bleibt.

In den Mistbeizen können verschiedene bösartige Gährungen eintreten, welche den Häuten sehr nachtheilig sind. In solchen Fällen werden nicht nur die zwischen den Hautfasern abgelagerten plasmatischen Stoffe, sondern auch die Hautfasern selbst angegriffen, wodurch entweder die ganze Haut mürbe und leicht zerreissbar wird, oder es werden nur einzelne Stellen in der Blösse beschädigt, wodurch verschiedene Beizenflecke entstehen. Werden aber die Blössen beim Verbeizen leer, so rührt das nicht von einer besonderen Bakterienart her, sondern sie sind nur die Folge einer zu langen Einwirkung der normalen Beizfermente, welche zu viel Hautsubstanz der Blösse weggenommen haben; aus diesem Grunde werden auch die Leder nicht mürbe, weil die Hautfasern unberührt geblieben sind. Die Beizdauer muss daher auch bei normaler Beizbrühe eine gewisse Zeit betragen, welche sich nach der Wärme, Konzentration und Textur der Blösse, sowie nach dem Vergährungsgrade der Beize selbst richtet.

Die Temperatur übt einen grossen Einfluss auf den Erfolg des Beizens aus, was davon herrührt, dass die Fermente ein gewisses Wärmeoptimum (d. h. einen gewissen Wärmegrad, bei welchem sie sich am besten entwickeln) verlangen, welches hier in den Mistbeizen etwa 30° beträgt. Bei höheren Temperaturen treten verschiedene Uebelstände viel leichter ein, als bei niedrigeren, weil sich die eigentlichen Fäulnissbakterien gerade bei höherer Wärme schneller entwickeln und daher auch zur grösseren Wirkung kommen; ausserdem erweicht bei höherer Temperatur die Haut-

substanz viel mehr und erliegt so eher den Angriffen der Fermente und Organismen. Es ist also besser, bei einer niedrigeren Temperatur von 16—20° längere Zeit als bei höherer Temperatur kürzere Zeit zu beizen, abgesehen davon, dass im letzteren Falle die Blössen leicht anbrennen. Es kommt nicht gerade selten vor, dass die zuerst eingebrachten Häute von einer Parthie in eine zu stark angewärmte Brühe gelangen, so dass sie verleimt werden; die später eingebrachten Blössen finden schon die Beize genügend abgekühlt und brauchen nicht Schaden zu leiden. Hierdurch erklärt es sich, weshalb ein Theil einer gleichzeitig gebeizten Parthie Blösse beschädigt werden kann und der andere nicht. Wer derartigen Vorkommnissen ausweichen will, der lasse die Beize normal warm sein, erwärme aber die Blössen durch vorheriges Eintauchen in warmes Wasser.

Was die Konzentration der Beizbrühe anbelangt, so entwickeln sich in einer stärkeren Beize, welche mehr Nährstoffe enthält, auch grössere Mengen von Spaltpilzen, aber nur bis zu einem gewissen Grade, denn die von den Organismen ausgeschiedenen Produkte verhindern selbst eine übermässige Entwicklung derselben und stellen sie zuletzt völlig ein. Eine zu starke Beizbrühe ist aber weder nothwendig noch zuträglich, weil darin die äusseren Hautschichten mehr angegriffen werden, als die inneren, und man so keine egal durchbeizte Waare erhält. Ausserdem legen sich in solchen starken Beizbrühen an manchen Hautstellen (besonders in den Falten) Kolonien von Bakterien an, welche dann an jenen Stellen die Haut viel stärker angreifen.

Hinsichtlich der Hauttextur besitzen die wenig weichen, plasmatischen und zudem eine harte Fasernsubstanz enthaltenden Häute (z. B. Kipse, Rosshäute, besonders Rossspiegel, Schweinhäute, Ziegenfelle u. a.) eine grössere Widerstandsfähigkeit als die zartnaturirten Milchfelle (Kalb-, Lamm-, Zickelfelle) und verlangen demnach längere Beizdauer.

Zuletzt entscheidet auch der Vergährungsgrad der Beize, wohl der beste Beweis, dass bei diesem Prozesse nicht die Gährungsorganismen selbst, sondern ihre Gährungsprodukte wirksam sind. Ist die Beize frisch angestellt, so soll man abwarten, bis der geeignete Vergährungsgrad erreicht ist, das Beizen wird also längere Zeit erfordern; befindet sich aber die Beize in voller Gährung, so verläuft das Beizen verhältnissmässig rasch.

Wenn aber die Beize schon längere Zeit benützt wurde, so können die Blössen durch die faule Gährung stark beschädigt werden. Ein Zusatz von frischem Mist hilft in der Regel nur wenig. Solches Umschlagen der Beize ist leider aus deren Aeusserem nur schwer zu erkennen; häufig zeigen erst die abnormalen Wirkungen auf den Blössen, was mit der Beize vorgegangen ist. Nur wenn die Beizentäule schon eine hochgradige geworden ist, kann man sie nach dem Aussehen der gebeizten Leder erkennen.



Auch bei scheinbar ganz normalen Verhältnissen und normalem Beizansatz nimmt die Fleischseite plötzlich eine stellenweise schwarze Färbung an, welche durch das ganze Hautgewebe bis zur Narbe durchdringt, so dass darauf handgrosse, gleichmässig schwarz aussehende Flecken erscheinen, welche sich nach und nach über die ganze Narbe ausbreiten. Wird das Beizen zeitig genug unterbrochen, so erleidet das Leder keinen besonderen Schaden, im späteren Verlaufe verliert aber die Hautfaser ihre ursprüngliche Zähigkeit, sie wird mürbe und brüchig.<sup>1)</sup> Bei diesem sog. Schwarzbeizen treten regelmässig auf der Blösse Pikirungen auf, die bis zur Durchlöcherung der Haut führen.

Dieses Schwarzbeizen wird, wie W. EITNER schon im Jahre 1874<sup>2)</sup> bewiesen hat, durch eine Bakterienart verursacht, welche nicht nur die Zwischenzellsubstanz, sondern auch die Hautfasern selbst angreift. Weiter hört die Wirkung dieses Spaltpilzes auf und die Zersetzung wird von anderen Fäulnisbakterien beendet, welche jenen stets begleiten. Das Schwarzbeizen entsteht durch alte oder solche Beize, die längere Zeit nicht benützt wurde. Aber dieser Fehler kann auch bei frischer Mistbeize (besonders beim Hundekoth) eintreten, wenn der Mist, wie es häufig bei schlechter Einlagerung vorkommt, verfault ist. Dabei erhitzt sich der Koth und wird schwarz, er „verbrennt“; in Wirklichkeit ist er verfault und zur Beize völlig ungeeignet.

Für die anderen Arten des Umschlagens der Mistbeize besitzen wir nur wenig äussere Merkmale, und nur zu häufig erkennt man leider erst am fertig zugerichteten Leder die Folgen einer abnormalen Beize; der Grund davon wird dann häufig ganz anderen Ursachen zugeschrieben. Am häufigsten zeigen sich die Fehler erst nach dem Einfetten: es bilden sich verschmierte Stellen, welche nachdunkeln, oder es schlägt an genau begrenzten Stellen des Leders der Talg aus, manchmal entstehen dunkle, grieselige, später traubenförmige Erhebungen, oder es treten auf der Fleischseite beim Blanchiren streng begrenzte dunkle Flecken, oft von grösserer Ausdehnung auf; häufig entstehen auch kleine Löchelchen, wie von Nadelstichen herrührend, aus welchen manchmal der Thran in kleinen Tröpfchen ausharzt. Diese sämtlichen Fehler, wie sie auch verschieden aussehen, sind nur die Folge einer Zerstörung des Hautgewebes durch bösartige Fermente. Es ist auch nicht immer die umgeschlagene Beize, wo diese Beschädigung erfolgt, es kann von dem rohen Hautmaterial selbst, wenn es bereits angefault war, oder aus der Weiche oder vom Wässern, sowie aus verdorbenen Anfärbebrühen herrühren; aber am häufigsten, besonders dort, wo der Fehler permanent auftritt, ist die Beize schuld daran. In dem zerstörten Hautgewebe wird nämlich mehr Fett abgelagert als in

1) „Der Gerber“, 1890, **375**, 87.

2) „Der Gerber“, 1874, **5**.

den gesunden Parthien, in welchen es auch feiner vertheilt wird. Durch diese grössere Fetteinlagerung entstehen die dunklen Flecken und beim Auskristallisiren der Fettsäuren die dunklen Erhebungen. Je nachdem die Spaltpilze die Haut von der Fleischseite oder von der Narbe oder von beiden Seiten angreifen, treten die Flecken auf der oder jener oder auch auf beiden Seiten zugleich auf. Die feinen Löchelchen, welche sich erst beim Glattblanchiren zeigen, rühren von Spaltpilzen her, welche sich in das Hautgewebe eing bohrt haben; beim Fetten sammelt sich in diesen Löchern der Thran an, welcher dann ausharzt. Nur zu häufig werden diese Fehler dem Fette selbst zugeschrieben, ohne dass man erwägt, dass sie dann über das ganze Leder verbreitet, nicht aber auf einzelne Stellen begrenzt sein müssten.

Gegen diese Fehler, welche in den Mistbeizen entstehen können, giebt es keine absolute Präservativs; trotz aller Sorgfalt können auch hier wie bei jeder Gährung überhaupt unvorhergesehene Abnormitäten auftreten. Aber man kann diese Gefahr einschränken, wenn die Beize aus frischem nicht fauligem Miste hergestellt, ferner reines Wasser für die Beizbrühe verwendet und zuletzt auch die Brühe richtig angestellt wird. Ein schädliches Wasser erkennt man daran, dass darin die Blössen leicht pikiren oder helle, weissliche Punkte zeigen; steht uns kein anderes Wasser zu Gebote, so koche man es vorher aus. Beim Anstellen der Mistbeize soll der Mist bloss ausgelaugt werden und man soll nur den Aufguss verwenden, nicht aber den rückständigen Brei, welcher bösartige Bakterienkolonien enthält. Vor dem Eindringen schädlicher Organismen aus der Luft giebt es überhaupt keinen Schutz, obwohl gerade darin häufig das Umschlagen der Beize begründet ist, ausser man arbeitet immer mit frischer Beizbrühe.

## 2. Künstliche Mistbeizen.

Die verschiedenen Fährlichkeiten der Mistbeize, sowie die widerliche Arbeit bei Verwendung derselben, als auch die unangenehme Belästigung der Anreiner selbst, haben schon lange zur Erwägung geführt, ob die Mistbeize wirklich in allen Fällen, wo sie verwendet wird, unerlässlich ist oder ob sie durch ein anderes, minder unangenehmes und gefahrvolles Material ersetzt werden könnte.

M. BENCKER & SOHN in Joachimsthal empfahlen schon im Jahre 1874 das Peruguano mit warmem Wasser zu verrühren, mit Soda zu versetzen und diese Brühe als Beize zu verwenden,<sup>1)</sup> aber die Ergebnisse befriedigten nicht völlig, weil das Guano gerade bei Glaçéleder nur ein ungenügendes Nährsubstrat für die Beizorganismen darbietet.

Im Jahre 1881 liessen sich A. WIRBEL & COMP. ein Beizmittel unter dem Namen „*Phosphorbutyralin*“ patentiren, das besonders für

1) Auf 100 Stück Buenos-Ayres Schmaschen 3 kg Guano mit 300 g calcin. Soda.

Glaçéleder bestimmt war<sup>1)</sup>. Das Präparat stellte eine gelbliche Flüssigkeit von stark saurer Reaktion und von einem Geruche nach Buttersäure dar; es dürfte aus Abfällen von der Rübenzuckerfabrikation hergestellt worden sein und enthielt ausser vielen Fermenten der buttersauren Gährung eine Doppelverbindung von sauren, phosphorsauren Alkalien mit buttersauren Alkalien oder alkalischen Erden. Seit lange wird in manchen Gerbereien nachfolgende Kunstbeize für Rindsoblerleder mit Erfolg verwendet: Frisches Streckfleisch, wie es beim Strecken aus der Weiche abfällt, wird mit der gleichen Menge Wasser, event. mittels Dampfleitung ausgekocht und die so erhaltene Bouillon mit einem Aufgusse von Hundekoth in richtige Gährung versetzt. Man kommt mit 1 kg Hundekoth für ein grosses Beizgefäss aus. Bei 30—35° kommt die Brühe rasch in Gährung und arbeitet dann sehr gut, und zwar auch bei niedriger Temperatur von 18—20°, bei welcher die Operation in 1—2 Tagen beendet ist. Diese Beize hat den Uebelstand, dass sie leicht und rasch in faule Gährung umschlägt und darum nicht zugebessert werden kann.

Dr. POPP und Dr. BECKER in Frankfurt a. M. liessen sich bereits im Jahre 1897 eine künstliche Beize patentiren, welche sie durch Einimpfen einer von ihnen isolirten und in der Mistbeize angeblich wirksamen Bakterienart in eine Bouillon herstellten, welche in der gleichen Weise, wie soeben angeführt, zubereitet wurde: Man setzt der Brühe von einer Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zu und lässt sie abkühlen; bei 35° werden die Reinkulturen zugesetzt und man belässt das Ganze 12—24 Stunden der Gährung. Die Brühe wird entweder concentrirt verwendet, wo dann die Blössen darin nur eine kurze Zeit belassen werden, oder verdünnt, wo dann die Beize längere Zeit einwirken muss. An Stelle der Reinkulturen soll mit dem gleichen Erfolge ein Aufguss von weissem Hundekoth, welcher mit ein wenig verdünnter  $\frac{1}{2}$  o/iger Schwefelsäure verwendet werden: durch diesen Säurezusatz sollten die schädlichen Bakterien abgetödtet und nur die günstig wirkenden erhalten werden. Dass es nicht gut möglich ist, wird wohl jedem Bakteriologen einleuchten.

Es ist ihnen aber im Jahre 1900 doch gelungen, eine vollkommen entsprechende künstliche Mistbeize herzustellen, welche sie sich patentiren liessen und unter dem Namen „Erodiin“ in den Handel bringen. Hiezu bemerken sie Folgendes<sup>2)</sup>: Die praktische Verwendung von Reinkulturen in den Werkstätten war von verschiedenen Schwierigkeiten begleitet, welche viel Intelligenz und Aufmerksamkeit seitens der Arbeiter erforderte. Auch

1) Dr. CH. HEINZERLING: „Grundzüge der Lederbereitung“ (Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1882), 76.

2) Aus dem Protokoll der Kopenhagener Konferenz des „Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker“, „The Leather Trades Review“ 1900, 8. May, 738, 360. Auch in „Wissenschaftlich-technischer Beilage des Ledermarkts“ 1899/1900, I. 39.

hat sich das Streckfleisch als ein ungenügendes Nährmedium erwiesen. Eine weitere Schwierigkeit war in der Thatsache begründet, dass das Nährmedium bequem löslich sein muss, damit die Bakterien schnell anwachsen können. Die Erfinder haben nun diese Schwierigkeiten dadurch bewältigt, indem sie ein besser geeignetes Nährmaterial entdeckten und die fermentirte Brühe im Vakuum abdampfen, wodurch ein handelsfähiges Produkt erzielt wird. Etwa 10 g des „Erodins“ genügen zum Beizen von 1 kg nasser Blösse; das Material wird in einem reinen Fasse in 50facher Menge 40—44° warmen Wassers aufgelöst, gut durchgerührt, mit einem Stoff zugedeckt und 1—3 Tage stehen gelassen. Darauf kann die Brühe wie die gewöhnliche Kothbeize verwendet werden.

Die Anwesenheit des lebendigen Bakteriums scheint den Autoren (im Gegensatze zu der Ansicht von J. T. WOOD) unerlässlich zu sein, wenn die besten Resultate erzielt werden sollen, und sobald das Bakterium durch die Konzentration des Bades vernichtet oder in seiner Thätigkeit gehemmt wird, ist auch die Wirkung der Beize eine geringere. Dr. POPP und BECKER stellen sich die Sache so vor, dass nicht nur die fertig gebildeten Stoffwechselprodukte, sondern auch noch lebende Bakterien in genügender Menge vorhanden sein müssen, welche durch die theilweise entleerten Zwischenzellenräume der geglätteten Blösse zwischen die Hautfasern eindringen, an Ort und Stelle ihre Produkte bilden und auf diese Weise ein möglichst weiches, griffiges und gut gebeiztes Leder erreichen lassen.

Die Häute verfallen mit „Erodin“ schnell, werden ganz rein, die Narbe wird vollständig glatt und die Fleischseite trocken; das erzeugte Leder ist völlig gleichmässig, ebenso als wenn es mit Koth gebeizt wäre. Die Wirkung des Erodinbades wird durch Enzyme mit Verbindungen organischer Säuren und Amiden herbeigeführt; sein Preis ist nicht grösser als der einer guten Hundekothbeize.

Völlig unabhängig von den Arbeiten POPP und BECKER's ist auch J. T. WOOD infolge seiner eigenen Studien zu gleichem Resultate gekommen und erzeugt eine künstliche Kothbeize, deren Herstellung ihm patentirt wurde. Er bemerkt hierzu, dass er ein gutes Nährmedium zur Kultivirung von Beizenbakterien durch dreistündige Digestion einer Lösung von 10 g Gelatine und 0·5 g Milchsäure in je 100 ccm Wasser in einem geschlossenen Gefässe auf dem Wasserbade herstellt. Diese Flüssigkeit wird mit Soda neutralisirt und auf 1 l verdünnt. In diesem Nährboden wachsen verschiedene Bakterienkolonien auf, von denen zwei, welche er unter den Buchstaben „d“ und „e“ beschrieben hat, das grösste Beizvermögen besitzen, wenn sie zusammen kultivirt werden (S. 148). Dabei macht der Autor auf den merkwürdigen Einfluss der festen Stoffe im Bade aufmerksam: eine filtrirte Kothbeize, wenn sie auch mit Bakterien versetzt ist, übt eine weit geringere Wirkung auf die Haut aus, als wenn

sie nicht filtrirt ist. Wenn man der künstlichen klaren Beizbrühe irgend einen neutralen festen Stoff zusetzt, z. B. das Kaolin, so erzielt man viel bessere Resultate. Die fein zertheilte feste Substanz erscheint dabei als Beförderin der Enzyme und vielleicht auch der Bakterien selbst.

Mit beiderlei Beizen scheint die Frage einer künstlichen Mistbeize völlig gelöst zu sein. FR. KATHREINER, welcher mit beiden Versuche im grossen, und zwar bei Kalbfellen, angestellt hatte, erzielte damit ganz gute Resultate; er betont, dass dadurch besonders die nachtheilige Wirkung von Gallenfarbstoffen bei Farbledern wegfällt, wenn mit verfälschtem Hundekoth gearbeitet wurde. So wurden gleichzeitig in Deutschland und in England künstliche Kothbeizen entdeckt als ein neuer Beweis der grossen Wichtigkeit wissenschaftlicher Studien.

In der letzten Zeit haben sich J. T. WOOD und das chemische Laboratorium Dr. POPP & Dr. BECKER in Frankfurt a. M. zur gemeinsamen Arbeit verbunden, und wird die künstliche Mistbeize von den letzteren unter dem Namen „Erocin“ in den Handel gebracht.

### c) Kleien- und Strohbeizen.

In der eigentlichen Lohgerberei ist die Kleienbeize von geringer Bedeutung, da sie nur zu einigen wenigen Ledersorten, so z. B. für die Kalbleder, oder auch als Nothbehelf für die Mistbeize verwendet wird; zumeist wird sie als Ergänzung der Mistbeize besonders in der Kid- und Glacégerbung, aber auch in der Sumachgerberei benützt. Sie hat daher eine ganz andere Wirkung als die Mistbeize.

In der **frischen Kleienbeize** verfallen zwar die Blössen ein wenig, aber jene Beize vermag nicht den Schmutz aufzulösen und den Kalk zu neutralisiren. Dagegen wird das Hautgewebe im Inneren gelockert und gehoben, aber nach W. EITNER nicht auf chemischem oder physiologischem Wege, sondern durch eine dynamische Ursache. In dieser Kleienbeize steigen die Blössen empor, wobei Kohlensäure und eine bedeutende Menge Wasserstoffs entweichen, so dass sich das Gasgemisch entzünden lässt; und gerade diese leichten Gase sind es, welche sich im Innern der Blösse ansammeln und diese emporheben. Diese entbundenen Gase bestanden bei verschiedenen Versuchen von J. T. WOOD und W. WILLCOX aus 22—42 % Kohlensäureanhydrid  $\text{CO}_2$ , 28—53 % Wasserstoff, 24—26 % Stickstoff und 1—4 % Sauerstoff; der Gehalt an Kohlensäure nimmt mit dem Vorschreiten der Gährung zu. Indem diese Gase in die Zwischenräume des Hautgewebes eindringen, isoliren sie mechanisch die einzelnen Hautfasern und machen so das ganze Gewebe züger und schütterer, so dass es auch die ziemlich dicke Glacégare gut aufnimmt. Als die Erzeuger dieser Gährung sehen die beiden Forscher

WOOD und WILLCOX hauptsächlich die zwei Arten des *Bacterium furfuris* an.

Nach diesen Forschern ist das *Bacterium furfuris*, welches in zwei Arten vorkommt, die mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet wurden, ein zu Ketten vereintes Kurzstäbchen von  $0.7 \mu$  Länge und  $1.3 \mu$  Breite, an dem sie Endosporenbildung nicht haben bemerken können; seine Zellhaut neigt zur Quellung. Es ist unvermögend, feste oder lösliche Stärke anzugreifen und kann also erst in Wirksamkeit treten, wenn die Glykose seine diastatische Wirkung vollzogen und die Stärke der Kleie in Traubenzucker übergeführt hat<sup>1)</sup>.

Jeder von diesen zwei Spaltpilzarten soll die gewünschte Wirkung selber ausüben, zusammen sollen sie aber mehr zufriedenstellend wirken, und in der Schwellbeize auch stets beide zugleich vorkommen. Sie sind weder im Stande, die Stärke unmittelbar zu vergähren, noch direkt auf die Haut einzuwirken; das letztere vermögen erst die verschiedenen Fäulnisorganismen, welche sich erst später in der sauren Beize entwickeln. Diese eigentlichen Beizenbakterien, welche auch die Haut angreifen, sollen nach J. T. WOOD ganz sicher ihren Ursprung nur in dem Mist haben, und hieraus erklärt man sich auch die Wirkung der kombinierten Beizen.

Wenn auch ein Glaçeleder in der Mistbeize richtig behandelt wurde, aber keine Kleienbeize erhält, so bleibt es stets platt und leer, weil es im Inneren nicht gehoben ist und so die Garbrühe nicht genügend aufnehmen kann. Man bemerkt beim Garmachen solcher Blössen stets, dass sie in der Glaçégare schwimmen, ohne sie aufzunehmen, so dass nach der Herausnahme der Felle fast soviel Garbrühe übrigbleibt, als man beigegeben hatte.

Die frische Kleienbeize vermag den Kalk in der Blösse nicht zu neutralisieren, weil sie anfänglich keine erhebliche Säuremenge enthält und auch nicht enthalten darf, wenn sie im besagten Sinne einwirken soll. Auch die Hautsubstanz wird darin nicht aufgelöst, weil die hier auftretenden Mikroorganismen sich hauptsächlich von Kohlehydraten und nicht von stickstoffhaltigen Stoffen ernähren. Die Hauptwirkung der frischen Kleienbeize ist daher in der dynamischen Isolierung der einzelnen Hautfasern durch die Gase begründet. Bei dem vorangehenden Läutern im warmen Wasser werden die Felle äusserst dünn und matt, in der Kleienbeize gehen sie etwas auf, fallen dann aber während der Ruhe zurück, bis nach etwa zehn Stunden (je nach der Aussentemperatur, der Wärme der Beize, Menge der Kleie und des zugesetzten Fermentes) die Gärung und hiermit auch die Gasentwicklung auftritt, wodurch die Felle emporgehoben werden. Die Häute werden nochmals untergetaucht aber sie steigen bald zum zweitenmal empor, und wenn dies zwei- bis dreimal geschieht, wozu 12—16 Stunden erforderlich sind, ist die Wirkung gewöhnlich schon genügend vorgeschritten.

<sup>1)</sup> Dr. FR. LAFAR „Technische Mykologie“ (Jena, G. Fischer, 1897), 239.

Manchmal zeigen sich schon beim ersten Aufsteigen der Blössen die bekannten Luftbläschen auf der Narbe; es sind dies luftgefüllte Räume, welche unter der Narbe entstanden sind. Man soll dann die Beizoperation sogleich abbrechen. Würde man die Blössen noch länger in der Beize belassen, so verschmelzen entweder die Bläschen mit einander und heben die ganze Narbe hohl, oder die Bläschen durchbrechen die Narbe und es entstehen zahlreiche Löchelchen, welche an die echten Pikirlöcher erinnern, sich aber hiervon dadurch unterscheiden, dass ihr Rand unregelmässig konturirt ist, während jene rund sind und nach dem Inneren trichterförmig verlaufen. Bevor wir die weitere Wirkung der Kleienbeize besprechen, wollen wir zuvor noch die Eigenschaften und Zusammensetzung der Weizenkleie selbst kurz anführen.

Bei der Weizenmehlfabrikation werden nach den neuen Mahlverfahren die Keime, der Mehlkern und die äussere Haut, die **Kleie**, von einander ziemlich genügend losgetrennt. Man unterscheidet die gröbere oder Schalenkleie von der feineren Grand- oder Grieskleie. Beide enthalten ausser den holzigen Schalen noch mehr oder weniger Kleber und sonstige Stickstoffsubstanzen, ferner auch geringere Mengen von Stärke etc. Sie zeigen nachfolgende mittlere procentische Zusammensetzung:

	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Holzfasern	Asche
Grieskleie . . . .	13.2	15.5	4.6	55.7	6.5	4.5
Schalenkleie . .	13.2	14.1	3.7	56.0	7.2	5.8

Die Kleie ist also sehr stickstoffreich und enthält mehr Stickstoffsubstanz und Fett, als die vermahlene Weizenkörner und das gewonnene Mehl.

E. Schulze<sup>1)</sup> hat in der Weizenkleie ein Kohlenhydrat, wahrscheinlich das Metarabin, nachgewiesen, welches die Muttersubstanz der Arabinose und des Furfurols ist. Die Arabinose ist ein den Glykosen nahestehender Körper, welcher mit Hefe entweder gar nicht oder nur schwer vergähet und beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zu Furfurol und Gummisubstanz zerfällt<sup>2)</sup>. Das Furfurol ist eine farblose, an der Luft sich bräunende, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften eines Aldehyds zeigt.

Ausserdem enthält die Weizenkleie von der Natur eine Zymase, die sog. Glykase (auch Cerealin genannt), welche bei 50—60° die verschiedenen Dextrine theilweise in Dextrose (Traubenzucker) umwandelt, wobei die Maltose (Malzzucker) als Zwischenprodukt gebildet zu werden scheint<sup>3)</sup>.

Die Weizenkleie enthält grosse Mengen von Mikroorganismen, welche auf den Weizenkörnern abgelagert waren; jedoch wurden darüber bisher, so weit mir bekannt, keine wissenschaftlichen Untersuchungen publicirt und man muss sich daher in dieser Hinsicht mit der Analogie des Gerstenkornes begnügen. Man kann jedoch voraussetzen, dass sich auch auf dem Weizenkorne grosse Mengen von Spalt-, Schimmel- und Hefe-Pilzen abgelagert vorfinden.

1) „Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft“, 1890, **23**, 3110.

2) Aus Dr. J. KOENIG'S „Die menschl. Nahrungs- u. Genussmittel“ (Berlin, Springer, 1893), II, 520.

3) Dr. EUG. PRIOR „Chemie u. Physiologie des Malzes u. des Bieres“ (Leipzig, J. Barth, 1896) 46 u. f.

Die Weizenkleie wird mit heissem Wasser abgebrüht und dann auf etwa 30° abkühlen gelassen; durch Einwirkung der Glykase tritt eine Verwandlung der Stärke in Traubenzucker ein, welcher durch die vorhandenen Spaltpilze (*Bacterium furfuris*  $\alpha$  und  $\beta$ ) direkt in Säuren umgesetzt oder vielleicht durch Hefe- und auch Schimmelpilze (Mukorarten) zunächst bloss in eine leichte alkoholische Gärung versetzt wird. Bei dieser weingeistigen Gärung spalten sich gerade Kohlensäure und Wasserstoff ab, die wir als Ursachen der dynamischen Hebung des Hautgewebes kennen gelernt haben. Die Temperatur der frischen Kleienbeize soll nicht unter 10° sinken oder 20° übersteigen, weil bei dieser Wärme die weingeistige Gärung langsam aber stetig vor sich geht, obwohl ihr Optimum etwas über 30° liegt; bei dieser höheren Temperatur schlägt sie aber leicht in saure Gärung über, die ohnehin in der Kleienbeize bald eintritt.

Durch die säurebildenden Spaltpilzarten, deren Keime stets reichlich in der Luft und auf den Getreidekörnern (also auch in der Weizenkleie) vorhanden sind, wird nämlich die weingeistige Gärung unterdrückt und es wird der gebildete Weingeist in verschiedene organische Säuren zersetzt, die Beize geht dadurch in die **sauere Kleienbeize** über. Diese Kleienbeize kann nicht mehr zur dynamischen Hebung des Hautgewebes verwendet werden, weil die Thätigkeit der gasbildenden Mikroorganismen durch die verschiedenen Säurespaltpilze, besonders Milchsäurebakterien, beeinträchtigt wird, welche sich in der Beize entwickeln. Die Beize wird sauer und es tritt der Geruch von Milchsäure auf. Dass bei der spontanen sauren Gärung der Weizenkleie vorzüglich und zuerst die Milchsäure entsteht, hat zuerst AUG. FREUND und zwar schon im Jahre 1871 festgestellt. In einem von J. T. WOOD untersuchten Falle enthielt 1 l der vergohrenen Beize 0·8 g Milchsäure, 0·2 g Essigsäure, 0·03 g Ameisensäure und 0·01 g Buttersäure. Die in solche Beize eingelegten Blössen steigen nicht mehr herauf; sie können darin etwas anschwellen, aber diese Säureschwulst ist von der Hebung durch Gase völlig verschieden, denn derartig angeschwollene Blössen nehmen die *Glaçégare* nicht an.

Diese saure Kleienbeize wird zum Entkälken, besonders beim alaunbaren Schuhleder (also den verschiedenen Arten Kidleder), aber auch bei lohgaarem Oberleder verwendet. Bei diesem Schuhleder handelt es sich mehr um Stand und Lederhaftigkeit als um Zug und Reinheit; die Mistbeize wird daher vermieden, da sonst das Leder zu leer sein würde. Man begnügt sich dabei mit einer Entkalkung von Blössen durch die saure Kleienbeize und führt die noch etwa nöthige Reinigung durch Façonarbeit aus. Bereits entkalkte Blössen dürfen in saure Kleienbeize nicht eingebracht werden, da sie sonst darin anschwellen. Sind die Blössen für *Glaçégare* bestimmt, so kommen sie aus der saueren Kleienbeize, nachdem sie abgespült wurden, noch in eine frische.



In der saueren Kleienbeize ist die Wirkung nur von dem Gehalte an Milchsäure und Essigsäure abhängig, und hieraus erklärt man sich, warum sich in Amerika die Verwendung reiner Milchsäure so stark verbreitet hat. Die Milchsäure ist in der Kleienbeize sehr dünn vertheilt und macht das Hautgewebe schlank und glatt, wirkt dabei aber nicht anschwellend, sondern vielmehr zusammenziehend, so dass sie das bedeutende Schwellvermögen der Essigsäure paralyisirt.

Am häufigsten wird die saure Kleienbeize für Farbenleder verwendet, weil der in der Blösse zurückgebliebene Kalk eine reine Ausfärbung unmöglich machen würde; zu diesem Zwecke könnte die Milchsäure recht gut verwendet werden. Beim Glacéleder fehlt man häufig darin, dass man die zweierlei Kleienbeizen in unrichtiger Reihenfolge anwendet. Statt die Blössen zuerst in die saure, bereits gebrauchte Kleienbeize und erst dann in die frische einzubringen, verfährt man umgekehrt, legt sie zuerst in frische Beize ein und belässt sie dann in der saueren Kleienbeize, wo die Felle häufig nur Schaden leiden, ohne dass der Zweck des Beizens erreicht wird.

Das Beizen wird richtig in folgender Weise ausgeführt: Man bringt die entfleischten, eventuell (bei leichten Fellen) bloss geschabten Blössen in die saure Kleienbeize ein, wo sie in 6—12 Stunden völlig entkälkt werden. Sobald sie emporgestiegen sind, werden sie herausgenommen und an der Narbe ausgestrichen; ein Glätten, durch welches die Narbe so leicht beschädigt wird, ist ganz überflüssig. Die ausgestrichenen Blössen kommen dann auf einige Stunden in reines Wasser, welches durch Dampf auf 20—22° erwärmt ist, und erst darauf in die frische Kleienbeize, wo sie mechanisch erweichen und eine gute Milde erhalten.

Manchmal wird die Kleienbeize als Ersatz der Mistbeizen verwendet, obwohl man sich dessen schon von vorneher bewusst ist, dass damit ein gleicher Effekt nicht erzielt werden kann. Es geschieht daher nur ausnahmsweise, wenn die Mistbeize plötzlich umschlägt oder der Koth nicht zu haben ist. In solchem Falle bringt man die Blössen wirklich in die frische Kleienbeize und belässt sie darin, bis die saure Gährung begonnen hat. Der Effekt ist ein verschiedener, je nachdem die Häute vorbereitet waren. Kamen sie in die frische Beize in voller Aescherschwulst aus reinem kaltem Wasser, so ist hinsichtlich des Verfallens der Effekt nur gering; durch die grössere Wärme und den noch ziemlich geringen Säuregehalt wird zwar die Aescherschwulst verringert und die Blössen erweichen auch etwas, indem durch die gasige Gährung den Blössen die Starrheit, obwohl nur in geringem Maasse, benommen wird. Je mehr aber die Blössen durch Auswaschen im milden und schon gebrauchten Wasser entkälkt sind, desto wirksamer ist die frische Kleienbeize, desto schlanker und weicher gehen die Felle hervor. Solche kleiengebeizte Felle geben in saure Lohfarben eingebracht, ein zu festes, manchmal sogar

hartes und sprödes Leder, weil ihnen zu wenig plasmatischer Stoffe entnommen wurde; in süssen Brühen dagegen, z. B. in Sumach oder Japnika, fällt dieser Anstand weg und sie bekommen gerade die ihnen zusagende Gerbung. Auch den zur Alaun- und Chromgerbung bestimmten Häuten sagt die saure Kleienbeize gut zu.

Bei richtiger Verwendung der Kleienbeize muss auf deren Temperatur, die Verwendungsdauer, die Art der Fermentirung und zuletzt auf ihre Stärke Rücksicht genommen werden.

Hinsichtlich der *Temperatur* müssen wir die zwei Stadien, nämlich die weingeistige und die saure Gährung auseinander halten. Die günstigste Temperatur zur Verflüssigung der Stärke durch Diastase liegt bei 50°, und muss daher die Kleie auch aus diesem Grunde mit heissem Wasser abgebrüht werden. Die Temperatur, bei welcher die grössten Zuckermengen in kürzester Zeit vergähren, liegt bei den meisten Hefearten bei etwas über 30°, jedoch schreitet sie auch bei niedrigeren Temperaturen fort; die Milchsäuregährung stellt sich in den Temperaturgrenzen von 10—45° ein, wobei das Wärmeoptimum den höheren Temperaturgraden zuneigt und daher bedeutend höher liegt als das Optimum der weingeistigen Gährung. Aus diesem Grunde werden in der frischen Beize niedrigere Temperaturen von etwa 20° vorgezogen; bei der sauren Schwellbeize kann man schon die Temperatur etwas höher halten, jedoch sollte man über 35° schon der Blösse wegen nicht gehen, weil sie dann leicht beschädigt werden kann.

Das *Beizen dauert* in saurerer Kleienbeize so lange, bis die Blössen glatt und schlank geworden sind, in frischer Beize dagegen, bis die Blössen emporgestiegen sind und sich Bläschen zu zeigen beginnen. Eine bestimmte Zeitangabe ist infolge der verschiedenen, hierbei thätigen Faktoren nicht gut möglich.

Die *Art der Fermentirung* ist nur bei dem Schuhoberleder und Saffianleder von einiger Bedeutung, wenn die Kleienbeize allein benützt wird. In diesem Falle stellt man die frische Beize entweder mit etwas alter Beize oder mit Sauerteig (von Schwarzbrotbereitung) an und beugt dadurch einer eventuell schädlichen Luftinfektion vor. Es tritt dann die saure Gährung schneller ein, durch deren Produkte die geäscherten Blössen schnell entkälkt werden. In diesen Fällen wäre die Anstellung der Beize mit Reinkulturen von Milchsäurebakterien gewiss sehr förderlich.

Die *Kleienmenge* richtet sich nach der Menge der gebeizten Häute. Wird mehr Kleie zugesetzt, so entsteht auch eine stärkere Gasentwicklung und eine grössere Säuremenge, aber beides nur bis zu einem gewissen Grade. Es wäre also nicht richtig, für eine bestimmte Menge Beizbrühe mehr Kleie zu berechnen, falls man ein grösseres Quantum von Blössen beizen will, sondern man soll stets 1 kg Kleie für etwa 50 l Wasser nehmen, und wenn man ein grösseres Blössenquantum beizen will, verhältnissmässig mehr Beize verwenden.

Auch die Kleienbeize kann umschlagen, obwohl dies nicht so häufig wie bei der Mistbeize vorkommt. Ohne dass die Beizeflüssigkeit selbst etwas Auffälliges zeigen würde, überzieht sich ihre Oberfläche mit einer weisslich grauen Schichte, welche aus Kolonien des Kartoffelbacillus besteht. Durch diesen Bacillus selbst oder durch dessen Ausscheidungsprodukte wird nun die Haut angeätzt, so dass die Narbe an jenen Stellen, wo sie von den schleimigen Rasen bedeckt war, glanzlos, „blind“ erscheint; nach der Gerbung ist dann die Narbe mit dunklen Flecken gesprenkelt, wodurch das Leder für Glacé- und Farbenleder ganz unbrauchbar wird.

Der **Kartoffelbacillus**, *bacillus megatherium*, entsteht mitunter scheinbar von selbst auf Kartoffelstücken, die bereits eine halbstündige, ja noch längere Erhitzung im strömenden Dampf durchgemacht haben, davon auch sein Name. Er sollte eigentlich der „Bodenbacillus“ heissen, weil er seine Entwicklung Keimen (den sog. Sporen) verdankt, welche von der Erde her an der Schale haften, und beim Durchschneiden der Kartoffel auf die Schnittflächen kamen. Fast ebenso gut wie auf der Kartoffel gedeiht dieser Bacillus auch in den Anfgüssen von Körnerfrüchten, Kleie, Malz, Kleber u. dergl. Er kommt daher häufig in den Abfallwässern der Bierbrauereien und Malzfabriken, Presshefefabriken, Spiritusbrennereien und besonders der Stärkefabriken vor und gelangt wohl auf diesem Wege in die Gerbereien, so dass das Umschlagen in der Kleienbeize in manchen Lederfabriken ziemlich regelmässig und manchmal stets eintritt, sobald diese überhaupt verwendet wird. Wenn man nämlich die Kleienbeize mit solchem Abfallwasser anstellt, so schlägt sie immer in dem obigen Sinne um; entleeren jene Industrialien ihre Abfallwasser periodisch, so erfolgt auch das Umschlagen nur zeitweise; wohl der beste Beweis, dass die Ursache in diesem Abfallwasser zu suchen ist.

Wird die Kleienbeize längere Zeit stehen gelassen, so verfault sie und wird dann nicht mehr benützt; manchmal entsteht aber das *faule Umschlagen* in der frischen Kleienbeize ganz plötzlich, ohne dass bisher der Grund davon bekannt wäre; jedenfalls sind die Fäulnisbakterien Schuld daran. In solcher Beize schwellen oder heben sich die Blössen nicht, sondern verfallen darin wie in einer Mistbeize, dabei werden sie mürbe, reissen leicht und werden ganz durchlöchert.

Nicht gerade selten tritt infolge der Wirkung von den sog. Buttersäure- eventuell den Essigsäure-Bakterien das *buttersaure Umschlagen* der Kleienbeize auf. Die Blössen quellen in solcher Beize an, werden durchscheinend, „glasig“, mürbe und nehmen keine Gare auf; man nennt auch ein solches Vorkommniss „glasiges Beizen“. Bei Untersuchung solcher Beizen findet man, dass anstatt der Milchsäure sich die Buttersäure, resp. die Essigsäure in bedeutend grösseren Mengen entwickelt haben. Die Buttersäuregähung ist die böser Art von beiden, das ganze Fell löst sich darin bald zu einer haltlosen Leimmasse auf und ist völlig unbrauchbar. Es scheint, dass in solchen Fällen das der Kleie anhaftende Mehl als Säurebildner dient und man thut daher gut, das Mehl durch

mehrmaliges Auswaschen der Kleie in kaltem und warmem Wasser vor dem Ansetzen der Beize möglichst zu entfernen.

W. EITNER meint die Ursache des Glasigbeizens in den Schimmelpilzen gefunden zu haben. Wie bekannt kann die alkoholische Gährung nicht nur von Hefepilzen, sondern auch durch verschiedene Schimmelpilze, namentlich von den Mucor-Arten hervorgerufen werden; am stärksten wirkt in diesem Sinne Mucor racemosus<sup>1)</sup>. Der gebildete Alkohol soll in der damit inficirten Kleienbeize rasch in Essigsäure übergehen, welche das glasige Beizen verursacht. W. EITNER empfiehlt daher darauf zu achten, dass keine Schimmelpilze in grösserer Menge in die Beize gelangen. Dies kann z. B. geschehen durch Verwendung feucht gelagerter, schimmeligter Kleie, oder dadurch, dass sich im Beizgefässe Schimmel angesetzt hat, oder endlich durch Ansetzen des frischen Kleienbades mit alter, bereits schimmeligter Beize.

Dass bei der Kleienbeize auch das *Pikiren* vorkommen kann, haben wir schon früher bemerkt. Bei der weingeistigen Gährung der Kleienbeize werden nämlich Gase frei, welche sich in dem Hautgewebe ansammeln und bei grösserer Ansammlung daraus wieder auszutreten suchen, die Bläschen platzen dabei und die ganze Narbe ist mit runden Löchern bis zur Grösse des Stecknadelkopfes übersäet. Dieser gefährliche Process einmal im Gang schreitet rasch vor und die ganze Parthie kann schon nach einer Stunde völlig verdorben sein. Zu Anfang kann man diesen Vorgang noch dadurch aufhalten, dass man die Felle herausnimmt und in eine schwache Alaunlösung eintreibt. Der Alaun zieht die Narbe und das ganze Hautgewebe zusammen, so dass die im Inneren angesammelten Gase herausgepresst werden. Die Kleie wird von den Häuten so schnell als nur möglich abgestrichen und die Felle in die Gare eingegeben. Kann dies nicht schnell genug erfolgen, so legt man die Felle wenigstens in frisches, kaltes und hartes Brunnenwasser ein, welches jede halbe Stunde gewechselt wird.

Gegen das Umschlagen der Kleienbeize und deren Folgen verwahrt man sich überhaupt am besten durch möglichst niedrige Temperatur des Beizbades, nach wenigen Stunden abgemessene Dauer der Beizdauer und ein möglichst von Mehl befreites, dünn und schwach gehaltenes Beizbad. Selbstverständlich muss auch der ganze Vorgang des Beizens, besonders bei gefährlichen Witterungsverhältnissen, sorgsam überwacht werden.

Die *Haferstrohbeize* wurde bei uns früher zum Beizen von Oberleder, Kuhhäuten und Kalbfellen gerne benützt, da darin die Blössen schön verfallen und gesunde Mattigkeit erlangen; aber das Beizen ging sehr langsam vor sich, indem es 2—3 Tage dauerte. Jetzt wird diese

---

<sup>1)</sup> Seine tonnenförmigen oder kugeligen Zellen hat man früher thatsächlich als Mukorhefe bezeichnet; jetzt nennt man sie auch noch Gemmen oder Chlamidosporen.

Beize nur ausnahmsweise verwendet, obwohl sie für einige Ledersorten ganz gut und besonders sicher wirkt. W. EITNER meinte in einer solchen Haferstrohbeize als wirkenden Organismus den Heubacillus gefunden zu haben, welchen er auch zur Herstellung einer kombinierten Beize benützte.

Derselbe hat daraus auch eine künstliche Beize herzustellen versucht, indem er Haferstroh mit Wasser auskochte, das ausgesottene Stroh entfernte und die Brühe einige Zeit stehen liess, während welcher sie von selbst in leichte Gährung kommt; in diesem Stadium wurde sie als Beize verwendet.

#### d) Kombinierte Beizen.

In der Glacégerberei werden zumeist die Mistbeize und Kleienbeize nach einander angewendet und man hat daher schon lange versucht, beide Beizen in eine einzige zu kombinieren, damit an Material und Zeit gespart und ein noch besseres Leder erzielt wird. Wenn aber die Kleienbeize der Milchbeize nachfolgt, so vermehren sich die Mikroorganismen der letzteren auch in der Kleienbeize, aber bei Gegenwart von Stärke bilden sie stets zuletzt Säuren, welche die Entwicklung der in Mistbeize vorkommenden Spaltpilze hemmen.

Schon im Jahre 1878 liess sich KNAPP in Halberstadt nachfolgendes Verfahren zur Herstellung einer kombinierten Beize patentieren: Weisser, an der Luft getrockneter Hundekoth wird in kaltem Wasser angerührt und dazu grobe Kleie gemengt. Nach Verlauf einiger Stunden tritt in diesem Gemenge eine starke Gährung ein, wonach man es durch Leinwand filtrirt. Weiter löst man Natriumbikarbonat in Wasser auf, fügt einige Tropfen Schwefelsäure zu und vereinigt diese Lösung mit obigem Filtrat. Dieser Beizansatz wird mit warmem Wasser versetzt und die Felle darin eingetrieben.

Das Natriumbikarbonat soll das auf der Haarseite befindliche Grundfett, welches dort gewöhnlich hartnäckig sitzt und die Reinigung der Blössen vom Kalk verhindert, verseifen und so beseitigen. Man soll durch diese Beize an Mist und Zeit sparen und schön gebeizte Blössen erhalten<sup>1)</sup>.

Mit dieser Beize wurden nur diejenigen befriedigt, welche bei deren Bereitung richtig vorgehen, besonders muss das richtige Verhältniss zwischen Mist und Kleie beachtet werden: für weiche Fellsorten sind 1 Th. Mist mit 2 Th. Kleie, für harte 1 Th. Mist und 1 Th. Kleie zu vermischen. Gemische in einem anderen Verhältnisse führen entweder nicht zum Ziele, oder die Gährung schreitet so unregelmässig vor, dass der Gerber aus der Fassung gebracht werden kann. Das Natriumbikarbonat kann man mit Soda ersetzen (wie das BENCKER im Joachymsthal schon im J. 1874

<sup>1)</sup> „Der Gerber“ 1898, 577, 217.

gethan hat); der Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure ist ganz zwecklos. Der Verbrauch an Mist reducirt sich bei dieser Beize auf die Hälfte bis auf ein Drittel; infolge der kalten Gährung ist der Geruch nicht so intensiv wie bei gewöhnlicher Mistbeize, auch kommen hier weder die Beizschatten noch gröbere Fehler der Mistbeize vor.

In der Lohgerberei wird bei kombinirter Beize die Gährung warm eingeleitet. Zum Anstellen übergiesst man die Kleie mit heissem Wasser, setzt diesen Brei dem zerrührten Hundekoth zu und lässt einige Stunden gähren, oder man verdünnt den Ansatz entsprechend und bringt die Felle sogleich ein. Bei dieser warmen Gährung genügen 1 Th. Mist für 10 Th. Kleie, um die Gährung in den Gang zu bringen. Besser thut man, wenn nicht der Mist, sondern bloss dessen Aufguss mit der abgebrühten und wieder abgekühlten Kleie vermischt wird. Diese Beize ist ein Mittelding zwischen der Mist- und Kleienbeize und soll besonders für lohgare Kalb-, Schaf- und Ziegenfelle, sowie auch für alaun- und chromgare Schuhfelle geeignet sein, und zwar besser als einerseits die Mistbeize, andererseits die Kleienbeize allein verwendet.

In dieser kombinirten Beize dient der Mist nur als Ferment zur Einleitung der Gährung, die von der Luftinfection ganz verschieden ist. Es entsteht auch eine abweichende Gährung als in der Mist- oder Kleienbeize allein, indem sich hier infolge des verschiedenen Nährbodens auch andere Bakterien entwickeln. Wird der Kleienbrühe ein Mistaufguss zugesetzt, so treten die Milchsäuregährung und die Gasentwicklung völlig in den Hintergrund und es entsteht eine Gährung, welche eher derjenigen in der Mistbeize nahe kommt. Es stellt sich also in den besprochenen kombinirten Beizen eine künstlich eingeleitete Gährung eigenthümlicher Art und von spezifischer Wirkung ein.

Die künstliche Mistbeize von Dr. POPP und Dr. BECKER in Frankfurt a. M. haben wir schon früher (S. 148) besprochen; sie suchten auch eine kombinirte Beize in der Weise herzustellen, dass sie anstatt des Streckfleisches sterilisirte (abgebrühte) Kleie, Mehl etc. mit den von ihnen hergestellten Bakterien-Reinkulturen impften und dann den Wassergehalt durch Pressen, Trocknen o. d. unter 10—12% Wasser brachten, wodurch die weitere Entwicklung von Keimen verhindert werden sollte. Leider liesse sich diese Behauptung von wissenschaftlichem Standpunkte aus schwerlich beweisen; wenn auch die Entwicklung der Spaltpilze durch die Koncentration des Nährbodens behindert wäre, so stellen sich wohl wieder Schimmelpilze ein, welche die weitere Zersetzung dieser Beize verursachen.

Auch Dr. H. NOERDLINGER in Flörsheim hat sich die Herstellung einer künstlichen kombinirten Beize, welche in den Handel gebracht werden könnte, patentiren lassen. Doch ist er bei seiner Methode von der völlig falschen Annahme ausgegangen, „dass die Wirkung der Beize nicht auf der Anwesenheit einer bestimmten spezifischen Bakterienart,

sondern einzig und allein auf der Wirkung der Stoffwechsel- und Zerfallprodukte der verschiedensten überall vorkommenden Bakterienarten beruhe“. Er liess zerkleinerte stärke-, dextrin-, eiweiss- und zuckerhaltige Stoffe oder Abfälle pflanzlichen oder thierischen Ursprungs eine halbe Stunde unter Dampfdruck garkochen, machte sie hierauf schwach alkalisch und liess sie bei 30—40° an feuchter Luft unter reichlicher Lüftung stehen. Nach etwa acht Tagen entwickelt sich ein Bakterienrasen, worauf das Präparat getrocknet und gepulvert werden soll. Beim Gebrauche wird das Pulver mit heissem Wasser angerührt und bei 30—35° wie gewöhnlich verwendet.

Es leuchtet wohl jedem Bakteriologen ein, dass sich in diesen verschiedenen Nährmedien auch ganz verschiedene Schimmelpilz- und Bakterienarten entwickeln müssen und demnach auch die Wirkung eine äusserst verschiedene sein wird; ausserdem siedeln sich neben den Bakterien auch viele Schimmelpilze an, welche wohl in kurzer Zeit die gesammte Beize verderben. W. EITNER hat mit einer solchen Beize und zwar mit Kartoffelbrei, Versuche angestellt und ist zu dem Resultate gekommen, dass sie zwar fast gar kein Beizvermögen besitzt, dagegen ganze Rasen von Kartoffelbacillen entwickelt, welche die Blössen schwer schädigen.

Auch W. EITNER hat an der Herstellung einer kombinierten Beize gearbeitet und eine solche zuerst aus der gekochten Sojabohne mit einem Aufguss von trockenem Hundekothe hergestellt; diese Beize leistete zwar bei lohlgaren Kalbfellen genügend gute Dienste, aber für Glagéleder wurden darin die Blössen nicht flüssig genug. W. EITNER stellte daher eine andere kombinierte Beize dar und zwar aus dem Streckfleisch, welches er mit Reinkulturen des Heubacillus inficirte, indem er auf Grund seiner Versuche mit der Haferstrohbeize annahm, dass dieser Bacillus der eigentliche Beizenmikroorganismus ist. Den Nährboden bereitete er sich in nachfolgender Weise: 5 kg feuchtes und ungewaschenes Streckfleisch, wie es vom Baume fällt, wurde in einem etwa 40 l fassenden Kessel mit Wasser übergossen und gesotten, wobei das verdampfte Wasser stets nachgefüllt wurde. Sobald das Leimleder zerkocht war, wurde es noch heiss in einen Gährbottich ausgegossen, in welchen vorher 10 kg Weizenkleie eingegeben wurden. In der noch warmen Lösung wurden 100 g unterschwefligsaures Natron aufgelöst; aus diesem Salze soll sich bei der Gährung anstatt des Wasserstoffs der Schwefelwasserstoff entwickeln, welcher den in den Blössen enthaltenen Kalk zu dem leicht löslichen Calciumhydro-sulfid binden und ausserdem die Entwicklung einiger nicht brauchbarer Fermente behindern sollte.

Der so bereitete Brei wurde mit 50 l lauem Wasser verdünnt und zwar so, dass die Temperatur nicht unter 50° sinkt; darauf wurde das Ferment zugesetzt. Dieses hat EITNER für die erste und für die von Zeit zu Zeit nöthigen Neuanstellungen aus einem Heuaufgusse bereitet:

eine Hand voll süßes Heu wird in einem Glaskolben mit Wasser begossen und mässig gekocht, darauf wird der Kolben mit einem Wattepfropf verschlossen und an einen warmen Ort gebracht. In einigen Tagen beginnt eine leichte Gährung, welche durch den Heubacillus, welcher sich fast als eine Reinkultur aus seinen Sporen entwickelt hat, hervorgebracht wird. Mit einem halben Liter dieses Heuaufgusses wird der früher beschriebene Nährboden inficirt; man rührt den Brei tüchtig durch, bedeckt den Bottich mit Juteleinwand und stellt ihn auf zwei Tage in ein warmes Lokal zur Vergährung. Diese ist beendet, sobald die durch die Gasentwicklung emporgehobene Kleie unter die Flüssigkeit sinkt.

Man könnte nach W. EITNER diesen Ansatz, so wie er ist, zum Beizen verwenden, aber man filtrirt ihn besser durch Juteleinwand, wäscht die zurückbleibenden Kleiehülsen mit warmem Wasser nach und bekommt eine klare Brühe, welche man für den Gebrauch mit entsprechender Wassermenge verdünnt. Die günstigste Beiztemperatur beträgt  $25^{\circ}$ , doch selbe kann auch darunter (bis zu  $15^{\circ}$ ) liegen, wenn man langsamer beizen will. Bei einigen weiteren Ansätzen fermentirt man mit bereits gebrauchter Beize, doch wird zeitweise mit dem Heuaufgusse neu angesetzt. Das Umschlagen kommt auch hier vor, obwohl seltener als bei den Mistbeizen.

W. EITNER will mit dieser künstlichen Beize so gute Effekte erzielt haben, wie er sie nach keiner anderen eintreten sah. Es giebt aber eine Reihe von verschiedenen Umständen, welche diesen guten Effekt recht bedenklich machen. Zunächst muss berücksichtigt werden, dass nach den Untersuchungen J. T. WOOD's der gewöhnliche Heubacillus überhaupt gar kein oder ein nur sehr geringes Beizvermögen besitzt; es sind zwar dem Heubacillus ähnliche, aber damit keinesfalls identische Bakterien, welche das Blössenbeizen verursachen. Ausserdem wurde auch bei dem beschriebenen Vorgange keine richtige Reinkultur jenes Bacillus erhalten. Nach einem leichten Aufkochen eines kalten Heuaufgusses kann man nämlich ganz verschiedene Species erhalten, weil die Resistenz mancher im Heu vorkommenden Bakterienarten eine ausserordentliche ist<sup>1)</sup>. Hieraus folgt weiter, dass man auf diesem Wege auch ganz verschiedene Bakterienkulturen erhält, so dass auch von einer gleichmässigen Beizbrühe keine Rede sein kann.

J. T. WOOD und Dr. POPP & Dr. BECKER sind wohl der Meinung, dass ihre künstlichen Beizen auch die kombinierten Beizen werden ersetzen können, wenn die Blössen vorher mit organischen Säuren o. d. völlig entkalkt sind. Jedenfalls haben sie uns den Weg gezeigt, auf welchem man künstliche Beizen überhaupt herstellen kann und hoffentlich werden wir baldigst im Stande sein, auch künstliche Kombinationsbeizen in die Lederfabrikation einzuführen.

---

1) Dr. LEHMANN & NEUMANN „Bakteriologie“ (München, Lehmann, 1896), 48.



## VI. Abschnitt.

### Physiologie und Chemie der vegetabilischen Gerbstoffe; die verschiedenen Gerbmaterien.

In gleichem Verhältniss wie die Roth- oder Lohgerberei den wichtigsten Zweig der Ledererzeugung darstellt, sind auch die dabei verwendeten vegetabilischen Gerbmittel von sämmtlichen gerbenden Materialien die wichtigsten, indem sie die eigentliche gerbende Substanz, den sog. „Gerbstoff“ enthalten. Dabei sind diese Gerbmaterien schon hinsichtlich ihres Ursprunges höchst verschieden und kommen dem Gerber, jetzt wo unsere Transportmittel eine nie vorher geahnte Entwicklung erfahren haben, von allen Welttheilen zu<sup>1)</sup>.

Zumeist werden verschiedene Rinden<sup>2)</sup> als Gerbmaterien verwendet, und zwar die der Eiche, Fichte, Tanne, australischer Akazienarten, Weide, Birke, Erle etc., sodann die Rinde der Eichenwurzel, die französische Garouille. Dann sind es verschiedene Hölzer, welche als Gerbmaterien Verwendung finden, namentlich das Eichen-, Quebracho- und Kastanienholz, weiter verschiedene Früchte und krankhafte Auswüchse besonders der Eiche, wie Valonea, Myrabolanen, Divi-divi, Algarobilla etc., Galläpfel, Knoppere und Rowe, manche Wurzeln, wie Canaigre und Rathanhia, Blätter, wie Sumach, Extrakte wie Catechu und Gambier, neben den verschiedenen in neuester Zeit aus den bereits angeführten Gerbmitteln hergestellten Extrakten, so z. B. denjenigen aus dem Eichen- und Quebrachoholz, Fichtenrinde, Kastanienholz u. a. m.

Sämmtliche diese Stoffe finden in der Rothgerberei aus dem Grunde ihre Verwendung, weil sie sämmtlich den „Gerbstoff“, oder die sog. *gerbenden Substanzen* enthalten. Aber der „Gerbstoff“ ist hier nur ein technischer Begriff und darf man sich unter diesem Namen keine

<sup>1)</sup> Eine wichtige Monographie über Gerbstoffe ist die Schrift von TRIMBLE „The Tannins“ (Philadelphia, J. B. Lipincott Company, I. T. 1892, II. T. 1894).

<sup>2)</sup> Dr. FRANZ R. VON HÖHNEL „Die Gerberinden. Ein monogr. Beitrag zur technischen Rohstofflehre“ (Berlin, R. Oppenheim, 1880).

bestimmte chemische Verbindung mit charakteristischen Eigenschaften vorstellen; wir fassen unter diesem Sammelnamen eine Gruppe gänzlich verschiedener chemischer Verbindungen zusammen, welche die Eigenschaft besitzen, die Blösse in Leder zu überführen.

### a) Der Gerbstoff in dem Pflanzenorganismus.

Eine bedeutende Anzahl von Pflanzen enthält nämlich entweder in ihren sämtlichen Organen oder nur in einigen derselben, so in den Wurzeln, Rinden, Früchten, Auswüchsen, Blättern und Säften merkliche, aber höchst schwankende Mengen von verschiedenen Gerbstoffen.

Häufig findet man sie gerade in den durch Angriff von Insekten und Blattläusen hervorgebrachten Gallen, obwohl die Ansicht geäußert wird, dass sie als Abschreckungsmittel gegen Insekten dienen sollen<sup>1)</sup>.

Die Gerbstoffe werden nicht in den sämtlichen Pflanzenorganen gebildet, sondern bloss in den vom Sonnenlichte beleuchteten Blättern. Im Dunkel gehaltene Blätter vermehren ihren Gerbstoff niemals, eher können sie scheinbare Verluste erleiden. Auch an trüben Tagen unterbleibt leicht die Gerbstoffbildung, auch wenn die Kohlenstoffassimilation erfolgt. Der Einfluss der Lichtintensität spricht sich auch sehr deutlich in dem überaus ungleichen Gerbstoffgehalte von Licht- und Schattenblättern derselben Pflanze aus. Die Lichtblätter, welche frei am Rande des Baumes oder Busches, oder an aufrecht freien Zweigen stehen, enthalten (bei gleichen Flächen) bei dem nordamerikanischen Hartriegel (*Cornus alba*) beinahe viermal, bei der Eiche über dreimal, bei der Kastanie mehr als doppelt so viel Gerbstoff, als die im Innern des Exemplars verborgenen Schattenblätter. Die Gerberindenpraktiker haben ja schon seit lange die Erfahrung gemacht, dass Südabhang, „Lichtstellung“, der Gerbstoffproduktion günstig ist, wie sie überhaupt die Entwicklung der ganzen Pflanze fördert. Dabei hängt die Gerbstoffbildung in dem Blatte mit einem Process zusammen, der neben der Assimilation des Kohlenstoffes hergeht.

Der in den Blättern erzeugte Gerbstoff fließt aus diesen alltäglich durch die Blattrippen und Stiele in die Aeste ab, aus denen er sich im Stamme ansammelt. Würde der Gerbstoff aus den Blättern nicht weggehen, so müsste er sich dort ansammeln und die älteren Blätter müssten davon viel mehr als die jüngeren enthalten; aber der Gerbstoffgehalt des jungen und alten Laubes ist fast der gleiche. Der Gerbstoff wandert also aus dem produktiven Blatte in seine Lagerstätte, aber es ist wenig wahr-

<sup>1)</sup> So behaupten u. a. NÄGELI, STAHL („Pflanzen und Schnecken“, Jena 1888) 32, und auch BÜSGEN „Beobachtungen über das Verhalten des Gerbstoffes in den Pflanzen“ (Jena, 1889), 3.

scheinlich, dass dies aus dem Grunde geschieht, weil er dort überflüssig oder gar funktionsstörend wäre, und zwar schon darum nicht, da er nicht in besonderen Zellen, sondern in dem thätigen Parenchym hingelegt wird. Doch ist die Funktion des Gerbstoffes in den Ablagerungsstätten bisher unaufgeklärt geblieben. Einige Forscher neigen sich seiner Bedeutung als Schutzeinrichtung zu; sollte nun der Gerbstoff durch seinen adstringirend unangenehmen Geschmack Schutz gegen Thierfrass bieten, oder seiner bekanntesten Eigenthümlichkeit nach, zu gerben und Fäulniss zu verhindern, die Pflanzenorgane gegen Fäulniss beschützen, so würde er Bedeutung genug haben.

Der aus den Blättern kommende Gerbstoff dient natürlich in erster Linie zur Füllung gerbstoffhaltiger Gewebe der eigenen Internodien. Aber der weitaus grösste Theil geht in die mehrjährigen Axentheile weiter, in Aeste, Stamm und Wurzel. Von dem Hauptstrome, der sich im Baste bewegt, geht der Gerbstoff in zwei Hauptlager, von denen das reichhaltigere in der Rinde, das andere, nicht minder wichtige, innen im Holze liegt. An beiden Orten wird der Gerbstoff nicht bloss in der neu entstandenen Holz- und Bastlage niedergelegt, derselbe fliesst auch den Rinden und Holzlagen früherer Jahre zu, so dass sich hier der Gerbstoffgehalt vergrössert. Erst später folgt eine Abnahme offenbar infolge der Zersetzung: die auffallendsten Spaltungsprodukte, die Phlobaphene, sind dabei in der Rinde, im Holz dagegen die wichtigen Stoffe, welche als „Kernstoff“ die Verkernung des Holzes bewirken helfen. Dabei nimmt der Gerbstoff mit dem Alter der Rinde, d. h. vom Gipfel zum Fusse des Stammes zu; aber dieses Anwachsen des Gerbstoffgehaltes geht natürlich nur so lange ungetrübt weiter, als auf der Aussenseite derselben nicht Absterben und Abstossen von Borke stattfindet; von da an kann sich das Verhältniss verschieden ändern.

Sobald sich die Borke in grösserer Menge zu bilden beginnt, so enthält die Rinde unten am Fusse des Baumes weniger Gerbstoff als höher; der Gerbstoffgehalt steigt aber mit der Höhe des Baumes bloss zu einem gewissen Maximum an und von hier vermindert er sich wieder bis zu den Astspitzen. Bei alten Bäumen pflegt daher die glatte Astrinde gewöhnlich gerbstoffreicher zu sein als die borstige Stammrinde.

Was die Gerbstoffablagerung in dem Stamme anbelangt, so können wir wenigstens zwei Typen unterscheiden. Insbesondere bei den Splinthölzern (Linde, Ahorn) nimmt der Gerbstoffgehalt von aussen nach innen etwas zu, allein diese Zunahme findet ganz regelmässig und so langsam statt, dass schliesslich auch bei ansehnlichen Bäumen die inneren Jahre nur wenig von den äusseren differiren. Bei den Hölzern mit gefärbtem Kern (Eiche, Nadelhölzern) ist in dem äusseren weissen Theile, dem Splint, kaum 1% Gerbstoff vorhanden, im Kern springt aber der Gehalt

ganz plötzlich und unvermittelt auf das Vielfache, doch fällt er nach innen zu wieder ohne jeden sichtbaren äusseren Grund.

Der in den Samen (Eicheln, Kastanien) abgelagerte Gerbstoff dient beim Keimen nicht, sondern er nimmt sogar zu. Man war früher der Meinung, dass auch der übrige, in den Pflanzen angehäuften Gerbstoff in keinem Falle mehr in den Stoffverkehr zurücktritt. „Wenn man von einer eventuellen weiteren Spaltung in Rinde und Kernholz absieht,“ meint diesbezüglich GR. KRAUS, „muss er ohne Frage als ein Endprodukt des Stoffwechsels bezeichnet werden.“ Aber der Gerbstoff scheint neueren Forschungen nach zum Aufbau von noch mehr zusammengesetzten Alkaloiden, Terpenen, Harzen und anderer cyklisch konstruierter Verbindungen benutzt zu werden. Darin werden wir mit Dr. TH. KÖRNER<sup>1)</sup> durch die von TSCHIRCH entdeckten Resitannole, eigenthümliche Zwischenverbindungen von Gerbstoffen und Harzen, bestärkt.

MÖLLER (1887) und nach ihm KUNZ-KRAUSE haben die Meinung ausgesprochen, dass die Gerbstoffe in Gestalt von Glykosiden gewissermassen als Vehikel der Kohlehydrate dienen, wozu sie infolge ihrer grossen Löslichkeit und Diffusionsvermögens befähigt sein sollen. Aber die Gerbstoffe vermögen gerade entgegengesetzt als kolloidale Körper von hohem Molekulargewichte nur wenig durch Membranen zu diffundiren, und es ist daher zu erwarten, dass den Kohlehydraten durch ihre Verbindung mit Gerbstoffen die Diffusion nicht erleichtert, sondern im Gegentheil erschwert wird. Es wäre nach Dr. TH. KÖRNER eher denkbar, dass dadurch das Eindringen der Kohlehydrate in jene Gewebetheile, wo sie nicht hingehören oder gar schädlich wirken könnten, verhindert wird oder dass ihr Transport an die Orte, wo sie gebraucht werden, verlustlos vor sich geht.

## b) Die Chemie der Gerbstoffe.

Der Gerbstoff darf, wie schon früher gesagt, nicht als eine einheitliche Substanz, sondern nur als ein Sammelbegriff von in einiger Hinsicht gleichartig wirkenden Stoffen angesehen werden. In den mannigfaltigen, dem Gerber zu Gebote stehenden Gerbmaterialeien sind gänzlich verschiedene gerbende Substanzen enthalten. Leider wissen wir bisher von ihrer chemischen Natur nicht so viel, als dies deren Wichtigkeit in der Lohgerberei erfordern würde. Aber dass auch hier unser Wissen allmählich fortschreitet, bezeugt der Abschnitt über Chemie der Gerbstoffe in PROCTER-PÄSSLER's „Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen“ (S. 46 u. f.), wo unsere diesbezüglichen Kenntnisse angeführt sind. Wir müssen unsere Leser darauf verweisen und uns hier mit dem Nachfolgenden begnügen.

Als vegetabilische Gerbstoffe, besser „gerbende Substanzen“ genannt, sieht man gewöhnlich jene sauer reagirende Verbindungen an, welche den Leim aus reinen Lösungen nie-

<sup>1)</sup> In seinen „Beiträgen“ I, 24.

derschlagen, mit den Eisensalzen dunkel gefärbte (blau- oder grünschwarze) Verbindungen bilden und die Haut ins Leder zu verwandeln vermögen.

Die Gerbstoffe sind nicht krystallisierbar, sie werden durch viele Metallsalze (z. B. Zinnchlorür, Blei- und Kupferacetat) gefällt und vereinigen sich mit organischen Basen, wie mit Chinin. Manchmal verbindet sich der Gerbstoff aber mit der Base und macht die Säure frei; häufig tritt aber auch das Salz als solches in die Verbindung ein, wie z. B. bei den mit Blei- und Kupferacetat entstehenden Niederschlägen. Die Gerbstoffe lösen sich mehr oder weniger in Wasser, Glycerin, Aethyl- und Methylalkohol auf, ebenso in Gemischen von Alkohol und Aether, sie sind fast unlöslich in wasserfreiem Aether und in verdünnter Schwefelsäure, völlig unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol und Chloroform.

Hinsichtlich der saueren Natur der Gerbstoffe macht Dr. TH. KÖRNER<sup>1)</sup> auf die neueren Arbeiten von HANTZSCH<sup>2)</sup> bezüglich der sog. „Pseudosäuren“ aufmerksam. Unter Pseudosäuren versteht nämlich HANTZSCH solche organische Verbindungen, welche an sich keine Säurenatur besitzen, aber bei Einwirkung von Alkalien Salze zu bilden vermögen, wobei sie durch gewisse Umlagerungen eine Änderung ihrer Konstitution erfahren. Ein solcher Fall liegt z. B. vor, wenn die ursprüngliche Substanz farblos, die Salze gefärbt sind. Dr. KÖRNER hält es nun für nicht unwahrscheinlich, dass die Gerbstoffe die Karboxylgruppen nicht frei sondern in einer Laktone Verbindung enthalten, welche bei der Einwirkung von Alkalien abgespalten wird.

Unsere Kenntnisse über die chemische Konstitution der verschiedenen Gerbstoffe ist leider noch so mangelhaft, dass wir gar nicht wissen, wo die Gerbstoffe in das chemische System hingehören. Es hat den Anschein, dass bei allen bisherigen Arbeiten, soweit sie sich auf nicht krystallisierende Stoffe beziehen, keine chemisch reinen Körper vorgelegen haben, und dass alle daran geknüpften Schlüsse hinfällig sind. Es ist nämlich äusserst schwierig, Gerbstoffe von den Nichtgerbstoffen zu trennen, und wohl deshalb wurden die Gerbstoffe häufig für Glykoside gehalten, obwohl das, was für ein Glykosid angesprochen wurde, öfter nur ein Gemenge gewesen ist.

**Glykoside**<sup>3)</sup> sind sehr verschiedene Kohlehydrate, die sich nur darin einander gleich verhalten, dass sie beim Erwärmen mit Fermenten oder verdünnten Säuren unter Aufnahme von Wasser eine Spaltung erleiden, aber nicht wie die meisten Zuckerarten, (Di-, Tri- und Polysaccharide) zu zwei Molekülen einer Glykose zerfallen, sondern nur zu je einem Molekül einer Glykose (meistens Traubenzucker) und je einem Molekül einer anderen eigenthümlichen, chemischen Verbindung. Wenn die Glykoside bitter schmecken, werden sie auch *Bitterstoffe* genannt.

Von den Glykosiden sei als Beispiel das **Salicin** oder *Weidenbitter*  $C_{12}H_{18}O_7$  angeführt, welches aus der Rinde junger Weiden in glänzend weissen, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslichen, äusserst bitter schmeckenden Kry-

1) In seinen „Beiträgen“ II, 12.

2) „Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft“ 1900, **33**, 393.

3) O. JACOBSSEN, „Die Glykoside“ (Breslau, 1887).

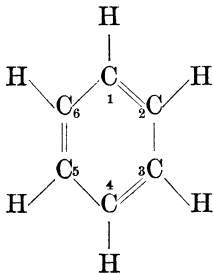
stallblättchen abgeschieden wird. Es zerfällt in Berührung mit einer Emulsion von süßen Mandeln zu Traubenzucker und Saligenin, das Salicyl-Alkohol,  $C_7H_8O_2$ . In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit charakteristisch purpurrother Farbe.

In der Rinde der Rosskastanie kommt das Aeskulin  $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$  vor. Es krystallisirt in blendend weissen bitter schmeckenden Prismen und zeichnet sich dadurch aus, dass seine farblose Lösung prächtig blau fluorescirt; es zerfällt leicht in Zucker und Aeskuletin.

Sämmtliche Gerbstoffe werden der aromatischen Gruppe zugerechnet, welcher auch der grösste Theil von Theerfarbstoffen und andere in der chemischen Industrie sehr wichtige Verbindungen der organischen Chemie zugehören. Jedoch ist Dr. KÖRNER der Ansicht, dass die eigentlichen Gerbstoffe nicht zu der Klasse aromatischer Säuren zu rechnen seien, sondern dass sie mehr den Kohlehydraten nahe stehen. Als einen Beweis sieht er unter anderem auch darin, dass z. B. BÜSGEN eine direkte Bildung von Gerbstoff aus Traubenzucker beobachtet hatte, und weiter in ihrer Ungiftigkeit gegen thierische und pflanzliche Organismen<sup>1)</sup>. Wir wollen dennoch die erste Ansicht annehmen, weil sie besser durchgearbeitet ist, während die zweite ausser dem Grundgedanken uns bis jetzt nichts Positives zu bieten vermag.

Die grosse und wichtige Klasse der sog. aromatischen Körper haben das Benzol  $C_6H_6$  als Ursprungsglied<sup>2)</sup>. Dieses findet sich besonders in dem Steinkohlentheeröl vor und bildet im reinen Zustande eine farblose, sehr lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geruche und von 0.89 Dichte, und ist dadurch ausgezeichnet, dass es bei 0° zu einer blätterig krystallinischen Masse oder zu rhombischen Prismen erstarrt. Es ist leicht entzündlich und brennt mit hellleuchtender, russender Flamme.

In dem Benzol denkt man sich seine sechs Kohlenstoffatome zu einem geschlossenen Ringe verbunden, mit sechs freien, durch sechs Wasserstoffatome gesättigten Valenzen. Dieser Kohlenstoffring, auch Benzolkern genannt, bleibt in sämmtlichen Verbindungen der aromatischen Gruppe festgebunden, wogegen die Wasserstoffatome entweder durch Atome anderer Elemente, besonders Halogene, oder durch Moleküle von Radikalen oder Resten ersetzt werden können, wodurch eine grosse Anzahl von Derivaten entsteht.



1) KÖRNER, „Beiträge“ I., 24.

2) Früher wurde es auch „Benzin“ genannt und so mit dem gleichbenannten aus Petroleum hergestellten Kohlenwasserstoffe häufig verwechselt. Das Benzol hat aber mit diesem Körper, welcher aus Heptan  $C_7H_{16}$  und Oktan  $C_8H_{18}$  besteht, gar nichts gemein.

Wird z. B. ein Wasserstoff durch die einwerthige Hydroxylgruppe —OH substituiert, so entsteht der einwerthige Benzylalkohol, die allgemein bekannte *Karbolsäure* (auch Karbol, Phenol, Phenylalkohol, Benzophenol)  $C_6H_5.OH$ , welche besonders bei trockener Destillation mancher organischer Körper gebildet wird.

Ist ähnlich wie in der Karbolsäure nur ein Wasserstoff des Benzols substituiert, so entstehen als Produkte dieser Substitution *Monoderivate*, die stets nur in einer Form oder Modifikation, d. h. ohne isomere Verbindungen<sup>1)</sup> erscheinen, da es gänzlich gleichgültig ist, welches Kohlenstoffatom  $C_1, C_2, C_3$  u. s. w. seinen Wasserstoff verliert. Sind aber zwei Wasserstoffatome substituiert, wobei die sog. *Diderivate* entstehen, so können ausser den gewöhnlichen Isomerien noch drei isomere Produkte entstehen, deren Isomerie allein darauf beruht, dass die substituierenden Atome oder Moleküle am Benzolkern eine bestimmte Stellung einnehmen, was man *Stellungsisomerie* nennt. Bei *Biderivaten* können so drei isomere, in ihren Eigenschaften von einander abweichende Verbindungen entstehen, weil die zwei Atome eines Elementes oder die zwei Moleküle eines Radikals drei verschiedene Stellungen annehmen können und zwar, indem sie die Stellen der Wasserstoffatome bei 1 und 2 (benachbarte Stellung), oder 1 und 3 (unsymmetrische Stellung), oder 1 und 4 (symmetrische Stellung) einnehmen. Das gleiche gilt auch von den *Tri- und Tetradervaten* des Benzols etc. So giebt es auch verschiedene zwei- und dreiwertige Phenole, in welchen zwei oder auch drei Wasserstoffe durch die Hydroxylgruppe —OH vertreten sind.

Aus sämtlichen diesen Verbindungen können nun weiter organische sog. *aromatische Säuren* dadurch entstehen, dass noch ein weiterer Wasserstoff des Benzols durch die Karboxylgruppe  $CO(OH)$  oder  $CO_2H$  vertreten wird. Ist nur 1 Atom Wasserstoff durch 1 Molekül der Karboxylgruppe vertreten, so sind die betreffenden Säuren *einbasisch*; auf analoge Weise entstehen auch zwei-, drei- und *mehrbasische Säuren*. Jedoch können auch aus dem Benzol direkt Säuren in der Weise abgeleitet werden, dass ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch die Karboxylgruppe substituiert werden; so entsteht die *einbasische Benzoësäure*  $C_6H_5.CO_2H$ , und bis zuletzt die *sechsbasische Säure*  $C_6(CO_2H)_6$ .

Nach TRIMBLE<sup>2)</sup> können die natürlichen Gerbstoffe in zwei Gruppen eingetheilt werden: Die erstere umfasst diejenigen, welche bei trockener Destillation das *Pyrocatechin* (*Brenzcatechin*) liefern; und daher vom *Pyrocatechin*  $C_6H_4(OH)_2$  1, 2, resp. von der davon abgeleiteten *Pyrocatechinsäure*  $CO_2H.C_6H_3.(OH)_2$  1, 2, 3, — abgeleitet sind und etwa 60 % Kohlenstoff enthalten. Sie werden aus diesem Grunde *Pyrocatechin-Gerbstoffe* genannt. Die zweite Gruppe ergiebt bei der trockenen Destillation das *Trihydroxyl-Phenol*, das sog. *Pyrogallol*,  $C_6H_3(OH)_3$  1, 2, 3, oder die von ihm abgeleitete *Gallusgerbsäure*  $CO_2H.C_6H_2.(OH)_3$  3, 4, 5. Die hierzu gehörigen Gerbstoffe enthalten bloss 52 % Kohlen-

1) *Isomere Verbindungen* nennt man diejenigen, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung dennoch verschiedene Eigenschaften besitzen. Die Eigenschaften einer Substanz hängen also nicht ausschliesslich von der Beschaffenheit und der Anzahl der Atome ihrer Bestandtheile ab, sondern auch von der Art, wie die Atome der die Verbindung bildenden Elemente zum Molekül gruppirt sind.

2) „The Tannins“, II, 131.

stoff und werden Pyrogallol-Gerbstoffe genannt. Keiner von den natürlichen Gerbstoffen scheint aus irgend einem isomerischen Gliede der Phenol-Klasse abgeleitet zu sein, obwohl manche von ihnen neben dem Catechol noch ein weiteres Trihydroxyl-Phenol, nämlich das Phloroglukol  $C_6H_3(OH)_3$  1, 3, 5 enthalten. Es wurden zwar auch Verbindungen aus anderen Phenolen künstlich dargestellt, diese aber weisen nur einige, nicht sämtliche Eigenschaften der Gerbstoffe auf.

Es ist wohl möglich, aber bisher thatsächlich nicht festgestellt worden, dass auch solche Gerbstoffe existiren, welche Verbindungen beiderlei Gruppen zusammen enthalten, jedenfalls giebt es *Pyrocatechin-Phloroglukol-Gerbstoffe*, die sowohl das Dihydroxyl-Phenol, das Pyrocatechin, als auch das Trihydroxyl-Phenol, das Phloroglukol enthalten.

Merkwürdigerweise können in einer und derselben Pflanze, aber in verschiedenen Organen derselben auch verschiedene Gerbstoffe existiren; so sind z. B. bei der Eiche die Gerbstoffe der Rinde, des Holzes, der Eicheln und der Gallen vollständig verschieden, obwohl es nicht unmöglich ist, dass sie sämtlich Gemische von anderen, uns bisher nicht bekannten Gerbstoffen sind; denn infolge der Unfähigkeit der Gerbstoffe zu krystallisiren, hat sich bisher jede vollkommene Trennung derselben als unmöglich erwiesen, und es ist keinesfalls sicher, dass wirklich eine grössere Anzahl von Gerbstoffen existirt<sup>1)</sup>.

Den angeführten Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung der Gerbstoffe entsprechen auch bemerkenswerthe Unterschiede in deren Eigenschaften.

Die *Pyrocatechin-Gerbstoffe* geben mit den Eisenoxyd-(Ferri-)Salzen gewöhnlich grünschwarze Niederschläge, obwohl die Brühen aus einigen Arten von Mimosarinden, vielleicht infolge der Gegenwart einiger Pyrogallol-Gerbstoffe, violetschwarze Niederschläge geben. Die Aufgüsse dieser Gerbstoffe werden durch einen Ueberschuss von Bromwasser niedergeschlagen; bei der Gerbung verwendet oder mit Säuren oder auch allein gekocht geben sie dunkel gefärbte, gewöhnlich rothe und schwer lösliche Produkte, welche sich auf dem Leder ablagern, wie es z. B. in dem charakteristischen Falle bei der amerikanischen Hemlocktanne geschieht. Aehnliche rothe Produkte der Oxydation oder Dehydratation entstehen auch manchmal beim Liegenlassen an der Sonne, so dass blasse, mit diesen Gerbstoffen ausgegerbte Leder, z. B. die mit der Turwar-Rinde (*Cassia auriculata* L.) ausgegerbten ostindischen Schaf- und Ziegenfelle im Lichte nachdunkeln und sogar mit Hilfe eines photographischen Negativs bedruckt werden können.

Die *Pyrocatechin-Phloroglukol-Gerbstoffe*, wie z. B. diejenigen das

<sup>1)</sup> H. R. PROCTER in seinen „Cantor Lectures“, 30.



Catechu und Gambiers, verhalten sich in dieser Hinsicht ähnlich wie die gewöhnlichen Catechol-Gerbstoffe.

Die *Pyrogallol-Gerbstoffe* geben dagegen mit den Eisenoxydsalzen blauschwarze Farblacke und mit dem Bromwasser keinen Niederschlag. Mit Säuren gekocht geben sie gewöhnlich einen blassen Niederschlag der Ellagsäure und auf dem Leder bilden sie jenen Satz, welchen die Gerber „Blume“, englisch „bloom“, nennen. Dieser Niederschlag erfolgt nicht durch die Zersetzung der Gallusgerbsäure, sondern durch die Gegenwart eines anderen nahe verwandten Gerbstoffes, der sog. Ellagsäure  $C_{14}H_8O_9$ , welche darin in grösseren oder geringeren Mengen vorkommt und deren Eigenschaften bisher recht ungenügend bekannt sind. Die Gallusgerbsäure allein bringt keine „Blume“ hervor, obwohl sich daraus durch die Wirkung von Wasser entziehenden Agentien leicht die Ellagsäure bildet. Gute Beispiele von Pyrogallol-Gerbstoffen bieten Divi-Divi, Myrobalanen, Sumach und Gallen; die Ellagsäure ist am meisten in dem ersteren, am wenigsten in den letzteren enthalten.

Die jetzt als Gerbstoffe oder Gerbsäuren angesehenen Verbindungen sind zumeist amorph, weiss oder gelblichweiss, geruchlos, von zusammenziehendem Geschmack, leicht in Wasser und Alkohol, wenig in reinem Aether löslich; ihre Lösungen zersetzen sich leicht unter Sauerstoffaufnahme. Die sämtlichen Gerbstoffe besitzen ein grosses Molekulargewicht; der Quebrachogerbstoff, welcher sich noch am leichtesten rein darstellen lässt, ergab bei Versuchen von P. KAUSCHKE um 1000 herum liegende Zahlen, und dabei müssen diese Resultate nach NERNST nur als untere Grenzzahlen angesehen werden. Gerade auf dieses hohe Molekulargewicht dürfte die Unfähigkeit der Gerbstoffe zu krystallisiren zurückgeführt werden: die Moleküle sind wahrscheinlich infolge ihrer Grösse nicht beweglich genug und haben bei ihrer Bewegung in der Lösung zu grossen Reibungswiderstand zu überwinden, der sie verhindert, den bei der Krystallisation thätigen Richtkräften zu folgen<sup>1)</sup>. Auch ihre geringe Diffusionsgeschwindigkeit dürfte damit zusammenhängen; im Verein derselben mit ihrer bedeutenden Adsorptionsfähigkeit liegt die Schwierigkeit ihrer Extraktion, mit der anderer Stoffe, z. B. des Zuckers verglichen. Die Zuckerrübe wird z. B. leicht bis auf 0.2 % Zucker extrahirt, während in den Gerbmaterialien zumeist mehrere Procente Gerbstoff verbleiben. Auch die Bildung kolloidaler Lösungen ist nur eine Folge des hohen Molekulargewichtes, ausserdem ist den gelösten Kolloiden und also auch den Gerbstofflösungen die Eigenschaft gemein, dass sie durch Elektrolyte gefällt werden. Diese Erscheinung wird in neuerer Zeit zum Klären, „Entfärben“, von Gerbstofflösungen und Extrakten verwendet, so wurden unter anderem auch die Verwendung von Natriumbisulfit und Oxalsäure patentirt,

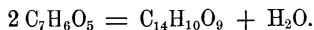
<sup>1)</sup> Dr. TH. KÖRNER in seinen „Beiträgen“ I., 26.

welche Stoffe auf die Gerbbrühe nicht chemisch einzuwirken vermögen, wie dies in den betreffenden Patentschriften behauptet wird.

### 1. Die verschiedenen Gerbstoffe.

Der wichtigste Gerbstoff ist das *Tannin*, auch Galläpfelgerbsäure, Gallusgerbsäure, oder Digallussäure genannt,  $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ .

Das Tannin wurde bisher als Digallussäure angesehen, indem aus zwei Molekülen der Gallussäure  $C_7H_6O_5$  ein Molekül Wasser und ein Molekül Tannin entstehen sollten:



Aber auf Grund seiner neueren Forschungen meint P. WALDEN, dass die Konstitution des Tannins uns nicht nur völlig unbekannt, sondern noch dunkler und verwickelter geworden ist als bisher. Er hat nämlich nachgewiesen, dass die vielen widersprechenden Angaben über die Natur des Tannins einfach darauf zurückzuführen sind, dass auch unser Tannin keine einheitliche Verbindung, sondern ein komplizirtes Gemisch verschiedener Körper mit sehr hohem Molekulargewichte ist. Er hat ausserdem festgestellt, dass das Tannin, welches H. SCHIFF aus Gallussäure synthetisch dargestellt hatte, auf keinen Fall mit dem natürlichen identisch sei<sup>1)</sup>. Fürderhand müssen wir uns mit diesen Thatsachen begnügen.

Tannin findet sich in vielen gerbstoffhaltigen Pflanzentheilen, vornehmlich aber in den Gallen der Eiche, Tamarinde etc., mit mehr oder weniger Ellagengerbsäure gemischt in den Myrobalanen, im Divi-Divi, Sumach, in der Granatbaumrinde und vielen anderen vegetabilischen Gerbstoffen. Die chinesischen Galläpfel enthalten davon bis 50%; aus diesen wird es auch im Grossen hergestellt. Im reinen Zustande stellt das Tannin eine farblose, glänzende, amorphe Masse dar. Seine alkalischen Lösungen ziehen Sauerstoff aus der Luft an und färben sich infolge der Zersetzung rasch dunkelbraun. Eine gesättigte wässrige Tanninlösung giebt mit dem Eisenvitriol einen weissen Niederschlag, welcher sich an der Luft blau färbt. Eisenoxydsalze geben einen dunkelblauen Niederschlag von Ferritannat, worauf die Tintenerzeugung beruht.

**Eichengerbsäure**  $C_{19}H_{16}O_{10}$  ist der Gerbstoff der Eichenrinde, in welcher sie sich mit den Phlobaphenen neben Gallussäure, Ellagsäure, Quercit und vielleicht noch andern Glykosiden vorfindet. Sie bildet ein im kalten Wasser schwer, in Essigester leichter lösliches Pulver. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid zunächst eine blauschwarze Flüssigkeit, worauf sich ein Niederschlag von derselben Farbe ausscheidet; sie fällt auch Bleiacetat und ammoniakalische Lösungen von Chlorzink und schwefelsaurem Kupfer aus. Mit verdünnten Säuren oder Alkalien gekocht, spaltet sie Wasser ab und bildet verschiedene Anhydride, die sog. Phlobaphene, insbesondere das sog. Eichenphlobaphen oder Eichenroth.

**Gallussäure**  $(HO)_3.C_6H_2.CO_2H + H_2O$  ist eine von den sechs theoretisch möglichen Trioxybenzoësäuren. Sie entsteht durch Spaltung von Digallussäure

1) Nach KÖRNER'S „Grundlagen“ I., 22 und 27.

und wird durch schimmelnde Gährung zerquetschter Galläpfel, sowie durch Kochen von Digallussäure mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Sie findet sich im freien Zustande in Galläpfeln, Sumach, Divi-Divi u. a. Gerbmaterialeien vor, wo sie durch Zersetzung der Digallussäure entstanden ist. Sie krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Mit Eisenchlorid entsteht in ihrer wässerigen Lösung ein tiefdunkler Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Eisensalzes auflöst. Bei Luftabschluss giebt das Eisenvitriol einen weissen Niederschlag, welcher bei Luftzutritt schön blau wird, wobei sich ein schwarzer Niederschlag ausscheidet, ohne dass sich die Flüssigkeit entfärbt. Im Gegensatz zu anderen Gerbstoffen schlägt die Gallussäure weder Eiweiss noch Leim aus ihren wässerigen Lösungen nieder und gerbt auch die Haut nicht aus. Sie ist daher ein Zwischenprodukt aber kein wirklicher Gerbstoff.

Ihre Alkalisalze, die sog. *Gallate*, nehmen in wässerigen Lösungen rasch den Sauerstoff auf und werden braun gefärbt. In neuester Zeit hat das basisch gallussaure Wismuthoxyd unter dem Namen „Dermatol“ als Ersatzmittel des Jodoforms eine wichtige, medicinische Anwendung gefunden.

**Ellagsäure** findet sich in Myrobalanen, Divi-Divi und in der Granatapfelrinde vor. Sie ist im Wasser und Alkohol wenig löslich, besitzt weder Geschmack noch Geruch, giebt mit Eisenoxydsalzen zunächst eine grüne, dann blauschwarze Färbung; ihre alkalische Lösung zieht Sauerstoff aus der Luft an und bräunt sich dadurch.

**Ellagengerbsäure** findet sich in Myrobalanen, Divi-Divi und als Glykosid in der Granatapfelrinde vor. Mit Wasser auf 110° erhitzt, geht sie in Ellagsäure über. Mit Kupferacetat giebt sie einen hellbraunen, mit Bleiacetat (in alkoholischer Lösung) einen weissen Niederschlag.

*Catechu*, der Auszug aus Früchten und Holz von *Acacia Catechu*, und *Gambier*, der Auszug aus den Blättern vom Strauche *Uncaria Gambier*, enthalten eine weisse, krystallinische Verbindung, das Catechin, und einen Gerbstoff, die Catechugengerbsaure, endlich einen braunen amorphen Körper, welcher durch Zersetzung jener beiden Stoffe beim Eindampfen des Auszuges entsteht.

*Catechin* oder Catechinsaure  $C_{21}H_{20}O_9$  ist in reinem Zustande ein weisses, seidenglanzendes Pulver, von zusammenziehendem Geschmack, schwach saurerer Reaktion, wenig im kalten, leicht im warmen Wasser löslich. Seine wässerige Lösung schlägt die Eisenoxydulsalze dunkelgrün nieder, mit Eisenvitriol entsteht bei Gegenwart der Essigsäure eine tiefblaue, mit Kupferacetat tiefbraune, mit Bleiacetat weisse Fällung.

**Catechugengerbsaure** ist das erste Anhydrid des Catechins und entsteht hieraus durch Erhitzen auf 150 bis 160°. Es bildet eine amorphe Masse von zusammenziehendem Geschmack, leicht im Wasser löslich. Die Catechugengerbsaure fällt Eisenacetat grün, Eisenchlorid grünbraun, Kupferacetat braun, Zinkacetat gelb, Brechweinstein hellgelb, Kaliumbichromat rothbraun aus. In alkalischer Lösung wird sie oxydirt und dunkelbraun gefärbt.

Beim Vermischen wässeriger Lösungen von Leim und Gerbstoffen bildet sich ein dicker, zäher, weisser Niederschlag, welcher jedoch keine konstante, sondern eine sehr veränderliche Zusammensetzung besitzt und zwar je nachdem im Augenblicke des Zusammentreffens entweder die Gelatine oder der Gerbstoff im Uebermaass vorhanden ist. Seine Zusammensetzung wird auch durch Auswaschen mit heissem Wasser abgeändert, er besitzt also nicht den Charakter einer bestimmten chemischen

Zusammensetzung, sondern stellt eher das Resultat eines chemischen Gleichgewichtszustandes dar, ähnlich demjenigen, welchen wir bei dem Pökelprocesse (S. 71) kennen gelernt haben. Möglicherweise entsteht hier mehr als eine einzige Verbindung des Gerbstoffes mit der Gelatine und die beobachteten Unregelmässigkeiten in der Zusammensetzung sind vielleicht dadurch entstanden, dass zwei Verbindungen in wechselnden Antheilen vorhanden sind<sup>1)</sup>. Dr. TH. KÖRNER meint, dass bei diesen Fällungsreaktionen wesentlich auch das Molekulargewicht der Gerbstoffe in Betracht kommt.

## 2. Die Phlobaphene.

Aus den mannigfaltigen Gerbstoffen bilden sich verschiedene intensiv gefärbte Gerbsäuren, die sog. *Phlobaphene*, welche sich auch in den betreffenden Gerbmaterien, aus denen jene Gerbstoffe herkommen, fertig gebildet vorfinden. Es sind amorphe Körper, wenig in Wasser und Aether, dagegen in Alkohol, Alkalien, deren Karbonaten, Borax und besonders auch in den entsprechenden Gerbstoffen leicht löslich. Ihre Auflösbarkeit in Borax wollte C. SÁDLON zur Herstellung einer gerbenden Substanz verwenden, aber mit geringem Erfolge. Die Phlobaphene sind die färbenden Bestandtheile der Gerbmaterien und aus diesem Grunde für den Gerber von grosser Bedeutung. Sie verhalten sich ähnlich wie die Gerbsäuren, geben nämlich mit den Eisenoxysalzen dunkel gefärbte Niederschläge und gerben die Haut aus.

Man meinte bisher, dass die Phlobaphene aus den Gerbstoffen durch Verlust eines oder mehrerer Wassermoleküle entstehen; auch PROCTER und KUNZ-KRAUSE sehen deren Bildung als blosser Dehydratation der Gerbstoffe an. Dr. KÖRNER meint aber nachgewiesen zu haben, dass der rothe Quebrachogerbstoff aus dem farblosen Gerbstoffe durch reinen Oxydationsvorgang entstehe. Auch geht nach seinen Beobachtungen die Bildung von Phlobaphenen aus den farblosen Gerbstoffen gerade der technisch wichtigsten Gerbmaterien, nämlich Quebracho, Eiche, Fichte u. a., ununterbrochen vor sich.

Die Phlobaphene entstehen aus den zugehörigen Gerbstoffen auch durch Einwirkung von Säuren, wie wir das bereits von dem Eichenroth erfahren haben. Sie bilden sich weiter, wenn die alkoholische oder concentrirte wässrige Gerbstoff-Lösung in kaltes Wasser eingegossen wird; es scheint dabei der Gerbstoff das Vermögen zu verlieren, seinen Wassergehalt festzuhalten, und scheidet sich als rother Niederschlag aus. Die meisten Pyrocatechin-Gerbstoffe werden durch lang andauerndes Auslaugen oder Auskochen unter Druck hergestellt, wobei die Phlobaphene entstehen; sie sind also in diesem Gerbmaterien bereits fertig gebildet und gehen in die Gerbbrühen über.

<sup>1)</sup> H. R. PROCTER in seinen „Cantor Lectures“, 30.

Wegen der leichten Löslichkeit der Phlobaphene in Alkohol werden sie damit aus den Gerbmaterien oder aus deren Extrakten ausgezogen. Manche von ihnen sind selbst im kochenden Wasser nur wenig löslich, sie lösen sich aber besser auf, wenn Zucker, Gerbsäuren oder einige andere Stoffe zugegen sind. Ihre Wasserlöslichkeit hängt dabei von dem Grade der Anhydridbildung ab; manche Gerbstoffe geben nämlich eine Reihe von Phlobaphenen, diejenigen von ihnen, welche bloss um ein Wassermolekül weniger als der ursprüngliche Gerbstoff enthalten, sind noch leicht löslich; je mehr Wassermoleküle aber abgespalten sind, desto schwerlöslicher sind die Phlobaphene. Die leicht löslichen Phlobaphene stellen hauptsächlich die Farbstoffe der Gerbmaterien dar und gleichen sich noch den Gerbstoffen aus, indem sie die Gelatine ausfällen und die Haut auszugerben vermögen. Die Hemlockrinde z. B. liefert eine Reihe solcher Stoffe, von denen die niedrigeren Glieder dunkelrothe lösliche Gerbstoffe darstellen, während die höheren einen röthlichen, den amerikanischen Gerbern so gut bekannten unlöslichen Satz bilden. Die löslicheren Phlobaphene sind mit den sog. „schwerlöslichen gerbenden Substanzen“ identisch<sup>1)</sup>.

Die Phlobaphene, mögen sie schon vorher in dem Gerbmaterien vorhanden sein oder sich erst nachträglich gebildet haben, üben einen bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften des Leders, besonders in Beziehung auf die Festigkeit desselben. BÖTTICHER und nach ihm KUNZ-KRAUSE haben sogar die Meinung ausgesprochen, dass zur Verwendung als gerbende Substanzen nur diejenigen Gerbmaterien geeignet seien, welche Phlobaphene zu bilden vermögen und dass die letzteren in erster Linie bei dem Gerbeprocess theilhaftig sind. Dr. KÖRNER scheint aber diese Ansicht zu weit zu gehen, denn gerade der Sumach, ein sehr wichtiges Gerbmaterien, zeichnet sich durch seine helle Farbe und grosse Unveränderlichkeit aus; darauf beruht ja in erster Linie seine technische Wichtigkeit zur Herstellung heller und Aufhellung dunkelgefärbter Leder in der Lederfärberei.

Gerade die Phlobaphene (neben verschiedenen Nichtgerbstoffen) sind es, welche die Reindarstellung und demnach auch die richtige Erkenntnis der Gerbstoffe erschweren. Für diese schlägt Dr. KÖRNER die nachfolgende Definition vor, wie sie seiner Ansicht nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse am Besten entspricht: „Vegetabilische Gerbstoffe sind eigenthümliche Karboxylderivate von cyclischen Kohlehydraten, die in naher Beziehung zu aromatischen Phenolkarbonsäuren und zur Terpenreihe stehen und ein hohes Molekulargewicht besitzen. Infolge des letzteren haben sie ein geringes Krystallisationsvermögen, geringe elektrische Dissociation, geringe Reaktionsfähigkeit und hohes Adsorptions-

---

<sup>1)</sup> PROCTER-PÄSSLER „Leitfaden für gerbereichem. Untersuchungen“ 60.

vermögen. Ihre technischen Eigenschaften hängen von ihrer chemischen Konstitution und den sie in den natürlichen Gerbmaterien begleitenden Substanzen, den sog. Nichtgerbstoffen ab.“

### 3. Eintheilung der vegetabilischen Gerbstoffe.

Die WAGNER'sche Eintheilung der Gerbstoffe in physiologische und pathologische, von denen die letzteren kein brauchbares Leder liefern sollen, ist bereits über den Bord geworfen, indem in Oesterreich-Ungarn schon lange Jahre mittelst Knoppfern ein gutes haltbares Sohlleder, die sog. Knoppernterzen, gegerbt wird.

Für die Praxis ist die Eintheilung in *leicht* und *schwer lösliche* Gerbstoffe weit wichtiger. Man kann nämlich aus den verschiedenen Gerbmaterien mit kaltem Wasser nur einen gewissen, hinsichtlich der Menge recht schwankenden Gehalt an Gerbstoffen auslaugen. Durch Anwendung von Wärme wird dieses Auslaugen sehr gefördert, es werden dadurch nicht nur die Gerbstoffe viel besser ausgelaugt, sondern es gehen auch in die Brühen so grosse Gerbstoffmengen über, wie es mit kaltem Wasser nicht erreichbar wäre. Aber diese schwer löslichen gerbenden Stoffe sind gewöhnlich dunkler und mehr roth gefärbt als der leichter lösliche Antheil, so dass es häufig auf die eigene Beurtheilung ankommt, wie viel man von dem betreffenden Gerbmateriale auslaugen will.

Es wurde bewiesen, dass jedes Gerbmateriale ein gewisses Wärme-Optimum besitzt, bei welchem mehr Gerbstoff als bei jeder anderen Temperatur ausgelaugt werden kann; aber dieses Optimum ist manchmal, wie z. B. bei Quebracho, für die besten Resultate bezüglich der Farbe viel zu hoch. Durchschnittlich können bedeutend grössere Gerbstoffmengen bei 60° ausgelaugt werden, wobei die Gerbmaterien ziemlich erschöpft sind und die Farbe der Gerbebrühe doch nicht zu intensiv ist.

### 4. Die übrigen Bestandtheile der vegetabilischen Gerbmaterien.

Der Gerbstoff ist nur ein, obwohl für uns der wichtigste, Bestandtheil der vegetabilischen Gerbmaterien; die übrigen Bestandtheile, obwohl von geringerer Wichtigkeit, dürfen dennoch bei Beurtheilung des Gerbmittels und in der Praxis selbst nicht übersehen werden.

Von diesen Bestandtheilen sei zuerst das *Wasser* angeführt. Der Wassergehalt des Gerbmateriales kann dem Gerber schon aus dem Grunde nicht gleichgültig sein, weil das Wasser völlig inaktiv ist, und je mehr davon in irgend einem Gerbmateriale vorhanden, desto geringer ist dessen Qualität. Aber das Wasser kann auch eine ungünstige Wirkung und zwar in der Weise ausüben, indem es Zersetzungen einleiten kann, wodurch der Gerbstoffgehalt abnimmt und der Gerbstoff theilweise in dunkel

gefärbte Phlobaphene übergeführt wird, wodurch auch dunkel gefärbte Lohbebrühen und weiter auch dunkles Leder resultiren.

Die übrigen Bestandtheile eines Gerbmittels können in die wasserlöslichen und in die nicht wasserlöslichen geschieden werden; diese sind sicherlich für den Gerber von geringerer Bedeutung, indem sie nur indirekt und in einem ziemlich geringen Maasse auf die Lederqualität einwirken können.

Von den letzteren macht die *Cellulose* den grössten Bestandtheil des Gerbmittels aus. Sie bildet gewissermassen das Gerüst der ganzen Pflanze, indem daraus die Zellenwände aufgebaut sind. Die dünnen Wände der jungen Pflanzenzellen sind eine fast reine Cellulose, doch sind daraus auch manche verdickte Zellenwände, so z. B. diejenige der Bastzellen, gebildet. Häufig werden aber solche dicke Zellenwände verholzt, indem sich die Cellulose theilweise chemisch verändert und in verschiedene, weniger bekannte Verbindungen übergeht, welche wir unter dem Namen *Holzstoff*, Lignin, zusammenfassen. Die Holzzellen bestehen zum grösseren Theile aus dem Holzstoffe und nur zum geringeren aus Cellulose; der unlösliche Antheil, besonders der ausgelaugten Gerbmittel, ist daher zumeist aus Lignin zusammengesetzt.

Zu den unlöslichen Bestandtheilen des Gerbmateri als gehören die *Stärke*, *Harze*, verschiedene *Eiweissstoffe* und *Fette*. Sämmtliche diese Stoffe, wiewohl sie für das Pflanzenwachsthum sehr wichtig sind, besitzen in gerberischer Hinsicht fast keine Bedeutung, indem sie in den unausgelaugten Rückständen fast in gleicher Menge wieder weggehen. Das Gleiche gilt auch von den Mineralstoffen, der *Asche*, von welcher nur geringe Mengen wasserlöslich sind und in die Gerbebrühen übergehen; auch sie können aus diesem Grunde bei der Lohgerbung nur eine unmerkliche Wirkung ausüben.

Von einer bedeutend grösseren Bedeutung sind die wasserlöslichen Stoffe, welche manchmal als *Extraktstoffe*, häufiger als *Nichtgerbstoffe* zusammengefasst werden. Diese gehen mit den Gerbstoffen in Lösung über und werden dann in den Gerbebrühen nicht ohne Einfluss auf das Leder bleiben.

Am Wichtigsten von diesen Nichtgerbstoffen sind die *säurebildenden Stoffe*, welche wir nur der Kürze wegen „*Zuckerstoffe*“ nennen wollen, und die *Stärke*, soweit sie durch Einwirkung verschiedener Enzyme in Lösung übergeht. Jene säurebildenden Stoffe, deren Natur bei den mannigfaltigen Gerbmitteln sicherlich sehr verschieden ist, bestehen in erster Reihe aus verschiedenen Zuckerarten (womit auch unsere abgekürzte Benennung „*Zuckerstoffe*“ begründet ist), sodann aus bedeutend geringerer Menge von verschiedenen löslichen, dem Dextrin verwandten Gummiarten, wie sie wenigstens zeitweise in den Gerbmaterialien auftreten, und zuletzt aus der löslichen Stärke, die sich in einzelnen Gerbe-

brühen (aus Fichtenlohe, Hemlockrinde und Canaigre) durch Auslaugen mit heissem Wasser gebildet hat. Alle diese Stoffe und vielleicht noch einige andere gehen durch Einwirkung von Mikroben in verschiedene organische Säuren, besonders in die Essigsäure und Milchsäure über, welche dann in den Säurebrühen die Schwellung der eingelegten Brühen verursachen. Zu den Nichtgerbstoffen gehört auch der im Wasser lösliche Antheil von Mineralstoffen, welche sich theilweise im Leder ablagern, zuletzt auch jene bisher gänzlich unbekannt organischen Verbindungen (falls sie nicht mit den Phlobaphenen identisch sind), welche das Leder entweder weich oder fest machen.

Obwohl bei den modernen Verfahren die Sauerbrühen viel an ihrer vorigen Bedeutung verloren haben, so ist diese dennoch gross genug, um auch die Wichtigkeit der Zuckerstoffe in den Gerbmitteln anzuerkennen. Das Verhältniss zwischen dem Gehalte an Gerbstoff und Zuckerstoffen in verschiedenen Gerbmitteln ist recht schwankend, und man unterscheidet daher zuckerreiche und zuckerarme Gerbmaterien. Einige Ledersorten benöthigen zu ihrer Herstellung eine bedeutend grössere Säuremenge als die übrigen, und man muss diesen Umstand bei der Auswahl der nöthigen Gerbmittel berücksichtigen. Jene Ledersorten, welche fest und zähe sind, also die Unterleder, erfordern mehr Säure und eine grössere Menge von Zuckerstoffen; die Oberleder dagegen, welche weich und milde sein sollen, begnügen sich mit zuckerärmeren Gerbmaterien, und man muss acht geben, dass die hierzu bestimmten Blössen in den ersten Farben so wenig als nur möglich anschwellen. Die grössten Säuremengen erfordern die geschwitzten Sohlleder, wenn sie genügend fest und zähe sein sollen; doch hierüber werden wir in dem nachfolgenden Abschnitte noch ausführlicher sprechen.

Aber auch die unlöslichen stickstoffhaltigen Eiweissstoffe und die Stärke können sich in den Beizenbrühen insoweit wirksam erweisen, indem sie den säuregährenden Mikroorganismen die nöthige stickstoffhaltige und organische Nahrung darbieten; sie geht zwar ihnen auch aus den Blössen in mehr als ausreichendem Maasse zu, aber dies geschieht dem Gerber nicht zu Liebe, welcher die Hautsubstanz so viel als nur möglich zu erhalten trachtet.

### c) Die wichtigsten vegetabilischen Gerbmaterien.

Nachdem wir die Chemie und Physiologie der verschiedenen Gerbstoffe kennen gelernt haben, wollen wir jetzt die wichtigsten Gerbmaterien kurz besprechen. Sämmtliche Welttheile sind zwar mit ihren speciellen Gerbmaterien versorgt, aber sie genügen der europäischen und nordamerikanischen Lederindustrie nicht und werden jetzt weither in die



Gerbereien eingeführt. Aber trotz des heute so hoch entwickelten Weltverkehrs werden natürlich die einheimischen Gerbmateriale vorgezogen. So gerbt man in den Vereinigten Staaten von Nordamerika zumeist mit der Hemlockrinde, in Ost-Indien mit den Catechugerbstoffen, in Australien mit Mimosarinden, in England, Deutschland und Frankreich mit der Eichenrinde, in Oesterreich mit der Fichten- und Eichenrinde und besonders früher auch mit den Knoppfern, in Schweden, Norwegen und Russland mit Birken-, Erlen- und Weidenrinde etc.

### 1. Die Eichenrinde.

Von allen vegetabilischen Gerbmitteln das wichtigste ist die *Eichenrinde*. Sie wurde schon von altersher verwendet, indem sie den grossen Vorzug besitzt, dass das damit gegerbte Leder zu den mannigfaltigsten Zwecken verwendet werden kann und dass sie bei ehrlicher Verwendung schwerlich eine nicht verwendbare Ledersorte liefert. In der ziemlich bedeutenden Anzahl der heute dem Gerber disponiblen Gerbmateriale giebt es schwerlich noch ein zweites, welches einen so grossen Umfang der Anwendbarkeit hätte: sie liefert gute Oberleder, ist aber auch vortrefflich für Unterleder geeignet, und wenn sie zu letzterem Zwecke mit anderen Gerbmateriale vermischt wird, so geschieht es nur, um geringere Herstellungskosten, raschere Gerbung oder grössere Festigkeit zu erzielen.

Die meiste Gerberinde liefern bei uns die *Traubeneiche*, auch Winter-eiche genannt (*Quercus sessiliflora*, Fig. 24), welche vornehmlich bergige Orte liebt, und die *Stiel-* oder *Sommereiche* (*Qu. pedunculata*, Fig. 25), ein Baum der Ebene. Die Unterschiede zwischen beiden Eichensorten sind nur gering und ausserdem kommen noch zahlreiche Uebergänge vor, welche noch die Feststellung der Arten erschweren. Häufiger kommen auch die *Zerreiche* (*Qu. cerris*, Fig. 26), welche dem südlichen und südöstlichsten Theile des Gebietes (Oesterreich und Ungarn) eigen ist und die *Weiss-* oder *Schwarzeiche* vor, die etwas weiter nach Norden und Westen als die *Zerreiche* reicht und so wie diese waldigen Bergen eigenthümlich ist. Chemische Unterschiede zwischen den verschiedenen Eichenrinden konnten bisher nicht konstatiert werden; auch dem Aeusseren nach sind die Rinden und zwar nur in ganzen Stücken recht schwer zu unterscheiden.

Die genannten Eichen halten mit Ausnahme der *Zerreiche*, welche bereits nach 10—15 Jahren Borke bildet und deshalb geringwerthiger ist, ihre Rinde bis zum 25. Jahre wenigstens stellenweise borkefrei. Eine solche glatte Rinde, wie sie bis an armdicken Eichenstangen vorkommt, ist bedeutend gerbstoffreicher, ärmer an dunkelgefärbten Phlobaphenen, reicher an Zuckerstoffen etc.; aus diesem Grunde werden seit ca. 5—600 Jahren die sog. *Eichenschälwälder* eingerichtet und eigenartig be-

wirtschaftet, so dass sie möglichst viel der erfahrungsgemäss besten Rinde liefern.

Die ältesten Schälwaldanlagen befinden sich in Westfalen in den Siegener Haubergen, welche über 500 Jahre alt sind. Deutschland producirt in 450000 ha Eichenschälwäldern etwa  $1\frac{1}{2}$  Millionen q Eichenrinde jährlich und muss fast ebensoviel aus der Fremde einführen, davon mehr als die Hälfte aus Oesterreich-Ungarn, welches jährlich über 3 Millionen q Eichenrinde producirt. Viel Eichenrinde wird auch in England, Belgien und Holland, dann in Frankreich und Spanien gewonnen<sup>1)</sup>. Die Umtriebszeit ist in den besseren Schälwäldern eine 14–20jährige;



Fig. 24.

Die Traubeneiche oder Steineiche (*Quercus robur*).

1 Blühender Trieb, 2 Triebspitze. 3 Weibliche Blüthe. 4 Männliche Blüthe.

Aus BERNHARD'S „Eichen-Schälwald-Katechismus“.



Fig. 25.

Stieleiche (*Quercus pedunculata*).

1 Blühender Maitrieb, 2 Triebspitze mit gestielten Früchten, 3 Stück eines männlichen Kätzchens, 4 Staubbeutel, 5 Querschnitt desselben. 6 Weibliche Blüthe und 7 deren Längsschnitt. 8 Laubloser Trieb mit Knospen.

bei grösserer Umtriebszeit wird zwar mehr Rinde aber von geringerer Qualität gewonnen. Man gewinnt von 1 ha Schälwald 1·5–5, im Mittel 3 q Eichenrinde. Dabei verbessern alle Momente, welche das Wachstum der Bäume befördern, wie sonnige Lage, südlicher Abhang, günstiges Klima, guter Boden, zweckmässiger Betrieb u. d. auch die Güte der Rinde. Dagegen ist die Zeit der Fällung auf den Gerbstoffgehalt der Rinde ohne jeden Einfluss; nach den von Prof. NEUBAUER in Wiesbaden ausgeführten Versuchen beträgt der Gerbstoffgehalt im Jahresdurchschnitte  $10\cdot47^{\circ}$  LÖWENTHAL, von welchem die grösste Monatsabweichung bloss

<sup>1)</sup> Siehe HOEHNEL'S „Gerberinden“ und A. BERNHARD'S „Eichen-Schälwald-Katechismus“, (Berlin, F. A. Günther, 1877), wo auch die ältere Litteratur angeführt ist.

1.28 beträgt. Auch der Gehalt an Nichtgerbstoffen schwankt nur in mässigen, obwohl etwas grösseren Grenzen: in Mai bis Juli enthält die Eichenrinde die geringsten Mengen von Nichtgerbstoffen (etwa 6%), und diese nehmen im Sommer und Herbst wieder zu (im Mittel 7.7%).

Die frische Eichenrinde enthält 50—60% Wasser, welches sie beim Trocknen zum grössten Theil verlieren muss, damit sie lufttrocken davon nur 12—15% enthalte. Dabei darf die Rinde weder verregnen, noch schimmelig werden, weil im ersten Falle viel Gerbstoff ausgelaugt wird



Fig. 26.

Zerreiche (*Quercus cerris*).

1 Männliche Blüthe. 2 Blühender Trieb. 3 Weibliche Blüthe, 4 deren Längsschnitt und 5 Querschnitt. Unten die Gallwespen der Zerreiche.

(besonders wenn der Regen die Innenseite trifft), im zweiten sich aber theilweise in Phlobaphene umsetzt. Ausserdem zieht der Regen die am leichtesten löslichen, also die besten gerbenden Stoffe aus; mit dem Regen kann bis die Hälfte des leicht löslichen Gerbstoffes weggehen.

Ist die Rinde borkenfrei, so enthält sie, je stärker sie ist, desto mehr gerbende Substanzen. Eine gute Eichenrinde soll daher stark, nicht dünn und schwach, rindig und nicht holzig sein, sich kurz und nicht faserig brechen lassen. Manche Gerber legen ein grosses Gewicht auf die helle,

silbergraue Oberfläche. Die hellen Rinden geben auch wirklich hellere Brühen als die dunkelgefärbten; bei gleichem Gerbstoffgehalte soll man daher wirklich der helleren Rinde den Vorzug geben, aber für sich allein ist eine helle Färbung kein Kennzeichen einer guten Rinde. Auch völlig dunkle, von aussen sogar schwarze Rinden besitzen manchmal recht viel Gerbstoff.

Die äusseren Merkmale sind demnach bei Begutachtung einer Rinde nicht ganz werthlos, aber für eine gründlichere Abschätzung reichen sie nicht aus; wer sich also nur darauf verlässt, kann recht viel Geld verlieren.

Die Eichenrinde wird in nachfolgende Sorten vertheilt:

1. Die Spiegel- oder Glanzrinde, auch Spiegelgut, von Stangen unter 10 cm Durchmesser;

2. Raitelrinde (auch Raidelrinde) oder rissige Stangenrinde, Rauhrinde oder Pfeiffenborke von 10—20 cm dicken Stämmen;

3. rauhe Stammborke oder Grobrinde von Stämmen von über 20 cm Durchmesser; ist sie von der Borke befreit, so heisst sie geputzte Grobrinde.

Die Spiegel und Raitelrinde zerfallen in Erd-, Mittel- und Gipfelgut, je nachdem sie vom unteren, mittleren oder oberen Theile der Stangen genommen werden.

Im Handel werden Ia, IIa und IIIa Eichenrinde unterschieden; Originalrinde heisst die unsortirte, Altrinde die von älteren Stämmen abgeschälte Eichenrinde.

Der Gerbstoffgehalt und der Preis stellen sich in etwa folgender Weise:

	Mittlerer Gerbstoff-Gehalt:	Mittlerer Kostenpreis f. 100 kg:	1 kg Gerbstoff kostet:
Schlechte Eichenrinde . . . . .	5—9 % . . . . .	6·14 M. . . . .	76 Pf.
IIIa Waare . . . . .	9—10 „ . . . . .	6·36 „ . . . . .	67 „
IIa Waare . . . . .	10—11 „ . . . . .	6·52 „ . . . . .	62 „
Ia Waare . . . . .	11—16 „ . . . . .	6·81 „ . . . . .	57 „
Durchschnittlich . . . . .	10—11 „ . . . . .	6·47 „ . . . . .	64 „

Aus diesen Zahlen folgt der bereits altbewährte Wahrspruch, dass die beste und folglich auch theuerste Waare auch die verhältnissmässig billigste ist. Bei der besten Eichenlohe erspart der Gerber 12 Pf. bei 1 % Gerbstoff gegen die billigste, aber auch schlechteste Rinde, was bei einer 12 %igen Rinde 1·44 M. ausmacht; es ist ein recht bedeutender Betrag, so dass stets nur die beste Qualität angekauft werden soll.

Je nach dem Ursprungslande schwankt der Gerbstoffgehalt und der Preis in folgender Weise:

Eichenlohe	Mittlerer Gerbstoff-Gehalt:	100 kg kosten:	1 kg Gerbstoff kostet:
deutsche . . . . .	10·24 ‰ . . . . .	6·64 M. . . . .	65 Pf.
rheinische . . . . .	10·25 „ . . . . .	6·58 „ . . . . .	64 „
sächsische . . . . .	10·34 „ . . . . .	6·72 „ . . . . .	62 „
böhmische . . . . .	9·95 „ . . . . .	6·34 „ . . . . .	64 „
ungarische . . . . .	9·94 „ . . . . .	6·52 „ . . . . .	66 „
belgische . . . . .	10·85 „ . . . . .	6·45 „ . . . . .	59 „
französische . . . . .	10·76 „ . . . . .	6·55 „ . . . . .	61 „
Im Durchschnitte . . . . .	10·07 „ . . . . .	6·48 „ . . . . .	64 „

Die alte Eichenrinde von der Borke sorgfältig befreit, giebt eine Lohe, die der jungen Eichenlohe bezüglich des Gerbstoffgehaltes nicht nachsteht, dagegen enthält die alte Rinde mehr Farbstoffe und weniger Zuckerstoffe; gleichwerthig ist sie also mit der jungen Eichenrinde nicht.

Die Eichenlohe zeigt nachfolgende mittlere Zusammensetzung:

	Durchschnitts- Gehalt:	Grenzzahlen
Wasser . . . . .	13·00 ‰	?
Gerbende Substanzen . . . . .	10·10 „	5·8—17·0 ‰
Nichtgerbstoffe . . . . .	6·56 „	5·0—12·7 „
Gesammtasche . . . . .	5·10 „	4·5—6·3 „
Unlösliches . . . . .	69·70 „	60—76 „
Gesamtextrakt . . . . .	17·10 „	11—30 „
Zuckerstoffe . . . . .	2·65 „	1·8—3·5 „

Auf 100 Th. gerbende Substanzen kommen also 65 Th. Nichtgerbstoffe und von diesen sind 26·2 Th. Zuckerstoffe; von den 10·10 ‰ gerbenden Substanzen sind etwa 8·1 ‰ im kalten und 2 ‰ im warmen Wasser löslich. Aus guter Eichenlohe löst sich verhältnissmässig mehr Gerbstoff leicht auf, als aus einer schlechten.

Wird die Eichenlohe mit warmem Wasser ausgezogen, so soll dies nicht zu lange und nicht mit zu heissem Wasser geschehen, da sonst viel schwer lösliche Gerbstoffe, Phlobaphene, in die Brühe übergehen; dasselbe gilt auch von den übrigen Gerbmaterien, wie von der Fichtenlohe, Sumach, Quebracho etc. Wird aber überhaupt nicht mit warmem Wasser ausgelaugt, so bleibt in der Lohe viel Gerbstoff zurück, und zwar bis zu 4 ‰. Es wäre aber wiederum verfehlt, die Rinde gleich von Anfang an mit warmem Wasser zu extrahieren, schon aus dem Grunde, weil man dunklere Brühen erhalten würde.

Die *Kermeseiche* (Fig. 27), auch Zwerg- oder Scharlacheiche (*Quercus coccifera*) genannt, in südwestlichem Europa und in Nordafrika heimisch, liefert zwei werthvolle Gerberinden, indem nicht nur die Stammrinde derselben, sondern auch die Wurzelrinde, welche *garouille* oder *rusque* heisst, besonders im südlichen Frankreich, Spanien, Algier etc.

zum Gerben verwendet wird. Die Garouille enthält 14—17% Gerbstoff, der auch im kalten Wasser leicht löslich ist.

Im südwestlichen Europa, namentlich in Südspanien und Portugal, dann in Nordafrika ist die eigentliche oder südliche Korkeiche (*Quercus suber* L., Fig. 28), eine immergrüne Eiche mit einjähriger Samenreife und drei Jahre lebendig bleibenden Lederblättern, heimisch.



Fig. 27.

Die Kermeseiche (*Quercus coccifera*).

*a* Blühender Trieb. *b* Ein Aestchen mit der Eichel. 1 Stück eines männlichen Blütenkätzchens. 2 und 3 Weibliche Blüthe, 4 deren Längsschnitt, 5 deren Querschnitt. 6 Der Kelch. 7—10 Die Eichel.

Diese sowie die westeuropäische Korkeiche (*Qu. occidentalis* Gay) liefern den Kork, welcher sich in ihrer Rinde periodisch als dicke Schichten bildet, während die Innenschichte der Rinde ein gutes Gerbmittel abgibt. Die Lohe der Korkeiche ist dicht, an der Oberfläche braun, im Innern gelbröthlich und enthält etwa 11% gerbende Substanzen. Aus Algier und Tunis wird diese Lohe in bedeutenden Mengen nach Italien, Portugal und England ausgeführt. Das mit dieser Lohe gegerbte Leder ist dicht und fest, am Schnitt hellröthlich.

In Nordamerika wird die Rinde von etwa 20 verschiedenen Eichen-

sorten zum Gerben verwendet; am häufigsten kommt dort die Kastanien-eiche (*Qu. castanea*) Chestnut-oak vor, sehr gehaltreich ist die Hickory-oak mit 18<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Gerbstoff, am werthvollsten Spanish-oak, obwohl sie nur 6—8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aber vorzüglichen Gerbstoffes enthält. Die gleichzeitige Ausgerbung mit der Eichen- und Hemlockrinde wird in Amerika „Uniongerbung“ genannt.



Fig. 28.

Südliche Korkeiche (*Quercus suber* L.).

1 Stück eines männlichen Blütenkätzchens. 2 Weibliche Blüthe; 3 Querdurchschnitt der weiblichen Blüthe.

Von den amerikanischen Eichen liefert die schwarze Eiche, Black-oak, (*Quercus tinctoria* Mich., Fig. 29 auf der S. 192) auch Färbereiche genannt, eine Rinde, welche unter dem Namen Quercitron in den Handel kommt und zum Gelbfärben verwendet wird. Auch die Lohe der Färbereiche hält etwa 8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Gerbstoff.

## 2. Die Fichtenrinde.

Wir könnten noch sehr viel über die Eichenrinde anführen, müssen aber des Raumangels wegen zu der *Fichtenrinde* übergehen, welche das wichtigste, billigste und verbreitetste Gerbmaterial liefert; in Oester-

reich-Ungarn, Bayern, Württemberg, Sachsen und Preussen ist es auch dem Verbrauchsquantum nach das erste Gerbmaterien<sup>1)</sup>. Sie dient auch im ganzen Nord- und Ost-Deutschland neben der Eichenlohe als Hauptgerbmaterien, wie sie auch in Polen, Lithauen und in den Ostseeprovinzen stark gebraucht wird.

Die Fichtenwälder sind entweder rein oder mit anderen Holzarten gemischt und werden nur der Holznutzung wegen gebaut, Fichtenschälwälder giebt es nur wenige und zwar in Bayern, Württemberg, Thüringen



Fig. 29.

Die Färbereiche (*Quercus tinctoria* Mich.).

und Sachsen. In höheren Lagen werden die 40—80 jährigen Stämme zumeist zur Saftzeit gefällt und sofort geschält. In tieferen Lagen geschieht die Fällung im Winter und die Schälung im April; die Rindenteile werden im Walde getrocknet.

Grosse Mengen Fichtenholz werden zu Cellulose verarbeitet, wobei bedeutende Rindenteile verloren gehen, weil den Fabriken nur trockenes ungeschältes Holz geliefert wird; derart sollen bloss in Deutschland 2 Millionen cbm Fichtenlohe der Gerberei entgehen.

<sup>1)</sup> W. EITNER im „Centralblatt für das ges. Forstwesen“, 1878, 4., 183 u. f.



Die Fichtenlohe besteht aus 2—8 mm dicken Stücken von etwa 50 cm Breite und 1 m Länge. Sie ist innen hellgelb bis bräunlich, glatt, oft fast glänzend, fein längfaserig, aussen im ganzen ziemlich eben, hellrothbraun, mit Borke versehen; diese erscheint bei dünnen Rinden als feine braune Linie, bei älteren ist sie bis über 5 mm dick. Der Geruch ist balsamisch, der Geschmack harzig aromatisch und schwach bis stark adstringirend. Der Bruch der Rinde ist kurz, an jüngeren Stücken mehr schuppig blätterig, an älteren mehr eben und körnig.

Die gerbenden Substanzen sind in der Fichte ähnlich wie bei der Eiche gelagert, aber mit dem Unterschiede, dass das Fichtenholz, ob jung oder alt, stets gerbstofffrei ist. Mit dem Alter nimmt also der Gerbstoffgehalt zu, bis zur Zeit der Borkebildung; die Borke pflegt nur 3% Gerbstoff zu enthalten. Den grössten Antheil von Gerbstoff besitzt das Fleisch der Rinde; daher je weniger Borke, desto besser die Lohe, je stärker die Borke und weniger Fleisch, desto schlechter ist sie. Das Ablösen der Borke zahlt sich aber nicht aus. Starke borkenfreie Rinde weist fast den gleichen Gerbstoffgehalt wie die jüngere und schwächere Rinde auf. Dabei hält sich der Gerbstoffgehalt der Rinde fast das ganze Jahr hindurch in gleicher Höhe und ist es daher in dieser Hinsicht gleich, wann die Rinde geschält wird. Da bei dem Zerkleinern die spröde Borke in Pulver zerfällt, während das Fleisch faserig zertheilt wird, enthält auch das Pulver der zerkleinerten Fichtenlohe weniger Gerbstoff als der faserige Antheil.

Aehnlich wie bei der Eichenlohe kommt auch hier der Gerbstoff in den schlechteren Sorten am theuersten: während in guter Fichtenlohe mit 14—15% Gerbstoff 1% davon bloss 56 Pf. kostet, beträgt sein Preis in der schlechten Lohe mit nur 7—8% Gerbstoff durchschnittlich 82 Pf.

Je nach dem Ursprungsorte schwankt der Gerbstoffgehalt und der Preis in nachfolgender Weise:

Fichtenlohe aus	Durchschnittlicher Gerbstoff-Gehalt:	50 kg Fichtenlohe kosten:	1 kg Gerbstoff kostet:
Sachsen . . . . .	11·51 %	3·02 M.	54 Pf.
Bayern . . . . .	12·12 „	3·53 „	58 „
Böhmen . . . . .	11·87 „	3·19 „	54 „
Schlesien . . . . .	11·57 „	3·37 „	58 „
Thüringen . . . . .	10·55 „	3·07 „	58 „
Ungarn . . . . .	11·80 „	3·65 „	62 „
Kärnthen und Steiermark	11·45 „	3·51 „	62 „

Die Fichtenrinde zeigt nachfolgende procentische Zusammensetzung:

	Durchschnitts-Gehalt:	Grenzzahlen:
Wasser . . . . .	14·5 %	—
Gerbende Substanzen . . . . .	11·6 „	7—20 %
Nichtgerbstoffe . . . . .	9·97 „	6—15 „

	Durchschnitts-	Grenzzahlen:
	Gehalt:	
Gesamtasche . . . . .	2·55 0/0	2·3—2·8 0/0
Unlösliches . . . . .	63·3 „	56—72 „
Gesamtextrakt . . . . .	22·21 „	14—33 „
Zuckerstoffe . . . . .	3·53 „	2·5—4·9 „

Auf 100 Th. gerbende Substanzen kommen daher 86 Th. Nichtgerbstoffe und 30·4 Th. Zuckerstoffe; dabei steigt der Zuckergehalt gleichmässig mit dem Gerbstoffgehalte. Die Fichtenlohe enthält also bedeutend grössere Zuckermengen als die Eichenrinde und schwellt daher viel besser; besonders die hellen Rinden enthalten bedeutende Zuckermengen, die Fichtenrinde ist überhaupt das zuckerreichste Gerbmaterien.

Die Eichenrinde ist sicherlich das beste Gerbmaterien, aber da ihre Menge nicht ausreicht, um den Bedarf zu decken, so ist ihr Preis recht bedeutend. Dadurch waren die Gerber genöthigt, sich nach anderem billigeren Gerbmaterien umzusehen und fanden in der Fichtenrinde einen guten Ersatz. Man hat ziemlich schnell ihre Vortheile zu schätzen gelernt und sie wurde bald auch in denjenigen Gerbereien verwendet, die zuvor auf die Fichtenlohe gar nicht angewiesen waren. Obwohl noch jetzt die Fichtenlohe in manchen Gegenden ein ziemlich unbekanntes Gerbmaterien ist, so spielt sie dennoch neben der Eichenlohe die wichtigste Rolle. Der Gerbprocess ist ja nicht einfach in der Gerbstoffaufnahme begründet, und der Werth eines Gerbmateriens liegt infolgedessen nicht allein in seinem Gerbstoffgehalte, obwohl dieser von allen Bestandtheilen der wichtigste ist. Neben dem Gerbstoffe sind in jedem Gerbmaterien auch die Nichtgerbstoffe vorhanden und diese bedingen die Eignung des Gerbmateriens in hohem Grade. Von diesen Nichtgerbstoffen sind die Zuckerstoffe oder säurebildenden Stoffe die wichtigsten. Aus ihnen werden bei der Gährung von Gerbbrühen organische Säuren gebildet, welche die Haut schwellen und für die Gerbstoffe aufnahmefähig machen. Und gerade der Grad dieser Schwellung ist für die Herstellung von verschiedenen Ledersorten vom grossen Einflusse, und darum besitzen auch die Zuckerstoffe eine grosse Bedeutung. Mit solchem Gerbmaterien, welches in Verhältniss zu den gerbenden Substanzen genügende Mengen Zuckerstoffe enthält, kann man die Bildung der Treibfarben nach Bedarf reguliren; jenes Gerbmaterien aber, welches nicht ausreichende Mengen von Zuckerstoffen enthält, ist schon aus diesem Grunde für sich allein zur Ausgerbung nicht verwendbar, wenn man die Häute nicht mit fertigen Säuren schwellen will.

Ein gutes marktfähiges Leder muss aber auch eine Färbung aufweisen, wie sie die Marktverhältnisse verlangen, und der Gerber muss auch diesen Faktor berücksichtigen. Auch in dieser Hinsicht genügen

die Fichten- und Eichenlohe den Anforderungen völlig. Man kann also diese beiderlei Rinden als Universal-Gerbmaterialien betrachten, welche von sämtlichen Gerbmitteln allein sämtliche und in jeder Hinsicht befriedigende Ledersorten zu liefern vermögen. Bei den meisten Gerbverfahren bildet die Lohegerbung die Grundlage, an welche sich die übrigen Gerbmateriale nur als Hilfsstoffe anlehnen.

Diese Bedeutung der Fichtenlohe wird noch dadurch erhöht, dass sie in grossen Mengen stets vorhanden und dabei auch stets billig ist. Neben reiner Eichenlohegerbung treffen wir daher häufig auch die reine Fichtenlohegerbung an, während die übrigen Gerbmateriale nur ausnahmsweise allein verwendet werden. Dabei erzielt man mit der reinen Fichtenlohegerbung eine hellere Lederfärbung als mit der Eichenlohe indem die Fichtenlohe ein mehr hellbraunes, gelbliches oder sogar weissliches Leder ergibt. Dies hängt selbstverständlich von der Qualität der Fichtenlohe ab: helle, weissliche Fichtenrinden geben auch ein helleres Leder. Durch Einwirkung von Licht dunkelt auch diese helle Färbung, ähnlich wie bei den übrigen Gerbmateriale, nach. Der Lederschnitt ist dunkel, etwas rötlich gefärbt. In der Qualität steht das rein fichtenloh-gare Leder dem rein eichenloh-garen nach; man erzielt mit blosser Fichtenlohe weder die gleiche Festigkeit, noch Milde und Biegsamkeit, wie bei der blossen Eichenlohegerbung. Desto ungeachtet ist die ziemlich noch häufige Ansicht, dass die Fichtenlohe allein verwendet stets ein schlechtes und geringes Leder liefert, irrig; man kann damit ganz gutes und marktfähiges Leder erzielen, und dabei ist die Gerbung fast um die Hälfte billiger als bei reiner Eichenlohegerbung.

Aber die reine Fichtengerbung, obwohl sie nicht überall verwerflich ist, kann dennoch nicht und zwar aus den bereits angeführten Gründen empfohlen werden. Am besten nützt man die Fichtenlohe durch Kombination mit anderen Gerbmateriale, besonders mit der Eichenlohe aus, wodurch die Gerbung billiger wird, ohne dass deren Charakter Schaden leidet. Diese kombinierte Eichen- und Fichtenlohegerbung findet auch in der Praxis häufig statt, obwohl nicht selten noch weitere Gerbmateriale hinzukommen. Man kann die Fichtenlohe mit sämtlichen gerbstoffreichen und zuckerarmen Gerbmateriale kombinieren, und sind hierzu besonders Valonea, Knoppere und Myrobalane, in erster Reihe aber Quebracho und sämtliche Holzextrakte gut geeignet. Die Fichtenlohe mit Quebracho kombinirt liefert das billigste Gerbmaterial.

Aus der Fichtenlohe wird in letzter Zeit auch ein *Fichtenrinde-Extrakt* hergestellt, welcher die Fichtenlohe völlig ersetzt und gleiche Eigenschaften wie diese besitzt. Besonders ist er zur Kombination mit Holzextrakten geeignet, indem er ihnen ausreichende Mengen von Zuckersstoffen zuführt, ohne dass hiedurch der Gerbstoffgehalt erniedrigt wäre. Bei der Sohlledergerbung wird dieser Extrakt in Kombination mit Que-

bracho<sup>1)</sup>, dann Valonea, Myrobalanen u. a., und zwar zumeist zum Abtränken von Gruben verwendet.

Der Fichtenrinden-Extrakt weist nachfolgende Zusammensetzung aus:

	im Durchschnitt:	bester Klagenfurter:
Wasser . . . . .	45 %	44·56 %
gerbende Substanzen . . . . .	25 "	26·69 "
Nichtgerbstoffe . . . . .	26 "	24·46 "
Extraktasche . . . . .	2 "	1·97 "
Unlösliches . . . . .	2 "	2·32 "
Zuckerstoffe . . . . .	8 "	8·09 "

### 3. Der Eichenholzextrakt.

Der Eichenholzextrakt, welcher in der Gerberei eine immer grössere Bedeutung erzielt, zeigt von den angeführten Rindengerbmaterien gänzlich abweichende Eigenschaften. Das Eichenholz enthält nämlich, wie die meisten übrigen Theile jenes Baumes, auch Gerbstoff, aber einen anderen, als derjenige der Eichenlohe und bloss etwa ein Drittel davon, wie eine gute Eichenrinde.

Aus diesem Grunde ist das Eichenholz als Gerbmaterial ziemlich werthlos, aber man kann es in den waldreichen Gegenden Slavoniens und Bosniens, sodann in Südfrankreich und in Nordamerika, als ein ziemlich unbenütztes Produkt der Holzindustrie in kolossalen Mengen erhalten. Das Holz wird daher ausgelaugt und die Brühe auf einen Extrakt verkocht, welcher etwa 25—30 % Gerbstoff enthält<sup>2)</sup>.

Junges 18jähriges Eichenholz enthält bloss 0·89 % Gerbstoff, und es kann daher aus dem gewöhnlichen Schälholze kein Extrakt gewonnen werden, da ein solches (mit der Rinde zusammen) bloss 2·5—3 % Gerbstoff enthält. Mit dem Alter nimmt der Gerbstoffgehalt zu und beträgt in gut ausgereiftem Kernholze 5—7 %; das Splintholz dagegen enthält nur etwa 1 % Gerbstoff. Bestes Extraktmaterial liefern die Wurzeln und das Holz vom Boden, die getrocknet 11·6 % Gerbstoff enthalten.

Die Eichenextrakte verschiedenen Ursprungs zeigen die nachfolgende mittlere Zusammensetzung:

	Z.	M.	N.
Wasser . . . . .	61·3 %	59·4 %	57·3 %
gerbende Substanzen . . . . .	24·1 "	27·2 "	29·7 "
Nichtgerbstoffe . . . . .	12·2 "	11·5 "	11·2 "
Asche . . . . .	1·8 "	1·5 "	1·7 "
Unlösliches . . . . .	0·14 "	0·43 "	0·07 "
auf 100 Th. Gerbstoffe kommen	50·6 "	42·1 "	37·7 "

Th. Nichtgerbstoffe.

Gute Eichenextrakte lösen sich in kaltem Wasser fast völlig auf und hinterlassen nur einen geringfügigen Rückstand. Allein verwendet geben sie ein hellgelbes Leder mit grauem bis grünlichem Stich, welcher

<sup>1)</sup> PROF. VON SCHROEDER „Gerberei Chemie“ 171, 27.

<sup>2)</sup> Siehe PROCTER'S „Cantor Lectures“, 32, wo auch die Extraktfabrikation kurz beschrieben ist.

der Färbung von der Eichenlohe ähnlich sieht. Das Leder ist fest und schwer, und diese Extrakte sind daher am besten für Sohlleder geeignet. Die Gerbung mit reinen Eichenextrakten hat sich nicht bewährt, sondern sie werden mit verschiedenen Gerbmaterien besonders mit Fichtenlohe kombiniert; nur Valonea und Knoppere, als zuckerarme Gerbmaterien, sind hierzu nicht geeignet, da sie eben durch den Eichenextrakt ersetzt werden können. In richtiger Kombination gerbt der Eichenextrakt viel schneller und ausgiebiger als andere Gerbmaterien und aus diesem Grunde wird er immer mehr verwendet.

Weil bei dem Sohlleder helles Aeussere gefordert wird und die Holzextrakte nach der Konzentration recht dunkel sind, so werden sie geklärt, oder „dekolorirt“, und zwar kommen in den Handel dunklere „einfach dekolorirte“ und hellere „doppelt dekolorirte“ Extrakte. Diese Entfärbung wird durch verschiedene Stoffe, neulich durch Oxalsäure und Schwefligsäure, zumeist aber mit Ochsenblut ausgeführt. Das Blutserum wird in der Brühe tüchtig durchgerührt und dann durch Erhöhung der Temperatur niedergeschlagen; darauf wird die Brühe stehen gelassen und der trübe Antheil abfiltrirt, das so gewonnene klare Filtrat wird in Vakuumpfannen bei mässiger Wärme konzentriert.

#### 4. Kastanienholz-Extrakt.

Dem Eichenholzextrakte sehr ähnlich ist der Kastanienholzextrakt, welcher zumeist in Südfrankreich, besonders bei Lyon hergestellt wird. Das Kastanienholz enthält etwas mehr, circa 8—10 % gerbende Substanzen, sein Extrakt giebt dem Leder ein sehr gutes Gewicht und eine viel hellere Farbe als der Eichen- und Fichtenextrakt, er wird aus diesem Grunde bei den Rapidgerbungen zur Aufhellung der Farbe des Eichenholzextraktes mitverwendet. Der Kastanienextrakt wird entweder flüssig oder auch fest geliefert, doch ist der letztere weniger beliebt.

Der flüssige Kastanienextrakt weicht in seinen gerbenden Eigenschaften nur wenig von dem Eichenholzextrakte ab und ist ihm in seinem Aeusseren und in den chemischen Reaktionen so ähnlich, dass er von minder gewissenhaften Geschäftsleuten damit verfälscht wird. Er enthält etwas mehr Gerbstoff und weniger Nichtgerbstoffe als der Eichenholzextrakt, gerbt daher besser, schwellt aber wegen des geringeren Zuckerstoffgehaltes weniger.

Die Zusammensetzung des Kastanienholz-Extraktes ist etwa folgende:

	Im Durchschnitt:	Grenzzahlen:
Wasser . . . . .	59·2 % . . . . .	51—62 %
gerbende Substanzen . . . . .	30·4 „ . . . . .	26—39 „
Nichtgerbstoffe . . . . .	12·5 „ . . . . .	8—20 „
Asche . . . . .	0·38 „ . . . . .	0·18—0·67 „
Zuckerstoffe . . . . .	2·82 „ . . . . .	2—3·5 „
auf 100 Th. Gerbstoff kommen	41·1 Th. Nichtgerbstoffe.	

Der Kastanienholz-Extrakt wird ziemlich häufig verfälscht; es wurden bereits auch Fälschungen mit Zuckermelasse festgestellt, die sich durch den höheren Gehalt an Nichtgerbstoffen nachweisen lässt. Man muss daher bei seinem Ankaufe recht vorsichtig sein.

### 5. Quebrachholz und die daraus hergestellten Extrakte.

In Deutschland, England und den übrigen Ländern, welche Gerbrinden in nicht genügender Menge produciren, hat der Verbrauch an Quebrachholz<sup>1)</sup> einen riesigen Aufschwung genommen. Dieses Holz stammt von dem Baume Quebracho colorado her, welcher im östlichen Theile von Süd-Amerika grosse Wälder bildet. Das Holz enthält 19—28 % Gerbstoff, die Rinde ist dagegen gerbstoffarm. Von Nichtgerbstoffen ist in dem Holze nur wenig vorhanden, so dass der Gerbstoff 91—93 % des Extraktes ausmacht; dabei löst sich nur die Hälfte der gerbenden Substanzen im kalten Wasser und zwar ziemlich leicht auf, die andere ist nur im warmen Wasser löslich, wobei der Extrakt ein ziemlich langes Kochen verträgt, ohne zu verderben. Die leicht löslichen Gerbstoffe geben helle Brühen, wogegen die schwerlöslichen, nur durch heisses Wasser extrahirbaren, dunkel gefärbte Brühen liefern.

Das Holz wird seiner vorzüglichen Eigenschaften wegen als Bauholz und zu Holzwaaren verarbeitet, nur das Fehlerhafte wird für die Gerbung oder zur Herstellung von Extrakt zerkleinert. Im Handel kommt es in Blöcken oder zerkleinert vor, und zwar entweder quergeschnitten als „Hirnschnitt“, geraspelt als „Lohschnitt“, oder auch zu Pulver vermahlen. Man muss es stets durch heisses Wasser extrahiren, und dennoch bleibt ziemlich viel Gerbstoff ungelöst; die Lohe, welche 3 % Gerbstoff hält, ist schon gut ausgelaugt.

Aus dem Holze wird viel Extrakt hergestellt, welcher entweder flüssig von 27—30° Bé, teigartig oder fest in den Handel kommt.

Die Quebracho-Extrakte zeigen nachfolgenden Durchschnittsgehalt:

	Quebracho-Extrakt	
	flüssig:	teigartig:
Wasser . . . . .	43·6 %	18·7 %
gerbende Substanzen . . . . .	48·3 „	70·4 „
Nichtgerbstoffe . . . . .	3·8 „	7·9 „
Asche . . . . .	1·6 „	1·5 „
Unlösliches . . . . .	2·6 „	1·6 „
Zuckerstoffe . . . . .	1·5 „	1·8 „
auf 100 Th. Gerbstoff kommen . . . . .	3·1 Th.	2·6 Th. Nichtgerbstoffe.

Die flüssigen Extrakte werden nicht selten mit Melasse verfälscht, was durch den grossen Nichtgerbstoffgehalt nachgewiesen wird.

Der Preis für Quebrachholz und Extrakt war noch vor kurzem sehr niedrig: 1 % Gerbstoff stellte sich in dem ersteren auf 40 Pf., im Extrakt auf etwa 65 Pf.,

<sup>1)</sup> Sprich „Quebratschholz“ aus.

jetzt ist der Preis des Holzes etwas gestiegen, es gehört aber trotzdem zu den billigsten Gerbmaterialeien.

Wie die sämmtlichen Holzgerbemittel, besitzt auch das Quebracho ein bedeutendes Gerbevermögen, aber es giebt für sich allein, kein festes Leder; die Farbe des Leders ist zuerst hell, dunkelt aber an der Luft und im Lichte, besonders im direkten Sonnenlichte, stark nach. Man erzielt mit Quebracho allein kein gutes Leder, aber sein bedeutendes Gerbevermögen kann vortheilhaft durch Kombination mit anderen Gerbmitteln ausgenützt werden. Wegen seines geringen Gehaltes an Zuckerstoffen ist



Fig. 30.

*Acacia decurrens*. Sydney Black Wattle.

Ein Ast mit Blättern und Blüthen, rechts unten die Frucht.

es in erster Reihe für Oberleder geeignet, welches keine grosse Schwellung erfordert. Es wird sowohl als Extrakt als auch zum Versetzen verwendet, aber da man es zuletzt stets mit heissem Wasser auslaugen muss, sollte man es eher zur Brühengerbung verwenden. Die heiss extrahirten Laugen setzen beim Abkühlen stets einen röthlichen Niederschlag ab, welcher aus den schwerlöslichen Gerbstoffen besteht und für den Gerbprocess verloren geht.

Das Quebracho hat sich besonders für Oberleder und in erster Reihe für Pferdehäute bewährt, jedoch kann es auch ganz gut für Riemen-, Blank- und Sattlerleder verwendet werden. Am besten wird es mit Fichten-

lohe event. mit Fichtenextrakt allein, oder zugleich auch mit Eichenlohe kombinirt; die erstere Kombination (Fichtenlohe und Quebracho zu gleichen Theilen) ist die billigste Gerbung, die es überhaupt giebt. Für die Unterleder nimmt man von Quebracho etwas weniger. Fällt bei den Oberledern die Farbe nicht ins Gewicht, so kann das Quebracho auch mit Fichtenextrakt und Myrobalanen kombinirt werden.



Fig. 31.

*Acacia pycnantha.*

South Australian Golden oder Broad-leaved Wattle.

Ein Ast mit Blättern und Blüten. Unten links die Frucht und Samenkörner.

## 6. Mimosarinden.

Mimosarinden stammen von mehreren, in Australien einheimischen Akacienarten her, welche in letzter Zeit auch in anderen tropischen Gegenden, so in Natal, Algier und in Süd-Europa, angepflanzt wurden.

Die australischen Mimosarinden heißen auch *Wattle*. Die beste Wattle-Rinde stammt aus Neusüd-wales und zwar von *Acacia decurrens* (Fig. 30) ab. Sie ist hart und schwer, enthält über 30% Gerbstoff und



reichlich Stärke. Gegenwärtig sind in Neusüdwaales ganze Schälwälder angelegt. Nach W. EITNER ist es das beste und rentabelste Gerbmateriale, welches entweder für sich allein oder mit Eichenrinde gemengt besonders für die Sohllederfabrikation zu empfehlen ist. In den Handel kommen von Sydney zwei Sorten, die Blackwattlebark (Schwarzwattlerinde) und Greenwattlebark (Grünwattlerinde); überdies unterscheidet man je nach der Form: „Mimosa long“, Rindenstücke von Meterlänge, „Mimosa chopped“, im kleingehackten Zustande, und „Mimosa ground“ gemahlen.

Von *Acacia pycnantha* (Fig. 31) stammt die Goldwattlerinde ab; auch diese Acacie wird kultivirt, sie wächst ungemein rasch, und ihre Schälwälder geben den vierzehnfachen Ertrag unserer Eichenschälwälder.

Die Tasmania-Mimosa, Silberwattle, stammt von *Acacia dealbata*, ist heller, hält aber nur etwa 25% Gerbstoff; ihre Rinde hat dünneres Fleisch und ist auf der Aussenseite rauh<sup>2)</sup>.

Die chemische Zusammensetzung ist aus folgender Tabelle ersichtlich: I.—IV. sind Mimosarinden von *Acacia decurrens* und zwar I. Astrinde 2—4 mm stark, II. Ast- und Gipfelrinde 3—7 mm stark, III. Stammrinde 5—15 mm stark, IV. Rinde von I.—III. gemischt, wie sie in den Handel kommt; V. und VI. sind Blackwattlerinden, VII. Silberwattlerinde, VIII. Goldwattlerinde und IX. schlechte Mimosarinde.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittlerer Gehalt
Normaler Wassergehalt . . . . .	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5 %
Gerbende Substanzen . . . . .	35.9	38.4	39.2	39.1	46.9	32.9	25.5	50.6	20.9	32.0 „
Nichtgerbstoffe . . . . .	10.0	8.1	7.5	7.7	2.6	1.3	5.4	3.2	4.7	7.0 „
Aschengehalt des Extraktes . . . . .	0.9	0.9	1.1	0.9	1.6	0.4	0.8	1.1	1.0	1.0 „
Unlösliches . . . . .	38.7	38.1	37.7	37.8	34.4	50.9	53.8	30.6	58.9	45.5 „

Der Zuckergehalt beträgt durchschnittlich 0.9%; auf 100 Th. Gerbstoff kommen daher bloss 2.8 Th. Zuckerstoffe. Die Mimosarinden sind also ziemlich zuckerarm und schwellen daher nur wenig. Die gerbstoffärmeren Mimosarinden enthalten auch weniger Zucker.

In besseren Qualitäten ist die Mimosarinde ein sehr gutes Gerbmateriale; sie färbt das Leder röthlich und wird zumeist mit Eichenlohe zu Versenken verwendet, man soll aber nicht mehr als etwa ein Viertel anwenden, da sonst die rothe Färbung stark hervortritt. Man kann sie entweder extrahiren, aber auch — im Gegensatze zu anderen gerbstoffreichen Gerbmaterialeien — als Streumateriale verwenden; zuletzt soll sie stets mit warmem Wasser ausgelaugt werden.

Die Mimosarinden geben ein gutes und zwar festes Leder; sie sind daher für Unterleder (Sohl-, Riemen- und Sattlerleder) recht geeignet; für Oberleder sind sie weniger verwendbar, obwohl sie auch hierzu benützt werden.

1) Über die Mimosarinden siehe Dr. v. HOEHNEL „Die Gerberinden“, 141 u. f.

Aus den Mimosarinden wird jetzt auch ein Extrakt hergestellt<sup>1)</sup>, welches etwa 35 % gerbende Substanzen enthält und sich ohne Satzbildung im kalten Wasser leicht auflöst. Wegen seines raschen Gerbevermögens ist er besonders zur Schnellgerberei gut geeignet.

### 7. Verschiedene andere Gerberinden.

Aehnlich wie die Fichtenrinde auf dem europäischen Festlande eine der wichtigsten Gerbmaterien abgiebt, wird in Schottland zur Gerbung von Schaffellen die *Lärchenbaumrinde* benutzt, welche auf dem Kontinente gar nicht beachtet wird; in Nord-Europa wird die *Birkenrinde*, in Russland die *Weidenrinde*, in Australien und Südafrika die *Mimosarinde* und anderwärts noch viele andere Gerberinden verwendet, welche für uns zur Zeit nur geringes Interesse besitzen. Von bedeutend grösserer Wichtigkeit ist die amerikanische *Hemlocktannenrinde* von der Schierlingstanne (*Abies canadensis*), welche eine der wichtigsten Gerbmaterien Nordamerikas ausmacht; sie wird in kolossalen Mengen nicht nur zu dem rothen Hemlocksohleder, sondern entweder allein oder in Kombination mit anderen Gerbmaterien, sowie auch mit Alaun zu einem grossen Antheil der modernen Ledersorten verwendet, welche nach Europa exportirt werden.

Aus der Hemlockrinde, vielleicht nur aus deren Borke, wird auch ein Gerbextrakt hergestellt und in verschiedenen Marken auch nach Europa, obwohl bisher nur in geringen Mengen, exportirt. Der Gerbstoffgehalt dieser Extrakte ist sehr schwankend, auch ist der Preis noch zu hoch, um grössere Verbreitung erfahren zu können.

Neben diesen in kolossalen Mengen vorkommenden Gerberinden giebt es noch eine Reihe anderer, die zwar in geringerer Menge vorkommen, aber für einzelne Ledersorten auch bei uns eine grössere Bedeutung erreicht haben.

### 8. Der Sumach.

Sumach besteht aus getrockneten Blättern und noch nicht verholzten Trieben mehrerer verwandten Straucharten, namentlich *Rhus coriaria* (Fig. 32) und *Rhus cotinus* (Fig. 33), dann *Coriaria myrtifolia*, die sämmtlich in den Mittelmeerländern wild wachsen. Die beste und auch theuerste Sorte ist der sicilianische oder Palermo-Sumach; auch der spanische, portugiesische und griechische Sumach gehören zu den besseren Sorten. Von geringerem Werthe sind der dalmatinische, kroatische, istrischer, italienische, tiroler u. a. m., noch schlechter sind der bulgarische Stielsumach und der schwedische und

<sup>1)</sup> Unter anderen von den Extraktfabriken in Susa und Garesio (Piemont) der Fa. LEPETIT DOLFUSS & GANSSER in Mailand.

russische von der Bärentraube. Auch in Frankreich kommt viel Sumach vor, von welchem der Fauvissumach dem sicilianischen an Gerbstoffgehalt nahe kommt. Gute Sumachsorten enthalten bis 30, mittlere etwa 15, geringe nur 7—12 % gerbende Substanzen.



Fig. 32.  
Gerbersumach (*Rhus coriaria* L.).



Fig. 33.  
Perückensumach  
(*Rhus cotinus* L.).

Die mittlere Zusammensetzung der Prima- und Sekunda-Waare ist etwa die nachfolgende:

	Sumach	
	Ia.	IIa.
Wasser . . . . .	12·0 %	12·0 %
gerbende Substanzen . . . . .	27·8 "	17·0 "
Nichtgerbstoffe . . . . .	16·2 "	15·9 "
Gesamttasche . . . . .	1·8 "	1·0 "
Unlösliches . . . . .	42·3 "	54·0 "
Zuckerstoffe . . . . .	4·6 "	4·4 "
Auf 100 Th. Gerbstoff kommen	16·6, resp.	26·1 Th. Nichtgerbstoffe.

Beim Ankaufe von Sumach soll man sich daher den Gerbstoffgehalt und die Reinheit (der Sumach wird nur zuviel verfälscht) garantiren und die gelieferte Waare stets analysiren lassen.

Der Sumachgerbstoff ist fast die reine Gallusgerbsäure, welche mit einem farbigen Grundstoff verbunden ist, der mit der Thonerde und den Zinnsalzen gelbe Farbstoffe liefert.

Der Sumach wird zum Ausgerben von Schaf- und Ziegenfellen in der Maroquin- und Saffiangerberei, sodann zum Aufhellen der zu buntfärbenden Leder verwendet; zu diesem Zwecke dient häufig auch der Sumachextrakt, welcher zum Gerben nicht benützt wird. Der Sumach-



Fig. 34.

Valonea-Eiche (*Quercus aegylops*).

1 Stück eines männlichen Blütenkätzchens, 2 weibliche Blüthe, 5 deren Längsschnitt, 3 und 4 die Eichel mit und ohne Kelch. Unten in der Mitte die Gallwespe der Valonea-eiche, 6 und 7 Valonea-Knopperrn und Gallen.

gerbstoff ist auch in kaltem Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber ziemlich schnell, so dass man die Gerbebrühen nicht aufbewahren kann; er macht ein mildes und helles Leder. Seine Wichtigkeit ist auch in dieser Eigenschaft begründet. In der modernen Lederfabrikation wird er zur Schlussgerbung bei farbigem Kalb- und Dongolaleder, zum Nachgerben von Lackleder und Aufhellen von Sattler- und Taschnerleder, sowie zum Beizen von Chromleder vor dem Ausfärben verwendet.

### 9. Valonea.

Von den Fruchtgerbmaterialien ist die Valonea die wichtigste. Sie ist die grosse Eichel einer immergrünen Eiche, deren verschiedene Sorten in Kleinasien und Griechenland heimisch sind. Man unterscheidet mehrere Sorten je nach der Provenienz (Smyrna und kleinasiatische Sorten, Inselwaare) oder Entwicklung (die noch unentwickelte kleine Frucht heisst Camatta, mehr entwickelte aber noch nicht ausgereifte Camattina u. d. m.). Auch in Indien, Italien und Frankreich wird die Valonea producirt, doch kommt diese nicht auf den Markt.

Als Merkmale feiner Sorten gelten hohes, spezifisches Gewicht, grosser Körper und dicke, sich zur Oeffnung zusammenschliessende Wand. Unberegnete, gesunde Valonea ist von lichter, graubrauner Farbe, sowohl im Kelche als auch im Drillo (den Schuppen). Hochfeine Sorten haben einen flachen, spitzzulaufenden, an den Kelch sich ganz anschliessenden Drillo von hellgraubrauner in Rosa übergewendender Farbe. Der Anschnitt ist lichtgrau, der Anbruch lichtgraubraun, der Kelch von harter voller Substanz.

Die Valoneafrucht zeigt die nachfolgende mittlere Zusammensetzung:

Wasser . . . . .	14.5 %	
gerbende Substanzen . . . . .	28.8 „	(Grenzzahlen 17.5—36.0 %)
Nichtgerbstoffe . . . . .	12.0 „	(Grenzzahlen 9—14 %)
Gesamttasche . . . . .	1.6 „	
Unlösliches . . . . .	43.1 „	
Zuckerstoffe . . . . .	2.7 „	
auf 100 Th. Gerbstoff kommen 41.7 Th. Nichtgerbstoffe.		

Eine gute Mittelerte ergibt etwa 500 000 q Valonea, doch ist der Ausfall der „Raccolta“ und hiermit auch der Preis sehr schwankend. Feine Smyrnsorten kosten bei guter Ernte in Hamburg 27—28 M. per 100 kg, bei schlechter Ernte bis das Doppelte.

Den gänzlich verschiedenen Gerbstoffgehalt der Eichel, des Kelches und des Drillo werden wir noch später (S. 219) kennen lernen. Der Valoneagerbstoff ist ziemlich leicht löslich, nur ein geringer Antheil, etwa 4 % Gerbstoff, ist schwer löslicher und man muss ihn zuletzt mit warmem Wasser auslaugen. Dabei ist der Valoneagerbstoff von vorzüglicher Qualität und diese Frucht gehört zu den besten Gerbmaterien. Jedoch ist er verhältnissmässig theuer und wird nur dort angewandt, wo es der höhere Preis der Waare zulässt. Zumeist wird die Valonea zum Versetzen verwendet; dabei muss das Pulver gleichmässig vertheilt sein, damit auch die Gerbung gleichmässig erfolgt.

Die Valonea macht das Leder infolge ihres grösseren Gehaltes an Ellagensäure fest und mehr gewichtig, auch lagert sich darauf ziemlich viel des weissen Belages, der sog. „Blüthe“, ab. Die Valonea eignet sich daher am besten für Unterleder, und zwar in erster Reihe für Sohlleder,

Vache und Riemenleder; für Zeug- und Oberleder wird sie nicht verwendet.

Die Farbe des mit Valonea gegerbten Leders ist ziemlich hell, der Schnitt dunkel. Man kann das Sohlleder auch mit reiner Valonea ausgerben, aber man kombinirt sie vortheilhaft mit Fichten- und Eichenlohe, wobei man die Valonea zur Ausgerbung verwendet. Man kann die Valonea theilweise mit Divi-divi, Myrobalanen, aber auch mit Eichenholz- und Fichtenrinde-Extrakt ersetzen.



Fig. 35.

Ungarische Knopperrn.

### 10. Die Knopperrn.

In weit geringerer Menge als die Valonea werden besonders in Kroatien, Slavonien und in Südungarn die Knopperrn geerntet. Sie sind durch den Stich der Knopperrnzellwespe an den Eicheln der Stieleiche entstehende krankhafte Gebilde (Fig. 35), bei welchen häufig die Eichenschale und auch der Fruchtbecher abgestossen wird.

Eine gute Mittelernste ergibt nur 70—80 000 q. Der Durchschnittsgehalt der Knopperrn ist etwa nachfolgender:

Wasser . . . . .	16.5	%
gerbende Substanzen . . . . .	30.0	„ (Grenzzahlen 21—38 %)
Nichtgerbstoffe . . . . .	6.0	„ (Grenzzahlen 5.4—6.6 %)
Gesammtasche . . . . .	1.5	„
Unlösliches . . . . .	4.6	„
Zuckerstoffe . . . . .	0.65	„ (Grenzzahlen 0.54—0.71 %)

auf 100 Th. Gerbstoff kommen 20 Th. Nichtgerbstoffe.

Die Knopperrn enthalten also nur geringe Mengen Nichtgerbstoffe und Zuckerstoffe. Ihr Gerbstoff ist leicht löslich und giebt schon mit kaltem Wasser starke Brühen.

Sie eignen sich daher besser als Versatzmaterial als zum Extrahiren; dennoch müssen sie zuletzt immer mit warmem Wasser ausgelaugt werden, wenn dies nicht geschieht, so können die Rückstände, ähnlich wie bei Valonea, bis 15 % Gerbstoff enthalten. Sie machen das Leder hell und weich, und sind daher eher für Oberleder geeignet, obwohl die kombinirte weniger die reine Knopperrn-gerbung, bei den österreichischen Terzen und Pfundledern sehr beliebt ist.

### 11. Gallen oder Galläpfel.

Aehnlich wie die Knopperrn sind auch die Gallen oder Galläpfel auf den Blättern und Zweigen der Galleneiche (*Quercus infectoria*, Fig. 36) durch den Stich der Gallenwespe entstandene Auswüchse, welche in die Eiche mit ihrem Legstachel sticht und in die Oeffnung Eier einlegt. Es sind

graubraune, mattfarbige, kugelförmige, 1—2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> cm grosse, harte Gebilde mit kleinen Erhöhungen auf der Oberfläche (Fig. 37), welche noch vor dem Ausschlüpfen des jungen Insektes gesammelt werden. Man unterscheidet istrianische und nordungarische, dann levantinische Gallen, welche aus Kleinasien kommen.



Fig. 36.

Die Galleneiche (*Quercus infectoria*) mit Galläpfeln.  
(Aus H. Voinesson de Lavelines „Cuir et Peaux“.)

*Chinesische Galläpfel*, welche bis zu 50% Gerbstoff enthalten, werden durch Blattläuse auf Sumachsträuchern hervorgerufen; sie werden auf reines Tannin verarbeitet und in der Gerberei nicht verwendet.

*Rowe*, auch *Bassora-Galle* oder *Sidonapfel* genannt, entsteht durch Stich einer Blattwespe auf den jungen Trieben der kleinasiatischen Stieleiche, grovera (hiervon ist der Name „rowe“ abgeleitet). Diese Galläpfel erreichen die Grösse von 4 bis 5 cm Durchmesser und ein Gewicht von 5 g. Sie enthalten 23 bis 35 (im Mittel 29·2)% Gerbstoff, aber bloss 5—9 (7·1)% Nichtgerbstoffe mit 1·1% Zuckerstoffen. Man kann die Gallen zu sämtlichen Ledersorten verwenden und zwar entweder zum Verstärken von Brühen in den Farben und Versenken oder zum Versetzen.

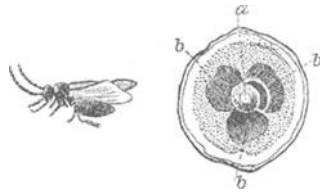


Fig. 37.

Die Gallenwespe (*Cynips quercus infectoria*) und Querschnitt einer Aleppo-galle.

## 12. Catechu und Gambier.

Catechu und Gambier sind Gerb- und Färbmaterialien, welche aus verschiedenen in Ost-Indien einheimischen Acacien, Mimosen und Rubi-

aceen gewonnen werden. Beide sind einander sehr ähnlich und ihr Ursprung war lange in Dunkel gehüllt. Sie wurden bereits in uralten Zeiten zum Gerben, Färben und als Arznei verwendet.

*Catechu*, auch Cachou, braunes Catechu, Terra japonica ist der eingedickte Holzextrakt einer Baumakacie, *Acacia Catechu* (Fig. 38), und kommt aus Ostindien und den Sundainseln in Palmlätterballen, welche noch umflochten und in Häuten eingehüllt sind, in den Handel.

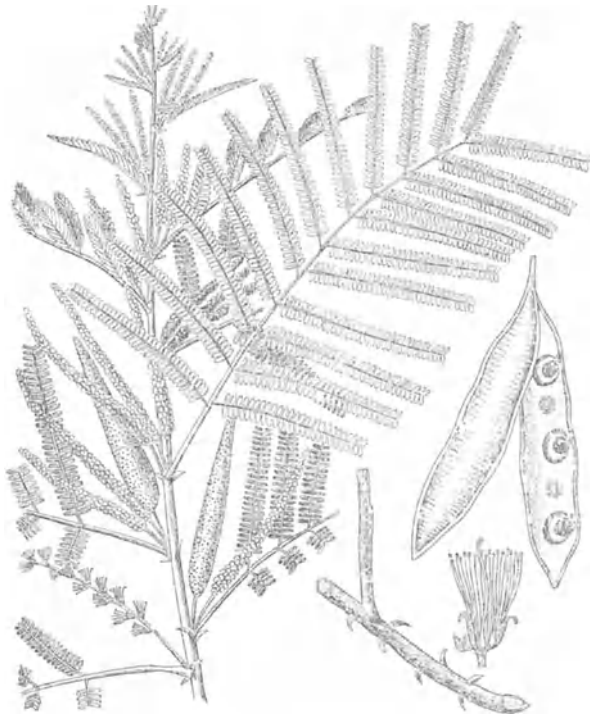


Fig. 38.

Ein Ast von *Acacia Catechu* mit Blättern und Blüten. Rechts eine Schotte mit den Samenkörnern und die weibliche Blüthe.

Catechu ist von dunkelrothbrauner Farbe, getrocknet ist es zähe; enthält es mehr Wasser, so ist es knetbar; diese Eigenschaft zeigen häufig die Blöcke im Innern, während sie aussen ganz trocken sind. Getrocknetes Catechu enthält 12—20, feuchtes bis 40% Wasser; damit wechselt auch der Gerbstoffgehalt, welcher bis zu 45% ansteigt. In kaltem Wasser löst er sich nicht genügend auf und man muss daher warmes Wasser anwenden. Man giebt am besten die Stücke in einen Korb und



hängt diesen in ein mit heissem Wasser gefülltes Gefäß; so können keine ungelösten oder Schmutzstoffe in die Brühe gelangen.

Catechu ist ein gut und schnell gerbendes Gerbmaterial, es gährt aber nur schwer und säuert wenig; es färbt das Leder viel dunkler und macht es mehr weich als Gambier. Man verwendet das Catechu zumeist zum Nachgerben von Ober- und Zaunleder, wobei zuletzt noch Sumach



Fig. 39.

*Nauclea Gambier*. Ein Ast mit Blättern und Blüten.  
Unten rechts 1—6 die einzelnen Blüthentheile.

gegeben wird. Eine gute Mischung zum Braungerben ist Catechu und Fichtenlohe; die gleiche Wirkung üben auch Algarobilla und Canaigre aus.

*Gambier* oder Würfelcatechu wird auf Malaka, Sumatra u. a. aus Blättern und Zweigen von *Nauclea* oder *Uncaria Gambier* (Fig. 39) durch Auskochen in Wasser und Eindampfen des Auszuges bereitet. Es kommt in festen, meist würfelförmigen (2—3 cm breiten), im Innern stets helleren Stücken, von zusammenziehendem, später süßlichem Geschmacke in den Handel. Es enthält durchschnittlich 47·2% gerbende Substanzen und 24·5% Nichtgerbstoffe.

Gambier kommt im Handel häufig auch unter dem Namen Terra japonica vor, wie überhaupt beiderlei Gerbmaterien, Gambier und Catechu, häufig verwechselt werden; der Gerber muss sie aber genau unterscheiden, da sie dem Leder abweichende Eigenschaften verleihen. In letzter Zeit kommt auch ein rationell hergestellter Gambierextrakt in den Handel, welcher die nachfolgende Zusammensetzung zeigt.

Wasser . . . . .	59.9 %
gerbende Substanzen . . . . .	24.1 „
Nichtgerbstoffe . . . . .	25.6 „
Gesamttasche . . . . .	2.1 „
Unlösliches . . . . .	1.3 „



Fig. 40.

Ein Ast von *Terminalia chebula* mit Blättern und Blüten.  
Unten links die Frucht, rechts eine Blüte.

Die Gambierbrühen sind hell und das Leder wird darin nicht so schnell gefärbt wie in den Catechubrühen. In England wird das Gambier zu Sohlleder besonders aus Büffelhäuten verwendet, welche dort stark geäschert werden.

### 13. Die Myrobalanen.

Myrobalanen sind getrocknete Früchte eines grossen indischen Baumes, *Terminalia chebula* (Fig. 40). Sie haben die Form einer Pflaume; jung und unbeschädigt sind sie grünlichweiss, älter gelb, beschädigt braun, dunkelbraun

oder schwarz. Sie haben steinharte Körner, welche nur sehr wenig Gerbstoff enthalten (S. 220). In letzter Zeit werden sie auch derart vermahlen, dass die Körner zurückbleiben; dadurch kommt auch das in den Körnern enthaltene, stark riechende Oel nicht in die Brühe, welches sonst dem Leder einen besonderen scharfen Geruch ertheilt.

Beim Ankauf eines solchen Myrobalanen-Mehles muss man aber recht achtsam sein, da es häufig mit minderwerthiger Waare, besonders auch mit den vermahlenden Körnern verfälscht wird. Die Qualität schwankt je nach dem Herkunftsorte in nicht zu weiten Grenzen, am meisten werden die Jubelpoore M. geschätzt.

Die mittlere Zusammensetzung der Myrobalanen bei einem Wassergehalte von 13% ist die nachfolgende:

gerbende Substanzen . . . . .	30 %
Nichtgerbstoffe . . . . .	14 "
Gesamttasche . . . . .	1.6 "
Unlösliches . . . . .	41.4 "
Zuckerstoffe . . . . .	5.4 "
Auf 100 Th. Gerbstoff kommen daher 17.8 Th. Zuckerstoffe.	

Die Myrobalanen werden zumeist als Versatzmaterial verwendet, doch werden sie auch entweder allein oder mit anderen Gerbmaterien extrahirt. Ihr Gerbstoff ist leicht löslich, die Brühen sind recht hell und ebenso die Farbe des Leders. Aber die Myrobalanen besitzen nur ein mittel-mässiges Schwellvermögen und geben kein festes Leder. Die helle Färbung des mit Myrobalanen ausgegerbten Leders ändert nicht viel die mit unseren Gerbelohen erzielte Farbe und man kann sie daher mit einander vermischen. Mit Eichen- und Fichtenlohe sind die Myrobalanen zum Ausgerben von Sohl-, Vache-, Brandsohl-, Riemen- und Zeugleder recht gut geeignet. Bei der theilweisen Anwendung des Myrobalanenmehles muss darauf geachtet werden, dass es nicht direkt mit den zu gerbenden Häuten in Berührung kommt, sonst können leicht hässliche Flecken entstehen, indem sich das Mehl zusammenballt und an der Haut fest anlagert. Man kann die Myrobalanen auch für Oberleder verwenden, wenn an der Farbe nicht viel gelegen ist.

#### 14. Divi-Divi.

Divi-Divi<sup>1)</sup> ist die Schotenfrucht des in Chile und West-Indien wild wachsenden Strauches *Caesalpinia coriaria*. Die Früchte kommen in schnecken- oder S-artiger Form gewunden vor; sie sind spröde, von gelber oder braungelber Farbe und hüllen harte braune Samen um, die fast gerbstofffrei sind.

<sup>1)</sup> Dieser seltsame Name steht in legendärer Verbindung mit DAVID DAVIS, welcher Kapitain jenes Schiffes sein soll, auf dem dieses Gerbmateriel zuerst importirt wurde.

Nach der Provenienz werden verschiedene Sorten (Curaçao, Maracaibo, Monte Crysto etc.) unterschieden. Ihre durchschnittliche Zusammensetzung ist die nachfolgende:

Wasser . . . . .	13·5	‰	
gerbende Substanzen . . . . .	41·5	„	(Grenzzahlen 25—50 ‰)
Nichtgerbstoffe . . . . .	18·0	„	(Grenzzahlen 15—20 „)
Gesammtasche . . . . .	1·6	„	
Unlösliches . . . . .	25·4	„	
Zuckerstoffe . . . . .	8·4	„	(Grenzzahlen 7·9—8·8 ‰)
Auf 100 Th. Gerbstoff kommen 20·2 Th. Zuckerstoffe.			

Divi-Divi besitzt also einen bedeutenden Gerbstoff- und Zuckergehalt. Die Schote selbst besteht aus einer festen inneren und äusseren Haut, welche eine gelblich braune, spröde Schichte umfassen, die den meisten Gerbstoff enthält.

Man zerkleinert daher dieses Gerbmaterien am besten in einem Desintegrator und bringt das Mahlgut auf ein Schüttelsieb, durch welches die zermahlene Fleischschichte durchfällt, während die festen Häute mit den Körnern zurückbleiben; diese werden in die Versätze nicht zugesetzt, sondern mit heissem Wasser ausgelaut und fortgeworfen, da sie sonst als Versatzmaterial die Häute fleckig machen würden.

Divi-divi gerbt schnell aus, hat ein mittleres Schwellvermögen, aber giebt kein festes, sondern eher ein weiches und lockeres Leder, von missfärbigem, röthlichem Stich, welches sich selbst bei einem geringeren Zusatze verräth. Von dieser Färbung abgesehen wird das Divi-Divi wegen seiner Billigkeit für die ersten Versätze verwendet, während man später Myrobalanen und Valonea zusetzt. Besser noch ist dieses Gerbmaterien zum Extrahiren verwendbar; durch Fichten- und Eichenlohe, sowie Fichtenrinden-Extrakt kann die Missfärbung theilweise verdeckt werden; aber man soll für bessere Sohlleder nur mässig davon verwenden. Wo die Färbung nicht in die Waage fällt und es sich um billige Herstellungsweise handelt, dort ist dieses Gerbmaterien gut am Platze.

### 15. Algarobilla.

Algarobilla ist ebenfalls eine Schotenfrucht und zwar des in Chile und Ostindien wild wachsenden Baumes *Balsamocarpum brevifolium* (Fig. 41). Es sind etwa 3 cm lange und 1 cm dicke Schoten, welche einige rundliche, sehr harte, dunkel rothbraune Samen enthalten, die fast gerbstofffrei sind. Die grobzelligen Schoten, in welchen ein festes Gerüst gelagert ist, zerfallen leicht oder werden vom Regen ausgelaut, der Rest besitzt dann nur einen geringen Werth; dadurch klärt sich auch der recht schwankende Gerbstoffgehalt auf. Häufig klebt der ausgelaute Extrakt die einzelnen Schoten zusammen und es entstehen so Ballen, welche häufig zum Boden fallen und dort mit Erde verunreinigt werden.

Der Name stammt von dem arabischen „al Kharrouba“, das Johannisbrot, her, welches von den Mauren nach Spanien überbracht wurde und unter der spanischen Form „algaroba“ zur allgemeinen Benennung von Bohnenschoten in

den spanisch sprechenden Gegenden geworden ist; das algarobilla ist die Diminutivform davon. Dieses Gerbmateriale weist nachfolgende durchschnittliche Zusammensetzung auf.

Wasser . . . . .	13·5 %	
gerbende Substanzen . . . . .	43·0 "	(Grenzzahlen 35—52 %)
Nichtgerbstoffe . . . . .	20·0 "	
Gesamttasche . . . . .	1·6 "	
Unlösliches . . . . .	21·9 "	
Zuckergehalt . . . . .	8·2 "	

Auf 100 Th. Gerbstoffe kommen demnach 19 Th. Zuckerstoffe.

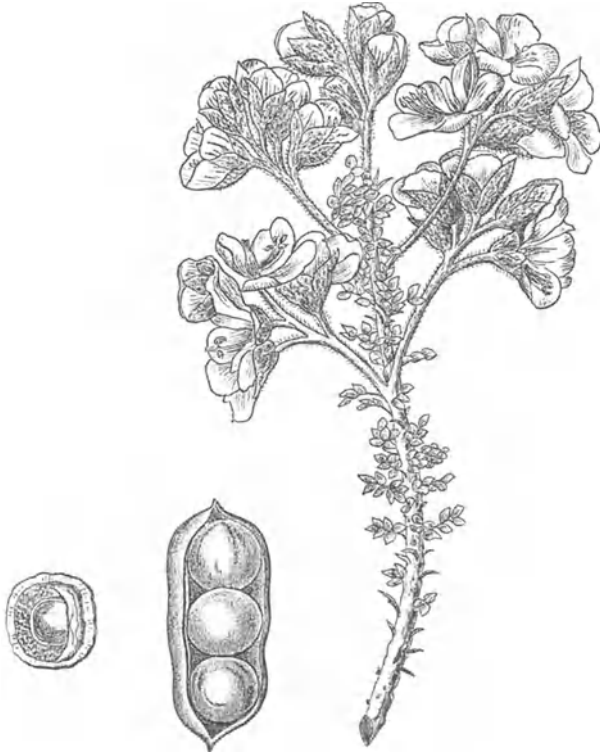


Fig. 41.

Ein Zweig von *Balsamocarpum brevifolium* mit Blüten.  
Unten links eine Schote mit den Samenkörnern.

Algarobilla hat eine ähnliche Zusammensetzung wie Divi-Divi, auch bezüglich des Vermahlens gilt ähnliches, was bei jenem Gerbmateriale gesagt wurde. Algarobilla enthält ziemlich viel Gerbstoff und auch Zuckerstoffe. Ihr Preis ist in der letzten Zeit sehr gesunken.

Der Gerbstoff der Algarobilla ist leicht löslich und sie eignet sich aus diesem Grunde und auch wegen ihrer übrigen Eigenschaften für kalte

Extraktion; zum Versetzen ist sie weniger geeignet. Gute Waare giebt sehr helle Brühen und färbt auch das Leder nur schwach mit hellgelbem, röthlichem Stich. Aeltere, unechte Waare dagegen, in dunklen Stücken und mit Erde gemischt, giebt ein braunes Leder und ist daher zum Gerben nicht zu empfehlen. Sie macht das Leder weich und milde.

Für sich allein wird Algarobilla nicht verwendet, sondern bloss zum Verstärken der Gerbebrühen. Sie wird zumeist mit den Gerbelohen oder mit dem Fichtenextrakte kombinirt und zwar hauptsächlich für Oberleder. Man kann sie besonders zum Nachgerben von Rossspiegeln und überall dort verwenden, wo man gewöhnlich das Catechu benützt. Für Sohlleder ist sie nicht geeignet. Sie ähnelt in ihrer Wirkung sehr dem Sumach und kann ihn auch zum Aufhellen von Leder vor dem Buntfärben ersetzen.

### 16. Canaigre.

In einigen Staaten von Nord-Amerika (Texas, Arizona, Neu-Mexiko) und Nord-Italien wird in letzter Zeit ein Sauerampfer *Rumex hymenosepalus* angebaut, dessen drei Jahre alte Knollen unter dem Namen *Canaigre* (Fig. 42 und 43) gutes Gerbmaterial liefern. Die frischen Wurzeln werden gewaschen, zerschnitten und getrocknet, weil sie frisch bis 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wasser enthalten; sie haben ziemlich viel Gerbstoff, Zucker und Stärke. Man muss sie stets mit kaltem Wasser auslaugen, weil mit warmem die Stärke verkleistern würde<sup>1)</sup>.

Das Canaigre zeigt nachfolgenden durchschnittlichen Procentgehalt:

Wasser . . . . .	14·7 %
gerbende Substanzen . . . . .	27·8—34·9 %
Nichtgerbstoffe . . . . .	9·4—18·1 „
Gesamtasche . . . . .	1·9—2·1 „
Unlösliches . . . . .	33·9 %
Zuckerstoffe . . . . .	6·8 „

Auf 100 Th. Gerbstoff kommen demnach etwa 23 Th. Zucker.

Weil das Canaigre recht gerbstoffhaltig ist und sich auch mit kaltem Wasser gut auslaugen lässt, so gerbt es auch sehr rasch aus. Es färbt das Leder rein orange, dabei ist das Leder gefüllt und bekommt eine reine, feine und feste Narbe. Folglich eignet sich das Canaigre für Ober-, Sattler- und besonders für das Galanteriewaarenleder. Für Oberleder wird es gewöhnlich mit den bekannten Gerbmaterien gemischt.

Hiermit ist die Reihe der verschiedenen vegetabilischen Gerbmaterien noch lange nicht erschöpft, wir nennen nur beispielsweise die verschiedenen Gerberinden, wie die Snoubarinde, Scorza-rossa, Tahenaki-bark, Ecorce

1) Siehe die sehr lesenswerthe Brochure „Il Canaigre, Raccolta di Studi e Memorie“ von E. ANDREIS (Torino, 1897); dieser sind auch die Figuren 42 und 43 entnommen.

de filao, die Birken-, Weiden- und Erlenrinde, die Persearinde, welche zu dem bekannten Valdivia-Sohlleder verwendet wird, die verschiedenen Protaceenrinden von Süd-Afrika, die brasilianische Monesiarinde, die verschiedenen neuen Gerberinden aus Deutsch-Afrika u. a. m. Wir begnügen



Fig. 42.

Eine Canaigre-Pflanze mit Blüthe und Wurzeln.



Fig. 43.

Eine Canaigre-Wurzel in natürlicher Grösse.

uns aber mit den besprochenen Gerbmaterialien aus dem Grunde, weil die übrigen bei uns noch sehr wenig, ja bisher fast nur ausnahmsweise verwendet werden und theilweise noch zu wenig in ihren Wirkungen bekannt sind.

## VII. Abschnitt.

# Beurtheilung und Werthschätzung der verschiedenen Gerbmittel. — Die Gerbebrühen.

---

### a) Empirische und wissenschaftliche Bewerthung der vegetabilischen Gerbmittel.

Der Werth der vegetabilischen Gerbmaterien hängt in erster Reihe von ihrem Gehalte an gerbenden Substanzen ab. Man war schon lange bemüht, deren Qualität durch Geruch und Geschmack, nach dem Aussehen und den übrigen äusseren Merkmalen zu beurtheilen. Aber die späteren wissenschaftlichen Untersuchungen haben klar erwiesen, dass auf diese Art kein zutreffendes Urtheil erreicht wird; es kann daher dem Gerber ein bedeutender Schaden erwachsen, wenn er an einer solchen primitiven Prüfungsweise seines — neben der Rohhaut selbst — wichtigsten Rohmaterials festhält und darnach im guten Glauben seinen Ankauf einrichtet.

Eine wirklich richtige und einwandfreie Beurtheilung und Bewerthung der Gerbmaterien kann einzig und allein durch wissenschaftliche Untersuchung, also durch die chemische Analyse erbracht werden.

#### 1. Die richtige Bemusterung des Gerbmaterials.

Wenn eine chemische Analyse irgend eines Materials seiner durchschnittlichen Zusammensetzung entsprechen soll, muss auch dem Chemiker ein Durchschnittsmuster des betreffenden Materials überwiesen werden<sup>1)</sup>.

Aber das Musterziehen erfordert nur zu häufig eine besondere Umsicht und genaue Kenntniss der zu bemusternden Waare. Eine Parthie

---

<sup>1)</sup> Siehe Anhang zum XI. Abschnitt des PROCTER-PÄSSLER'schen „Leitfadens für gerbereichem. Untersuchungen“, S. 121, und Dr. J. PÄSSLER's Aufsatz im „Deutschen Gerber-Kalender“ (Berlin, F. A. Günther's Zeitungsverlag) 1899, 65.



von einer oder mehreren Waggonladungen Eichenlohe z. B. entstammt ja mehreren Tausenden Eichenbäumen, welche in ihrer Zusammensetzung, also auch in ihrem Gerbstoffgehalte, äusserst verschieden sein können. Es wäre daher gänzlich verfehlt, wenn man einige beliebige Bruchstücke oder sogar nur ein einziges Rindenstück dem Chemiker zukommen liesse; es könnten so ganz leicht Differenzen bis zu einigen Procenten entstehen, wodurch die ganze Untersuchung werthlos wäre.

Prof. VON SCHROEDER hat dies durch einen direkten Versuch bewiesen. Er nahm ein Rindenbündel, wie es eine Gerberei beim Einkauf einer grösseren Sendung Eichenlohe erhalten hatte, zerlegte dasselbe dem Aussehen nach und zwar in Bezug auf den Gehalt von Borke, in sechs verschiedene Sortimente, von denen jedes einzelne auf den Gerbstoffgehalt untersucht wurde. Das Resultat war folgendes:

	Gerbende Substanzen
1. Sortiment: ziemlich rissig und borkig . . . . .	9·00 %
2. " " " " " " . . . . .	10·67 "
3. " weniger Borke . . . . .	12·64 "
4. " " " " " " . . . . .	14·15 "
5. " glatte tadellose Spiegelrinde . . . . .	15·23 "
6. " " " " " " . . . . .	15·32 "
Mittel für das ganze Bündel . . . . .	12·84 "

Die in einem einzigen Bündel befindlichen Rindenstücke können daher im Gerbstoffgehalte von 9·00—15·32 %, also um reichlich 6 % variiren.

Die gleichen Unterschiede findet man auch, wenn man die Rinde in verschiedener Höhe dem Baume entnimmt und untersucht. Es wurde nämlich im Tharandter Revier eine borkenfreie Eiche entästet, der Stamm in acht meterlange Sektionen getheilt, alsdann die Rinde dieser Abschnitte, sowie der stärksten Aeste geschält und jede für sich untersucht; das Ergebniss war folgendes:

	Gerbende Substanzen
das unterste Meter . . . . .	14·35—16·93 %
" zweite " . . . . .	14·15—15·43 "
" dritte " . . . . .	13·88—14·76 "
" vierte " . . . . .	13·07—14·74 "
" fünfte " . . . . .	12·66—14·60 "
" sechste " . . . . .	11·99—14·44 "
" siebente " . . . . .	11·40—14·02 "
" oberste " . . . . .	11·05—13·02 "
die Astrinde . . . . .	9·54—10·46 "

Es können also bei einem und demselben Baume, wenn wir die Astrinde unberücksichtigt lassen, Unterschiede von 3·90 %, bei Berücksichtigung der Astrinde sogar solche von 6·47 % vorhanden sein.

Bei gebündeltem Rindengerbmateriale wird von mindestens 3 % der gesammten Bündel mit Hilfe einer Säge oder eines scharfen Beiles aus der Mitte derselben ein schmaler Querschnitt (2—4 cm) herausgeschnitten (Fig. 44). Die sämmtlichen Rindenabschnitte werden alsdann vereinigt,

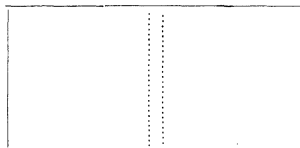


Fig. 44.

Schnitt durch ein Rindenbündel.

gut durchgemischt und verpackt. Wenn infolge der grossen Anzahl von Bündeln die Menge dieser Abschnitte zu gross ist, so entnimmt man denselben nach der sorgfältigen Durchmischung ein kleineres Muster. Das Gewicht eines solchen Musters sollte auf keinen Fall geringer als 1 kg sein.

Dabei sollte sich der Einsender die geringe Mühe nicht verdriessen lassen, das Muster ganz genau abzuwiegen und das Gewicht dem Analytiker anzugeben, damit dieser dann weiss, wie viel Wasser die ursprüngliche Waare enthalten hatte. Auf diesen wichtigen Umstand hat bereits Prof. von SCHRÖDER aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>. Der Gerber will ja wissen, wieviel Gerbstoff seine Waare in dem Zustande enthält, wie sie sich in seinem Lagerraum befindet. Bei warmem, trockenem Wetter geht aber aus der Lohe während der Verfrachtung ein Theil der Feuchte weg, während die trockene Rinde bei feuchtem Wetter wieder einige Procente Wasser anziehen kann. Diese Differenz muss aber unbeachtet bleiben, wenn der Chemiker den ursprünglichen Wassergehalt nicht bestimmen kann: wird aber das Original-Gewicht des Musters angegeben, so wiegt er einfach das Muster ab, auch wenn es bei Anhäufung von Analysenmaterial einige Tage im Laboratorium liegen sollte, und berechnet leicht, wieviel Wasser zugekommen oder verdunstet ist. Dasselbe sollte auch mit den übrigen Gerbmaterien und überhaupt mit sämtlichen Mustern geschehen, wo sie nicht in einem dicht geschlossenen Gefässe (in einer Glasflasche oder in einer Blechbüchse) zugesandt werden.

Aber nicht nur bei der ungemahlten Lohe, sondern auch im gehackten, gestampften oder geschnittenen Zustande können bedeutende Unterschiede entstehen, wenn hier auch die Sache schon etwas günstiger liegt; man hat ja eine Gewähr dafür, dass selbst bei einem kleineren Muster die einzelnen Stückchen von einer grösseren Anzahl Rindenstücke herrühren. Dennoch muss man auch hier sorgfältig vorgehen. Wie bekannt, liefert beim Vermahlen die Fichtenrinde ein grösseres schuppenförmiges Material, und feinen, meist dunkelgefärbten Staub, während bei Eichen-, Mimosen- und Weidenlohe neben dem feinen Staube ein deutlich faseriges Material entsteht. Bei den letzteren Rindenlohen enthalten nun die Fasern bedeutend weniger Gerbstoff als der Staub, welcher viel gerbstoffhaltiger ist, und es muss daher darauf geachtet werden, dass das Mengenverhältniss zwischen Staub und Fasern das gleiche wie bei der ganzen Parthie ist.

Bei einer getrennten Untersuchung von Staub und Fasern von vier verschiedenen Eichenlohen ergaben sich folgende Zahlen:

	Fasern	Staub	Differenz		
I.	10·87 %	14·28 %	3·41 %	gerbende	Substanzen
II.	10·73 "	14·55 "	3·82 "	"	"
III.	9·59 "	12·38 "	2·79 "	"	"
IV.	9·72 "	12·17 "	2·45 "	"	"

1) „Gerberei-Chemie“, 65.

Es können also bei Nichtbeachtung dieses Umstandes leicht Differenzen von 2 % und noch mehr entstehen.

Bei der Fichtenlohe liegen die Verhältnisse umgekehrt: hier ist der Staub der gerbstoffärmere Theil, während die Schuppen mehr Gerbstoff enthalten; aus diesem Grunde muss auch hier das Mengenverhältniss zwischen dem schuppen- und dem staubförmigen Material möglichst genau beachtet werden.

Auch die Musterziehung bei den Fruchtgerbmateriale, wie *Valonea*, *Divi-Divi*, *Algarobilla*, *Myrobalanen*, *Knoppern* u. d. bietet einige Schwierigkeiten. Man findet ja stets in einer grösseren Parthie Früchte von der verschiedensten Grösse (grosse, mittlere und kleine) und Farbe (dunkle und helle), auch von normalem und abnormalem (verkrüppelt oder beschädigt) Aussehen etc. Diese verschiedenen Früchte können nun in ihrem Gerbstoffgehalte sehr variiren, wobei jedoch die Annahme, dass die hellsten und grössten Früchte stets die gerbstoffreichsten sind, durchaus nicht richtig ist. Ausserdem bestehen einige dieser Gerbmateriale (*Valonea*, *Divi-Divi*, *Algarobilla*) aus mehreren im Gerbstoffgehalt verschiedenen Theilen, welche sich bei dem Transport oder auf Lager leicht abtrennen.

Die *Valonea* z. B. besteht aus Eicheln, Bechern und Schuppen, von denen die letzteren leicht abbrechen, während die Eicheln, soweit sie nicht schon vorher entfernt wurden, häufig aus ihren Bechern herausfallen. Nun wurden bei drei verschiedenen Mustern die einzelnen Bestandtheile sorgfältig getrennt (das Gewichtsverhältniss zwischen Becher, Schuppen und Eicheln gestaltete sich annähernd als 50 : 30 : 20) und einzeln analysirt, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

	I.	II.	III.	
Becher . . . . .	23.52 %	25.56 %	27.69 %	gerbende Substanzen
Schuppen . . . . .	45.43 "	44.50 "	45.50 "	" "
Eicheln . . . . .	15.44 "	16.19 "	15.86 "	" "

Die abgebrochenen Schuppen, das sog. Drillo, sind also am gerbstoffreichsten und enthalten fast dreimal soviel Gerbstoff, als die Eicheln. Da sich die einzelnen abgelösten Bestandtheile leicht entmischen, wobei das Drillo sich gewöhnlich unten ansammelt, so wird in den Säcken der obere Theil (wovon gewöhnlich die Proben genommen werden) gerbstoffärmer sein als ein richtig gewähltes Durchschnittsmuster.

Bei *Algarobilla* und *Divi-Divi* finden wir ähnliche Verhältnisse. Die *Algarobilla-Schoten* bestehen aus einem dichten, netzartigen Zellgewebe, dessen Zwischenräume mit einem feinen Pulver ausgefüllt sind, welches sich beim Transporte leicht ablöst und zu Boden fällt; innen sind harte Samen eingeschlossen. Diese einzelnen Theile besitzen aber einen äusserst verschiedenen Gerbstoffgehalt, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

	Zellgewebe	Staub	Samen
Mengenverhältniss . . . . .	21	: 50	: 29
gerbende Substanzen . . . . .	45.47 %	62.78 %	5.63 %

Bei *Divi-Divi* kommen ähnliche Verhältnisse vor, wenn es im geschrotenen Zustande in den Handel kommt. Dasselbe gilt auch für geschrotenen oder ge-

quetschte *Myrobalanen*, deren innerer harter Steinkern bedeutend weniger Gerbstoff enthält, als die Schale, welche ihn von aussen einhüllt, wie dies schon mehrere Mal konstatiert wurde:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Schalen:	36·00	36·24	42·34	35·46	50·59	% gerb. Substanzen.
Steinkern:	2·41	3·33	2·60	3·52	5·02	„ „ „

Dabei schwankt das Mengenverhältniss zwischen Schalen und Steinkernen in den einzelnen Fällen zwischen 65 : 35 und 60 : 40.

Auch bei *Canaigre* genügt es nicht einige wenige Knollen als Muster zu verwenden. Die dreijährigen Knollen enthalten nämlich den meisten Gerbstoff, aber es kommen in einer grösseren Partie wohl stets auch jüngere Knollen vor, welche bedeutend weniger Gerbstoff enthalten. Das erste Jahr beträgt aber der Gerbstoffgehalt bloss etwa 10%, das zweite schon 23–25%, das dritte sogar 28–36, im Mittel 30·5%<sup>1)</sup>.

Bei zerkleinerten Gerbmaterien, wie von *Sumach* und *Quebracho* oder den verschiedenen *Holzfarbstoffen* (Lohschnitt, Hirnschnitt, Pulver o. d.) liegt die Sache einfacher, indem man nur von mehreren Stellen die Probe zu entnehmen braucht; man darf sich aber nicht damit begnügen, lediglich von einer beliebigen Stelle, etwa dem ersten besten Sacke, einige Hand voll des Materials zu entnehmen.

Bei den vorbenannten Gerbmaterien wird der gesammte Inhalt von mindestens 5% der Säcke auf einem glatten, sauberen Boden in Schichten übereinander ausgebreitet und alsdann sorgfältigst durchgemischt. Aus diesem Haufen werden senkrecht zu dessen Oberfläche und bis zum Boden greifend an mehreren Stellen Muster entnommen und diese gut durchgemischt. Fällt das hierbei entnommene Muster sehr gross aus, so ist es am rathsamsten, dasselbe auf einer sauberen Mühle, bei der jede Verunreinigung oder Beimischung anderer Materialien ausgeschlossen ist, zunächst zu einem gleichartigen Mahlgut zu zerkleinern und erst von diesem eine kleine Probe zur Analyse zu entnehmen. Auf jeden Fall sollte das Gewicht dieser Probe nicht unter 0·5 kg betragen.

Die so gezogenen Muster werden am besten in sauberen Säckchen oder Musterdüten verpackt und mit einer genauen Bezeichnung versehen; die letztere wird thunlichst doppelt vorgenommen und zwar innerlich und äusserlich, damit das Muster sowohl von aussen erkenntlich ist, als auch von innen, wenn die äussere Bezeichnung abhanden kommen sollte.

Bei *flüssigen Gerbextrakten* setzt sich zu Boden ein bedeutend gerbstoffreicherer Satz ab, während sich oben eine mehr wasserhaltige Flüssigkeit abscheidet; auch wenn man ein Fass längere Zeit rollt, vermischen sich diese Schichten nicht und bleiben geschieden<sup>2)</sup>. Denselben

1) E. ANDREIS „Il Canaigre“ (Torino, 1897) 20 u. f.

2) Dr. H. GORDON PARKER fand in einem Fass flüssigen Eichenholz-Extraktes in einer Probe, die oben weggenommen wurde, 26%, in einer solchen aus der Mitte etwa 27–28%, und in einer dritten vom Boden des Fasses 32–33% gerbende Stoffe. Er liess das Fass mit dem Extrakt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang rollen und fand in den aus verschiedenen Schichten entnommenen Proben fast dieselben Resultate.

ungünstigen Erfolg erzielt man, wenn der Fassinhalt durch Rühren mit einer Stange durch das Spundloch vermischt werden soll: es wird dabei nur ein Theil des Inhaltes in Bewegung gesetzt, während der übrige grössere Theil unberührt bleibt. Auch die verschiedenen Fässer derselben Sendung sind nicht von gleicher Zusammensetzung, da sie entweder von verschiedenen Abkochungen herrühren oder von grossen Reservoirs gefüllt wurden, wo bereits eine Entmischung des Gerbextraktes stattgefunden hat.

Bei den flüssigen Extrakten sollen daher mindestens 5 0/0 der Fässer in der Weise ausgewählt werden, dass deren laufende Nummern möglichst weit auseinander liegen. Von denselben werden dann die oberen zwei Reifen und der Deckel unter der Vorsicht, dass Verluste an Extrakt vermieden werden, abgenommen. Alsdann wird mit einem geeigneten Rührer, welcher zweckmässiger Weise aus einer kräftigen Holzstange besteht, die an ihrem Ende eine kreisförmige, durchlöchernte Scheibe trägt der Fassinhalt sorgfältig durchmischt, wobei namentlich darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass auch sämmtlicher an dem Boden und an den Seiten anhängender Satz, gleichmässig darunter gerührt wird. Hierauf sind jedem der ausgewählten Fässer gleichmässig ein oder mehrere Löffel voll zu

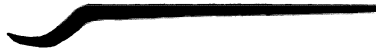


Fig. 45.

Instrument zum Oeffnen der Fässer mit Gerbextrakten.

entnehmen, dieselben gut untereinander zu mischen und hiervon nicht zu wenig (auf keinen Fall weniger als 150—200 g) in ein reines, vollständig trockenes und mit Hilfe eines Stopfens luftdicht verschliessbares Glas zu füllen. Nach dem Einfüllen wird das Glas verschlossen, versiegelt und mit einer genauen Bezeichnung versehen.

Man thut gut gleich 3 Flaschen mit der Probe zu füllen, wo dann zwei Flaschen als Reservemuster verbleiben. Zur Entnahme der Probe stellt man die Fässer aufrecht, schlägt die beiden obersten Reifen ab und hebt mit einem geeigneten Werkzeug den Boden ab, wozu man am besten ein Instrument aus Kupfer von folgender in der Figur 45 abgebildeten Gestalt verwendet. Nach Entnahme der Probe legt man den Deckel und die abgelösten Reifen wieder auf.

Bei *teigförmigen Extrakten* in Fässern, welche sich also den flüssigen nähern, geht man in gleicher Weise wie bei den letzteren vor. Bei solchen teigförmigen Extrakten, die in mit Bast eingeschlagenen Ballen (Block-Gambier, Catechu) versandt werden, sucht man 5 0/0 der Blöcke für die Probeentnahme aus; aus jedem derselben werden an sieben verschiedenen Stellen mit einem röhrenförmigen Instrumente, das den Block in seiner ganzen Dicke durchdringen kann, Muster gezogen. Diese einzelnen Probecylinder werden schnell und gleichmässig zusammengeknetet. Von diesem gleichartigen Gemische, dessen Gewicht auch nicht weniger als 150—200 g betragen soll, wird die Probe gezogen; dieselbe

wird sofort in eine luftdichte Büchse gebracht, dieselbe alsdann verschlossen und mit genauer Inhaltsbezeichnung versehen.

Bei diesen in Ballen versandten Extrakten ist nämlich der Wassergehalt, sowohl an einzelnen Stellen desselben Ballens, als auch bei verschiedenen Ballen sehr wechselnd, indem die äusseren Parthien mehr austrocknen und bis zu 20% weniger Wasser enthalten können, wodurch sich selbstverständlich der Gerbstoffgehalt bedeutend erhöht.

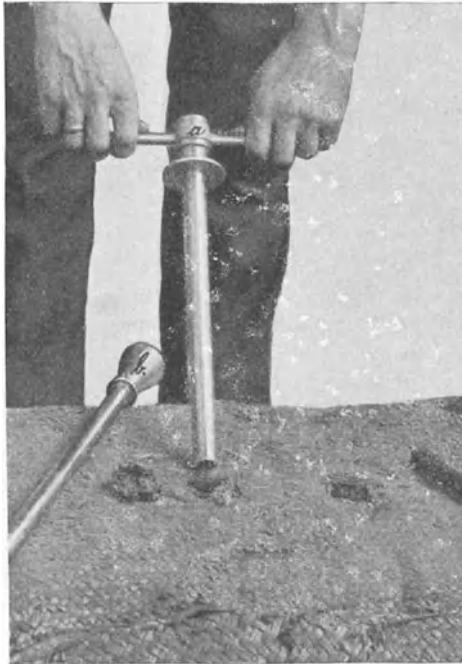


Fig. 46.

Probezieher für teigförmige Gerbextrakte nach FR. KATHREINER.

Als Probesteher bedient man sich mit Vortheil des von FRANZ KATHREINER in Vorschlag gebrachten Instrumentes (Fig. 46). Dasselbe besteht aus einem Messingrohr von etwa 2 cm lichter Weite; an dem einen Ende ist es geschärft und an dem anderen mit einem Quergriffe versehen, mittels dessen es wie ein Bohrer durch den Block geführt werden kann. Der Block muss ganz durchbohrt werden, da sonst die cylinderförmige Probe beim Zurückziehen sitzen bleiben würde. Zu dem Instrumente gehört ein Stempel, welcher dicht in das Rohr passt und welcher zum Herausstossen des Probecylinders dient. In der beigegebenen Fig. 46 ist *a* das mit Griff versehene Rohr, welches in den Block hinein-

gestossen wird, *b* der Stempel und *c* ein bereits aus dem Blocke entnommener Probecylinder. Dieses Instrument kann man auch zum Musterziehen von gemahlener Gerbmateriale verwenden.

Bei *festen Extrakten*, die in mehr oder weniger grossen Stücken in Kisten verpackt sind, ist der Gerbstoffgehalt in den einzelnen Kisten oder Stücken durchaus kein gleicher. Man soll daher ebenfalls aus 5% der Säcke oder Kisten Stücke aus den inneren und äusseren Theilen derselben entnehmen, rasch durchmischen, in luftdicht verschliessbare Büchsen bringen, versiegeln und mit genauer Bezeichnung versehen. Befinden sich auch grosse Stücke in der Sendung, so muss man einige derselben zerschlagen und auch Theile aus dem Innern zur Probe verwenden.

Die Extraktproben erfordern einen luftdichten Verschluss, weil sie sonst eintrocknen. Einzelne Extrakte, wie z. B. Gambier, Quebracho, schimmeln leicht; H. R. PROCTER empfiehlt daher vor der Einfüllung der Probe in die Büchse einige wenige Tropfen Terpentinöl zu giessen und die Büchse kräftig zu schütteln, damit die Wände gleichmässig benetzt werden; dadurch wird dem Schimmel vorgebeugt.

Liegt *Quebracho*-, *Eichen*- oder *Kastanienholz* in Stämmen zum Bemustern vor, so muss beim Ziehen eines Durchschnittsmusters stets eine grössere Anzahl von Blöcken in irgend einer geeigneten Weise herangezogen werden; man muss also von mehreren Blöcken und an verschiedenen Stellen kleinere Holzstücke abschneiden oder abhacken, oder noch besser mehrere Scheiten durchsägen und die Sägespäne zur Probe verwenden.

Eine richtige Probenahme ist unerlässlich, und wenn man die Kosten der Analyse nicht scheut, so darf man auch vor der ziemlich geringen Mühe des richtigen Musterziehens nicht zurückschrecken; niemals sollen wir es irgend einem beliebigen Arbeiter anvertrauen, wie leicht kann eine solche Nachlässigkeit ärgerlichen Streit zur Folge haben. Ausserdem wird die Qualität der Waare bei richtiger Probenahme viel besser erkannt, als bei einer bloss oberflächlichen Durchsicht, und man darf dabei auch aus diesem Grunde nicht an Zeit und Mühe sparen.

## 2. Bestimmung des Gerbstoffgehaltes.

Zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes wird entweder die von Prof. VON SCHRÖDER ausgearbeitete *Spindelmethode* oder die *gewichtsanalytische Methode* in der vom „Internat. Vereine der Lederindustrie-Chemiker“ ausgearbeiteten Form verwendet. Bezüglich der letzteren Methode, welche fast für sämtliche Laboratorien Europas obligatorisch ist, verweisen wir auf den Bericht über die I. Konferenz jenes Vereins<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> „Report of the Conference of Leather Trades Chimists“ by PROCTER and PARKER (London 1898); für 10 M. = 10 sh = 12 K = 12 fr bei Ing. JOSEF JETTMAR in D. Wagram bei Wien, Dr. J. G. PARKER in London, S. E. (Bermondsey, Herold-

Die Methode von SCHRÖDER auch „einfache Bewertungsmethode“ genannt, giebt nur annähernde Resultate und ist bloss für Eichen- oder Fichtenlohe zu empfehlen, da sie hier mit der Gewichtsanalyse ziemlich übereinstimmende Resultate giebt<sup>1)</sup>.

Bei Ausführung der Spindelmethode werden etwa 105 g lufttrockene Gerbelohe mittelst einer geeigneten Mühle soweit zerkleinert, dass das Mahlgut, mit Ausnahme der langen Fasern bei der Eichenrinde, völlig durch ein Sieb mit 1·5–2 mm grossen runden Löchern durchgeht. Man wiegt nun von dem zerkleinerten Material 100 g genau ab und bringt es unter Vermeidung von Verlusten in eine Rollflasche von etwa 1·5 l Inhalt; man giesst dann 1 l destillirten oder wenigstens weichen Wassers von 12–20° Wärme auf, verschliesst die Flasche mit einem gut dichten Korkstopfen und schüttelt das Gerbmateriale wiederholt während der nächsten 24 Stunden durch. Nach Ablauf dieser Zeit filtrirt man die Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter in eine trockene Flasche.

Die auf diese Art gewonnene Brühe wird auf etwa 17·5° Celsius erwärmt resp. abgekühlt und ihre Dichte mit einer hierzu besonders hergestellten Barkometer- oder Baumé-Spindel<sup>2)</sup> gewogen. Man liest nun möglichst genau die Dichte ab und findet in der Tafel (A für Eichenlohe, B für Fichtenlohe) die entsprechenden Extrakt- resp. Gerbstoffgehalte. Die normale Temperatur für die angeführten Tabellen ist 17·5° C (= 15·0° R) und man soll auch diese Wärme womöglichst einhalten. Ist es nicht möglich, so werden entsprechende Korrekturen eingeführt. (Siehe die Korrectionstafel auf der Seite 227.)

---

Institut) und Dr. JOH. PÄSSLER in Freiberg erhältlich. Auch in PROCTER-PÄSSLER „Leitfaden für gerbereichem. Untersuchungen“ 104 u. f.

1) Die ausführliche Beschreibung sowie deren wissenschaftliche Begründung ist in einer Brochüre „Einfache Methode zur Bewertung der Gerbmateriale“ (Verlag der Erben Prof. VON SCHROEDER, 1898) sowie in seiner „Gerberei-Chemie“ 259 u. f. erschienen.

2) Anstatt der von VON SCHROEDER angewandten Baumé-Spindel hat Ing. J. JETTMAR die Barkometer-Spindel (auch EITNER'sches Araeometer genannt) eingeführt, welche direkt auch das spec. Gewicht angiebt. Man braucht bloss die Barkometer-Grade mit 1000 zu dividieren und die Zahl 1 mit dem Decimalpunkte vorzusetzen. Z. B. 122·3° Bark. entsprechen  $1 + \frac{122\cdot3}{1000} = 1\cdot1223$  spec. Gewicht; oder 9·7° Bark. entsprechen  $1 + \frac{9\cdot7}{1000} = 1\cdot0097$  spec. Gewicht. Die Barkometerspindel ist sammt eingeschmolzenem Thermometer und dem hierzu passenden Standglase für 5 M. oder 6 K von dem chemisen.-bakt. Laboratorium in Königgrätz zu beziehen. Dieses Barkometer trägt auch die Baumé-Grade und kann selbstverständlich auch für andere Dichtenmessungen verwendet werden.



## A. Tabelle zur Bewertung der Eichenrinde.

Brühenstärke bei 17·5 ° C.			Wahrscheinlicher Procentgehalt an	
in Barkometergraden:	in Baumégraden:	spezifisches Gewicht:	gerbenden Substanzen:	Gesamt-Extrakt:
2·7	0·400	1·0027	6·62	11·43
2·8	414	0028	6·85	11·75
2·9	429	0029	7·08	12·08
3·0	443	0030	7·31	12·40
3·1	457	0031	7·53	12·73
3·2	472	0032	7·76	13·05
3·3	486	0033	7·99	13·37
3·4	500	0034	8·22	13·70
3·5	514	0035	8·45	14·03
3·6	529	0036	8·68	14·35
3·7	543	0037	8·91	14·67
3·8	557	0038	9·13	15·00
3·9	572	0039	9·36	15·32
4·0	586	0040	9·59	15·65
4·1	600	0041	9·82	15·97
4·2	614	0042	10·01	16·23
4·3	629	0043	10·19	16·49
4·4	643	0044	10·38	16·76
4·5	657	0045	10·56	17·02
4·6	672	0046	10·75	17·28
4·7	686	0047	10·93	17·55
4·8	700	0048	11·12	17·81
4·9	714	0049	11·30	18·06
5·0	729	0050	11·49	18·31
5·1	743	0051	11·67	18·56
5·2	757	0052	11·85	18·80
5·3	772	0053	12·04	19·05
5·4	786	0054	12·22	19·30
5·5	800	0055	12·40	19·55
5·6	814	0056	12·69	19·90
5·7	829	0057	12·97	20·26
5·8	843	0058	13·26	20·61
5·9	857	0059	13·55	20·97
6·0	872	0060	13·84	21·32
6·1	886	0061	14·12	21·68
6·2	900	0062	14·41	22·04
6·3	914	0063	14·69	22·40
6·4	929	0064	14·98	22·75
6·5	943	0065	15·26	23·11
6·6	957	0066	15·55	23·47
6·7	972	0067	15·83	23·82
6·8	986	0068	16·12	24·18
6·9	1·000	0069	16·41	24·54
7·0	1·014	1·0070	16·69	24·90

**B. Tabelle zur Bewerthung der Fichtenrinde.**

Brühenstärke bei 17·5 ° C.			Wahrscheinlicher Procentgehalt an	
in Barkometergraden :	in Baumégraden :	specifisches Gewicht :	gerbenden Substanzen :	Gesamt-Extrakt :
3·4	0·500	0·0034	8·83	16·60
3·5	514	0035	9·08	17·07
3·6	529	0036	9·34	17·55
3·7	543	0037	9·59	18·02
3·8	557	0038	9·84	18·50
3·9	572	0039	10·10	18·97
4·0	586	0040	10·35	19·45
4·1	600	0041	10·60	19·92
4·2	614	0042	10·76	20·19
4·3	629	0043	10·93	20·46
4·4	643	0044	11·09	20·73
4·5	657	0045	11·25	21·00
4·6	672	0046	11·42	21·28
4·7	686	0047	11·58	21·55
4·8	700	0048	11·74	21·82
4·9	714	0049	11·91	22·09
5·0	729	0050	12·08	22·36
5·1	743	0051	12·25	22·63
5·2	757	0052	12·42	22·90
5·3	772	0053	12·59	23·18
5·4	786	0054	12·76	23·45
5·5	800	0055	12·93	23·72
5·6	814	0056	13·17	24·01
5·7	829	0057	13·41	24·30
5·8	843	0058	13·65	24·59
5·9	857	0059	13·89	24·88
6·0	872	0060	14·14	25·17
6·1	886	0061	14·38	25·46
6·2	900	0062	14·62	25·75
6·3	914	0063	14·86	26·04
6·4	929	0064	15·10	26·33
6·5	943	0065	15·34	26·62
6·6	957	0066	15·58	26·91
6·7	972	0067	15·82	27·20
6·8	0·986	0068	16·06	27·49
6·9	1·000	0069	16·30	27·78
7·0	014	0070	16·54	28·07
7·1	029	0071	16·78	28·36
7·2	043	0072	17·02	28·65
7·3	057	0073	17·26	28·94
7·4	072	0074	17·50	29·23
7·5	086	0075	17·74	29·52
7·6	100	0076	17·99	29·81
7·7	1·114	1·0077	18·23	30·10

**Tabelle zur Korrection der abgelesenen Brühenstärken.**

Nullpunkt des Barkometers bei 17·5° C.

Von der Ablesung ist abzuziehen:

bei 10° C.	1·05° Bark.	0·15° Bé
11 "	0·90 "	0·13 "
12 "	0·80 "	0·12 "
13 "	0·70 "	0·10 "
14 "	0·55 "	0·08 "
15 "	0·40 "	0·06 "
16 "	0·25 "	0·04 "
17 "	0·12 "	0·01 "

Zu der Ablesung ist zuzurechnen:

bei 18° C.	0·12° Bark.	0·01° Bé.
19 "	0·25 "	0·04 "
20 "	0·40 "	0·07 "
21 "	0·55 "	0·08 "
22 "	0·70 "	0·10 "
23 "	0·80 "	0·11 "
24 "	0·90 "	0·13 "
25 "	1·05 "	0·15 "

Die Resultate dieser Spindelmethode stimmen mit denjenigen der gewichtsanalytischen Methode bei der Eichen- und Fichtenlohe ziemlich gut überein, und erreicht die Differenz nur sehr selten 1 0/0; ausnahmsweise können aber bei abnormal zusammengesetzter Lohe dennoch Differenzen von zwei und noch mehr Procenten vorkommen. Dem Gerber wird also bei diesen Gerbmaterien die Spindelmethode ganz gute Dienste leisten. Bei den gerbstoffreicheren Gerbmaterien dagegen kann man eine durchschnittliche Differenz zwischen den beiden Gerbstoff-Bestimmungsmethoden mit 2 0/0 annehmen, aber es kommen hier auch grössere Differenzen viel häufiger vor als bei den gerbstoffärmeren Gerbmaterien. Aus diesem Grunde haben wir die bezüglichen Tabellen gar nicht aufgenommen, obwohl der Gerber auch bei diesen Gerbmaterien auf Grund der Spindelmethode genau entscheiden kann, ob das betreffende Gerbmaterial gut, mittel oder schlecht ist.

Es sei noch bemerkt, dass die SCHRÖDER'sche Spindelmethode nur für Gerbmaterien bestimmt ist; bei den in der Manipulation verwendeten Gerbebrühen würde sie gänzlich unverlässliche Resultate geben, weil wir z. B. bei den Lohfarben den Gerbstoffgehalt nach dem specifischen Gewichte absolut nicht beurtheilen können.

## b) Einfluss der verschiedenen Gerbmittel auf die Eigenschaften des erzeugten Leders.

Der Gerbstoffgehalt allein entscheidet über die Güte eines Gerbmaterials nicht, sonst würde man stets nur die billigsten Gerbmittel verwenden können, sondern man muss auch berücksichtigen, welche Eigenschaften die Gerbmateriale den Ledern ertheilen. Wir wissen ja, dass in den verschiedenen Gerbmateriale auch verschiedene Gerbstoffe vorhanden sind, und haben auch bereits bei den einzelnen Gerbmateriale davon gesprochen, dass das eine ein festeres, das andere ein mehr weiches oder lockeres Leder liefert, jenes wird sich also besser für Sohlleder, dieses für Oberleder eignen. Nicht minder wichtig ist, welche Farbe das Gerbmateriale dem Leder entweder an den Aussenflächen oder im Schnitt verleiht. Wir wollen diese Eigenschaften der wichtigsten Gerbmateriale der grossen Wichtigkeit wegen nochmals anführen.

Die Eichen- und Fichtenlohe machen das Leder fest oder weich und können daher für sämtliche Ledersorten verwendet werden, Fichtenlohe macht allerdings weniger fest als Eichenlohe; beide Lohesorten, wenn sie jung, glatt und borkefrei sind, geben ein aussen hellgefärbtes Leder mit dunklem Schnitt. Ueberhaupt wird noch jetzt die Fichtenlohe häufig unterschätzt, obwohl man auch den Gegensatz antrifft. Man kann nicht bestreiten, dass die Fichtenlohe wirklich ein gutes und dabei billiges Leder erzeugt, aber wir haben noch billigere und mehr gerbstoffreiche Gerbmittel, mit welchen ein ebenso gutes Leder bei einem bedeutend grösseren Lederrendement hergestellt werden kann. Die böhmischen, häufig bloss fichtengaren Terzen z. B. erfreuen sich zwar einer ziemlichen Beliebtheit, aber infolge der sehr langen Gerbedauer und des geringen Rendements ergeben sie nur einen äusserst spärlichen Gewinn.

Eichenholz- und Kastanienholzextrakt machen fest und liefern eine helle Farbe, weswegen sie mehr zu Sohlleder geeignet sind; das gleiche gilt auch von Valonea. Quebrachoholz und die daraus hergestellten Extrakte machen das Leder weich und roth, und dieses dunkelt dem Lichte ausgesetzt noch nach; aus diesem Grunde ist Quebracho für Sohlleder minder geeignet (obwohl es theilweise auch dazu verwendet wird) und bewährt sich besser für Ober- und Zeugleder. Sumach macht das Leder weich und hell, eignet sich daher für Oberleder, aber es kann seines höheren Preises wegen nur für bessere Ledersorten Verwendung finden. Knoppeln machen das Leder weich und milde, sind daher besser für Ober- als für Unterleder geeignet, zu welchem sie bei uns dennoch häufig benützt werden. Catechu, Gambier und Algarobilla machen weich und färben sehr hell, weswegen sie besonders für Oberleder geeignet sind. Divi-Divi gerbt nicht sehr fest und er-

theilt dem Leder einen charakteristisch rothen Ton; es kann bei richtiger Verwendung für sämtliche Ledersorten benützt werden. Canaigre giebt eine reine, feine und feste Narbe, färbt das Leder orange und füllt es dabei auf, eignet sich daher für feineres Oberleder und Portefeuilleleder. Mimosarinde macht fest, färbt aber in grösseren Mengen angewandt, röthlich; sie wird daher hauptsächlich für Sohl- und Vacheleder benützt.

Die Qualität, namentlich auch die Farbe eines Leders richtet sich vorzugsweise nach den gegen Ende des Gerbeprocesses benutzten Gerbmaterien; wurde z. B. zuerst mit Fichtenlohe, dann mit Mimosa, zuletzt mit Eiche und Valonea ausgegerbt, so zeigt das so hergestellte Leder den Charakter einer reinen Eichengerbung. Man bezeichnet daher auch als Qualitätsgerbmaterien diejenigen, welche dem Leder günstige Eigenschaften und eine marktfähige Farbe verleihen. Zu denselben gehören in erster Reihe Eichenlohe, Valonea, Sumach und Algarobilla; weniger günstig wirken Myrobalanen, Eichenholz- und Kastanienholz-Extrakt, und an diese schliessen sich zuletzt Divi-Divi, Quebrachoholz und dessen Extrakte an. Bei der Verwendung der verschiedenen Gerbmaterien gilt nur die Regel, die Qualitätsgerbmaterien stets in den letzten Stadien der Gerbung zu verwenden<sup>1)</sup>.

### c) Vergleichung der Gerbmittel-Preise.

Um die Gerbekosten zu verringern, müssen wir auch den Preis der verschiedenen Gerbmaterien berücksichtigen, und zwar nicht den absoluten Marktpreis, sondern die Preise für 1 kg Gerbstoff. Ja, man sollte noch weiter gehen und bloss den extrahirbaren Gerbstoff berücksichtigen, weil sich nicht sämtliche Gerbmaterien in gleichem Maasse extrahiren lassen; aber wir würden durch die Berücksichtigung dieses Umstandes jeden festen Standpunkt verlieren und müssen uns daher mit dem Einheitspreise für den sämtlichen Gerbstoffgehalt zufrieden stellen.

Aber auch bei den einzelnen Gerbmaterien schwanken die Preise, wie wir auch früher bereits (S. 188 u. f.) erfahren haben, recht bedeutend. Im Juli 1900 haben z. B. 100 kg Eichenlohe

Prima	mit 11—15 % Gerbstoff	10—11 K
Secunda	„ 10—11 „ „	6—9 „
Tertia	„ 9—10 „ „	4·2—6 „

in Wien gekostet. Der Preis von 100 kg Sumach bewegte sich Ende Juni 1900 in Hamburg zwischen 15 (für den französischen und tiroler) und 26 M. (für den sicilianischen), aber auch sein Gerbstoffgehalt schwankt bekanntlich zwischen 15 und 30 %.

<sup>1)</sup> Siehe den Vortrag von Dr. J. PÄSSLER „Rationelle Methoden zur Abkürzung des Gerbeprocesses“ (Berlin, J. A. Günther & Sohn 1897) 13.

Häufig entscheidet über den Preis auch die Grösse der Ernte und die Nachfrage; die Preise steigen dann häufig sprunghaft um 20, 40 und noch mehr Procente. Dass hierbei auch der Ankaufsort mitspricht ist wohl selbstverständlich.

Wenn wir also die nachfolgende Zusammenstellung anführen, so macht dieselbe auf allgemeine Giltigkeit keinen Anspruch und soll nur ein annäherndes Bild dieser Verhältnisse abgeben; die angeführten Preise waren Wiener Preise im September 1898:

		100 kg kosten: 1 kg Gerbstoff:	
Valonea . . . . .	mit 28 % Gerbstoff	36 K	112 h
Fichtenholzextrakt . . . . .	„ 25 „ „	27·5 „	110 „
Sumach . . . . .	„ 28 „ „	28 „	100 „
Eichenlohe . . . . .	„ 10 „ „	10 „	100 „
Kastanienextrakt . . . . .	„ 30 „ „	28 „	92 „
Divi-Divi . . . . .	„ 40 „ „	36·4 „	92 „
Eichenextrakt . . . . .	„ 27 „ „	25 „	90 „
Algarobilla . . . . .	„ 43 „ „	36 „	88 „
Knoppere . . . . .	„ 30 „ „	27 „	84 „
Mimosarinde . . . . .	„ 32 „ „	25·5 „	80 „
Myrobalanen . . . . .	„ 30 „ „	22 „	74 „
Fichtenlohe . . . . .	„ 11·6 „ „	7 „	60 „
festes Quebrachoextrakt . . . . .	„ 70 „ „	42 „	60 „
Quebrachoholz . . . . .	„ 22 „ „	10 „	46 „

Sehr instruktiv ist die Tabelle S. 231, welche uns nicht nur die Zusammensetzung einzelner Gerbmaterien und deren Anwendungsweise, sondern auch die Schnittfärbung des damit gegebenen Leders vorführt.

### e) Die älteren Gerbmethode.

Die alten Gerbmethode bestanden darin, dass man die zerkleinerten Gerbelohen entweder mit Wasser abgetränkt oder in Wasser schwimmend mit den Blößen zusammenbrachte, die den Gerbstoff nach und nach aufnahmen; das ausgelaugte Gerbmaterial wurde entfernt und durch neues ersetzt und dies so oft wiederholt, bis die Gerbung fertiggestellt und das Leder gar wurde; die Gerbung selbst führte man in Gruben aus.

Die Unterleder wurden durch *Versetzen* ausgegerbt. Unten in die Grube wird Lohe etwa 10 cm hoch eingeschüttet, hierauf eine Haut ausgebreitet und wieder mit angefeuchteter Lohe bestreut; ist die Haut be-  
loht, so wird sie festgetreten und kommt über dieselbe eine zweite Haut und zwar so, dass die Kratze der nächsten Haut auf die Vorderklauen der nächst unten befindlichen Haut zu liegen kommt; so werden die Häute weiter geschichtet, bis die Grube voll ist. Bei diesem Einlegen sind mehrere Vorsichtsmassregeln zu beachten, auf die wir nicht weiter ein-

d) Uebersichtstabelle der verschiedenen vegetabilischen Gerbmittel.

Gerbmaterien:	100 Th. Gerbmaterien enthalten:						Die Verwendung des Gerbmateriens:	Die Farbe des Lederschnittes:	
	Th. gerbende Substanzen:		Th. Zuckerstoffe:		Th. Nichtgerbstoffe:				
	Durchschnitt	Grenzzahlen	Durchschnitt	Grenzzahlen	Durchschnitt	auf 100 Th. gerbende Substanzen kommen			
Fester Quebracho-Extrakt	70.0	65-74	2.4	1.0-3.8	3-8	8	3.4	für sämtliche Ledersorten	missfärbig röthlich
Valonea-Drillo	43.5	37-50	2.4	?	?	?	5.5	für Unterleder	grünlichgrau
Algarobilla	43.0	35-52	8.2	6.2-10.5	20	46	19.1	hauptsächlich für Oberleder	hellgelb
Divi-Divi	41.5	25-51	8.4	8.0-8.8	18	43	20.2	für Oberleder	missfärbig roth
Mimosa-Rinde	32.0	21-43	0.9	0.3-1.6	5	16	2.8	für Unter- und Vacheleder	röthlich
Canagre	30.0	28-35	6.8	?	15	50	22.7	für Ober- und Zeugleder	orange
Myrobalanen	30.0	16-40	5.4	3.2-7.1	10-18	47	17.8	für Oberleder	hell
Flüssig Kastanieneextrakt	30.0	25-39	2.9	2.6-3.5	8-20	41	9.6	für Unterleder	röthlich
Knoppere	30.0	21-38	0.7	0.5-0.7	5-6	18	2.2	für Unterleder	braun
Rowe	29.0	24-36	1.1	0.7-1.5	6	21	3.8	für Unterleder	hell
Valonea	28.8	17-36	2.7	1.2-3.6	9	42	9.3	besonders für Unterleder	grünlichgrau
Eichenholzextrakt	28.0	26-31	3.1	2.5-3.9	11.5	41	11.0	für Unterleder	hellgelb
Sicilianischer Sumach	28.0	26-31	4.5	?	16	57	16.2	für sämtliche Ledersorten	bellgrünlich
Garouille	26.0	24-28	1.0	?	8	31	3.82	für Unterleder	röthlichgelb
Fichtenrindenextrakt	25.0	21-28	7.8	4.6-9.4	26	104	31.4	für Ober- und Unterleder	braun
Cayota	22.0	17-26	2.8	2.0-3.6	?	?	8.2	für Unterleder	röthlich
Quebrachoholz	22.0	15-26	0.4	0.1-0.7	?	?	1.8	für sämtliche Ledersorten	roth
Fichtenlohe	11.6	7-16	3.5	2.7-4.5	10	86	30.4	für sämtliche Ledersorten	hellröthlich
Eichenlohe	10.1	6-16	2.7	1.8-3.5	6.56	65	26.2	für sämtliche Ledersorten	hellgelbbraun

gehen wollen. Ist die Grube mit Häuten vollgeschichtet, so wird oben eine etwas stärkere Schichte Spiegellohe aufgestreut und zuletzt der Hut aufgesetzt, d. h. eine 10 cm dicke Schichte ausgebrauchter Lohe aufgelegt. Schliesslich wird die ganze Grube mit Brettern bedeckt, mit Steinen schwer beladen und mit Wasser oder Brühe abgetränkt. In einer solchen Versetzgrube bleiben die 80—120 Häute oft ein Jahr lang liegen, bis man der Meinung ist, dass die Lohe aufgezehrt ist. Nach Ablauf der Gerbezeit beginnt das Grubenziehen; die Häute werden herausgenommen und die Lohe ausgeschaufelt, bis die Grube entleert ist. Die gezogenen Häute werden dann rein abgekehrt und kommen in den zweiten Satz, welcher ähnlich wie der erste geschieht, nur dass die zu oberst gewesenen Häute jetzt nach unten kommen, dass man fehlerweise weniger Lohe aufstreut und die Häute darin noch länger belässt. Die starken Häute bekommen eventuell noch einen dritten Satz, der ähnlich vorgenommen wird, aber nur 5—6 Monate andauert; den ganz dicken Häuten pflegt man zuweilen noch einen vierten Satz zu geben.

Beim *Versenken*, welches für Oberleder benützt wird, schüttelt man die Gerbelohe in die Grube ein, und füllt dieselbe zur Hälfte mit Brühe; hierauf legt man einen Latten- oder Bretterdeckel ein, welchen man manchmal durch zwei Stricke hoch hält, und auf diesen werden die Häute eingebracht. Zwischen dieselbe streut man wieder Lohe ein, die Felle sinken nach und nach unter, und ist die Grube vollgefüllt, so legt man wieder einen Holzdeckel und frische Lohe auf. Nach einiger Zeit werden die Häute herausgenommen und kommen in einen zweiten Versenk, sodann in einen dritten u. s. w., bis sie genügend ausgegerbt sind.

Der Hauptnachtheil dieser älteren Verfahren war die übergrosse Dauer des Gerbprocesses, welche bei weichen Ledern viele Monate, bei festen Ledern sogar zwei, drei Jahre erforderte; ausserdem war eine Kontrolle des Gerbprocesses unmöglich und die Gerbmaterialien wurden nicht genügend ausgenützt, sodass häufig sehr viel Gerbstoff verloren ging.

### f) Die modernen Gerbverfahren.

Die grossen Veränderungen, welche in den Gerbverfahren von den Zeiten unserer Voreltern Platz gegriffen haben, waren in erster Reihe nur mechanische, indem viel Arbeit, die früher mit der Hand ausgeführt wurde, jetzt von der Dampfkraft besorgt wird. Nachdem dann der Weltverkehr den Import ausländischer Gerbmaterialien ermöglichte, wurden auch diese ausgenutzt, die nicht nur billiger waren, sondern auch bedeutend mehr Gerbstoff als unsere Gerberlohen enthielten. Hiezu kam, dass durch Anwendung stärkerer Brühen und noch mehr durch systematische Ab-



wechslung und Erneuerung derselben ermöglicht wurde, das Leder viel schneller herzustellen. Noch mehr ist dies der Fall durch Herstellung von starken Gerbstoffextrakten gewesen, welche erst die verschiedenen modernen Schnellgerbverfahren ermöglicht haben. Die besten heutigen Leder sind nicht nur billiger, sondern thatsächlich auch besser als die älteren, obwohl auch zugestanden werden muss, dass man jetzt eine äusserlich schön ausgeputzte Schundwaare bekommen kann, wie sie unsere Vorfahren herzustellen nicht verstanden. Dabei wird jetzt auch eine verständnissvolle Arbeit und rationelle Ausnützung sämmtlicher Hilfsmittel angestrebt, wozu unsere heutigen Gerber durch die kolossale Konkurrenz angetrieben werden; es wird jetzt schneller und auch billiger gearbeitet, ohne dass die Qualität des Leders leidet.

Beides wird in erster Reihe — die Maschinenarbeit unberücksichtigt — durch ausschliessliche Anwendung von starken Gerbebrühen und durch Bewegen derselben entweder mit oder ohne die Häute erreicht.

Bei den modernen Gerbverfahren werden viel stärkere Brühen als früher angewendet, wodurch den Häuten beständig eine genügende Gerbstoffmenge zu Gebote steht. Diese starken Brühen werden entweder aus Gerbextrakten oder direkt aus Gerbmaterialien hergestellt, weil aus manchen Gerbmaterialien, besonders aus der Eichenlohe, überhaupt keine Extrakte fabrikmässig hergestellt werden, und der Gerbstoff häufig auch viel billiger zu stehen kommt. Die Herstellung solcher starken Brühen, ohne das Gerbmaterial zu verschwenden, ist gerade ein Fach der Gerberkunst. Der Erfolg dieser Operation hängt zum grossen Theil von der entsprechenden Zerkleinerung des Materials ab. Die Gerbstoffe werden in Zellen gebildet, durch dessen Membranen der Gerbstoff nur schwierig diffundirt (S. 177), und es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Zellen soviel als nur möglich durch Mahlen oder Zermahlen zu öffnen. Wird aber mit grossen Mengen gearbeitet, so findet man, dass das zu fein verkleinerte Material, wenn es befeuchtet wird, sich zusammenballt und eine derart feste Masse giebt, dass die Flüssigkeit nicht durchsieht; das Material muss also auch so gross sein, dass dies nicht geschieht. Der beste Weg, wie diesen beiden Umständen gerecht zu werden, richtet sich nach den Eigenschaften des betreffenden Materials. Bei den Holzgerbmitteln genügen die gegen die Faser geschnittenen Holzspäne, der sog. Hirnschnitt, wobei die Safröhren in kurze Abschnitte zertheilt sind. Die Rinden werden am besten so viel als möglich zerkleinert, ohne dass viel feines Mehl entsteht. Manche Früchte, wie Myrobalanen und Valonea, werden am besten nur zerquetscht, ohne sie zu vermahlen.

Die Gerbebrühe wird am bequemsten in grossen Kufen oder Langfässern hergestellt, die mit einem „falschen“ Boden aus Latten oder durchbohrten Brettern versehen sind, welcher das Abziehen der klaren Brühe

ermöglicht. In guten Werkstätten pflegt man eine „Batterie“ von 6 bis 10 Gefässen in der Weise aufzustellen, dass die Flüssigkeit vom Boden der am meisten ausgelaugten und fast erschöpften Kufe von selbst zu der nächst stärkeren überfließt; dabei drückt sie die in der zweiten Kufe vorhandene Brühe durch den falschen Boden heraus und in einem Rohre oben auf die Oberfläche der nächst starken Kufe hinüber, und so weiter. Durch diese Vorrichtung wird das Pumpen auf das kleinste Maass beschränkt und ermöglicht das systematische Auslaugen des Gerbmaterials; dies ist aus dem Grunde sehr wichtig, weil der Gerbstoff aus dem Gerbmateriale nur in eine schwächere Lösung übergehen darf (aus einer stärkeren Brühe würde das Gerbmaterial selber den Gerbstoff entnehmen), und ein andauerndes Auslaugen ohne das Abwechseln der Brühe des Gerbmaterials nicht ausreichend erschöpft wird<sup>1)</sup>. Zuletzt werden die Brühen durch Einleitung von Dampf angewärmt, wodurch der Gerbstoff schneller und vollständiger weggeht.

### g) Süsse und saure Gerbebrühen.

Werden die Gerbmaterialien mit Wasser ausgelaugt, so erhält man die sog. süssen Brühen, weil darin die Zuckerstoffe einfach aufgelöst und in keiner Weise verändert sind. Wenn man aber diese süssen Gerbebrühen eine Zeit lang an der Luft belässt, so werden darin verschiedene Zersetzungen eingeleitet, durch welche die Zuckerstoffe in organische Säuren übergehen; dadurch werden die Brühen zu schwachen Säurelösungen, den sog. Sauerbrühen oder Treibfarben. Werden nun verschiedene Stücke einer und derselben Blösse in die süsse und in die saure Brühe eingelegt, so sieht man bald die ganz verschiedenen Wirkungen; während in der Sauerbrühe die Blösse anschwillt, zieht sie sich in der sauren Brühe stark zusammen, wobei sie in beiderlei Brühen den sämtlichen Gerbstoff rasch auszieht.

Die ausgenützten Gerbebrühen enthalten daher nur sehr geringe Gerbstoffmengen, dagegen nicht unbedeutende Säuremengen; der Gerber verdünnt sie zweckmässig mit Wasser, setzt ihnen Gerbmaterial zu und bereitet sich daraus die nöthigen Treibfarben, welche zum Anschwellen der Blössen, und eventuell auch zu deren Entkälken dienen. Mit Gerbstoff allein, also mit süsser Brühe, kann das Leder überhaupt nicht ausgerbt werden, wenn es vorher mit irgend einem Mittel nicht geschwellt wurde. Wenn wir irgend eine reine Blösse in reiner Tanninlösung oder in einer sterilisirten Gerbebrühe, in welcher dadurch das Sauerwerden gänzlich unterdrückt wird, ausgerben, so resultirt kein Leder, sondern eine

<sup>1)</sup> H. R. PROCTER in seinen „Cantor lectures“, 33.

blechige, pappendeckelartige Substanz, welcher der Ledercharakter völlig abgeht. Um ein Leder zu erhalten, muss die Blösse anschwellen, denn ohne Schwellung erfolgt auch keine Gerbung. Diese Schwellung wird entweder künstlich durch organische oder auch Mineralsäuren (Milchsäure, Schwefelsäure) ausgeführt, oder sie erfolgt unwillkürlich in den Sauerbrühen.

Die Säuren, und zwar die Essigsäure und Milchsäure, welche in den Gerbebrühen aus den Zuckerstoffen durch Einwirkung von Mikroorganismen entstehen, haben also eine wichtige Aufgabe. Diese Verhältnisse wissenschaftlich und genau erklärt zu haben, ist das grosse Verdienst des leider zu früh verstorbenen wiener Professors FRIEDRICH ANDREASCH. Wir entnehmen den „Schlussfolgerungen“ seiner ausführlichen Arbeit<sup>1)</sup> Nachfolgendes:

In den Gerbebrühen kommen verschiedene Hefen und Spaltpilze, und zwar sowohl Fäulniss- als auch Gährungs-Bakterien vor. Die Fäulnissbakterien, welche in die Brühen mit dem Häutematerial selbst, dann nach der Schwitze und aus den Kothbeizen gelangen, akkomodiren ihre Lebensweise auf die saure Reaktion und an die Gegenwart von Gerbstoff, lösen noch weitere, obwohl nur geringe Mengen von Hautsubstanz auf und bereiten so das nöthige Nährsubstrat für die übrigen Mikroorganismen. Es kann dadurch die Hautmasse bei längerem Verweilen in solchen Brühen (wie z. B. in den Fichtenfarben unserer Oberleder- und Terzengerbereien) eine nicht unwesentliche Verminderung erfahren.

Durch Einwirkung von Hefen wird aus den Zuckerstoffen Alkohol gebildet, welcher durch Einwirkung von Essigbakterien in Essigsäure und Kohlendioxyd gespalten wird; in Gerbebrühen entsteht Essigsäure nie direkt aus den Kohlenhydraten. Die Milchsäure dagegen wird aus den Zuckerstoffen durch Bakterien und aus dem Zucker auch durch Hefen gebildet. Diese normale Milchsäuregärung tritt besonders bei stickstoffreicherem Gerbmateriale und bei Sauerlohe aus den Gruben auf, welche von den Häuten mit stickstoffhaltiger Substanz versorgt wurden. Diese Milchsäure bildet einen Theil der geschätzten Sauerbrühe für die Treibfarben.

Es giebt noch eine andere und zwar schädliche Milchsäuregärung, welche in lange benützter und an peptonisirter Hautsubstanz reicher Gerbbrühe vielleicht durch andere Milchsäurebakterien stattfindet; dabei tritt auch Buttersäuregärung auf, welche theilweise als Fortsetzung der Milchsäuregärung (aus milchsaurem Kalk) angesehen werden kann. In gesunden Sauerbrühen kommt aber die Buttersäure höchstens in Spuren vor.

---

<sup>1)</sup> Seine diesbezügliche Arbeit ist im „Gerber“, 1896 und 1897 erschienen.

Bekanntlich säuern alkoholhaltige Getränke, welche durch alkoholische Gährung aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten durch Hefen entstehen, sehr leicht, wobei sich der Alkohol in Essigsäure und Kohlendioxyd spaltet. CHR. HANSEN <sup>1)</sup>

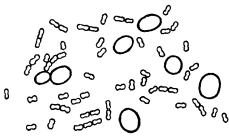


Fig. 47.

Milchsäurebakterien  
nach PASTEUR.

Um die Grösse der Bakterien zu veranschaulichen sind einige Hefezellen mit in der Figur eingezeichnet.

hat die Erreger der Essigsäuregährung genau studiert und drei verschiedene Bakterien unterschieden. Alle drei Essigsäurebakterien besitzen einen besonders durch die Wärme beeinflussten Formenkreis. Bei Temperaturen unter dem Optimum von 34° werden schöne Kurzstäbchenketten gebildet, deren kurze Glieder bei höheren Temperaturen zu langen, ungliederten Fäden anwachsen. Diese zerfallen wieder bei niedrigerer Temperatur in neue Kurzstäbchen, theils zu charakteristischen Ausbuchtungen (Fig. 13 auf der Seite 83). An der Oberfläche alkoholischer Flüssigkeiten sammeln sich die Essigbakterien als schleimige Masse an und bilden so die Essigmutter, welche den Luftsauerstoff auf den Alkohol überträgt und ihn so oxydirt.

Dieselbe zuckerhaltige Flüssigkeit, welche durch Einwirkung der Hefepilze der Alkoholgährung fähig ist, geht unter dem Einfluss verschiedener Milchsäurebakterien (Fig. 47) in Milchsäure über. Die Thätigkeit dieser Spaltpilze ist jedem von der Säuerung der Milch her bekannt, bei welcher sich der Milchzucker in Milchsäure spaltet.

Weniger erwünscht ist die Wirkung der Buttersäurespaltpilze, welche die Zuckerarten unter Freiwerden von Kohlensäure und Wasser in die flüchtige überriechende Buttersäure umbilden und so unter anderem auch die Butter ranzig machen, wenn die der Butter anhaftenden Milchtheilchen nicht genügend entfernt werden. Diese Buttersäurebakterien zeichnen sich dadurch aus, dass sie ohne Luft leben können; es sind Anaërobier, wie wir jetzt mehrere solche Spaltpilzarten kennen. Es giebt eine Reihe von verschiedenen Buttersäurebakterien, von denen eine aus altem Käse rein gezüchtete Art (*Clostridium foetidum*) neben Buttersäure auch stark stinkende Gase entbindet <sup>2)</sup>.

Diese Resultate können praktisch auch in der Weise verwerthet werden, dass man den süßen Sauerbrühen entweder direkt Essigsäure und Milchsäure, oder auch Traubenzucker und Hefe behufs rascher Alkoholbildung oder zuletzt Alkohol zusetzt, welcher rasch zu Essigsäure umgewandelt wird.

Die Gerbebrühen werden mit den Gährungserregern inficirt:

1. Durch die vergohrenen Brühen beim Vermengen derselben mit frischem Material und durch das Ueberziehen der Häute aus alten Brühen in frische.

2. Durch Keime, welche aus der Luft und dem Betriebswasser in die Brühen gelangen und manchmal abnormale Gährungen (z. B. Schleimgährung) veranlassen.

<sup>1)</sup> „Recherches sur les bactéries acétifiantes“ in „Travaux de Carlsberg“ III. 183. Auch in einer deutschen Uebersetzung „Untersuchungen aus der Praxis der Gährungsindustrie“ erschienen.

<sup>2)</sup> Dr. LAFAR „Mykologie“, 164 u. f.

3. Durch die am frischen Gerbmateriale lebenden Keime, zumeist Sprosspilze, die aber in der Regel nicht direkt die sauren Gährungen hervorrufen.

Die in den Gerbebrühen enthaltenen Gerbstoffe werden bei der Säuregährung nicht angegriffen und erfahren durch die Gährungsprocesse keine Veränderung, sie werden nur durch Schimmelpilze zersetzt. Dagegen werden die schwerlöslichen Gerbstoffe oder Phlobaphene bei dieser Säuregährung, wie durch Säuren überhaupt, ausgefällt.

Die Hefen zersetzen bloss die verschiedenen Zuckerarten, und kommen demnach für die Bildung von Alkohol und die davon abhängige Essigsäuregährung nur diese in Betracht. Die Spaltpilze zerlegen aber neben den Zuckerarten auch andere in den Brühen enthaltene Kohlehydrate. Es ist demnach der Zuckergehalt eines Gerbmaterials allein für die Säurebildung nicht massgebend.

Die Mikroorganismen bedürfen zu ihrer Vegetation neben der Kohlenstoffnahrung auch Stickstoffnahrung, was namentlich von den Milchsäurebakterien gilt. Diese Stickstoffnahrung wird theils dem Gerbmateriale theils der gelösten Hautsubstanz entnommen. Grössere Milchsäuremengen entstehen demnach nur in solchen Brühen, welche reicher an Stickstoffverbindungen sind oder bereits gelöste Hautbestandtheile enthalten (gebrauchte Brühen). Im letzteren Falle ist die Säurebildung bei Anwesenheit genügender Mengen Kohlehydrate proportional der zur Wirkung gelangenden Stickstoffsubstanz.

Im allgemeinen ist die Menge der in den Gerbebrühen entstehenden Säuren abhängig von den Mengen der Kohlehydrate und den Mengen der Stickstoff liefernden Substanzen. Von letzteren wirken nicht nur die gelösten Stickstoffverbindungen, sondern auch die Haut selbst direkt ein.

Höhere Gerbstoffgehalte der Gerbebrühen verzögern zwar die Thätigkeit der Mikroorganismen, so der Spaltpilze, ohne sie jedoch ganz einzustellen. Hefepilze sind von der Gegenwart von Gerbstoff in höherem Grade unabhängig, und aus diesem Grunde kommen häufig selbst in Gerbextrakten Hefegährungen vor.

Um sich eine Vorstellung der in den Treibbrühen vorkommenden Säuremengen zu machen, führen wir nachfolgend einige von ANDREASCH veröffentlichten Analysen vor:

Treibbrühe	Essig- säure	Milch- säure	Kohlen- säure	Alkohol	Bakteriologischer Befund
	in g pro 100 ccm Brühe				
Rheinländische Eichen-Sauer- brühe:					
I. Sauerbrühe des dritten Satzes 5 Monate alt . . .	0·63	Spuren	quali- tativ nachge- wiesen	im De- stillat nach- weisbar	Hefen, Essigbakterium (HANSEN), Mykoderma vini, zwei Milch koagulirende Keime, Schimmel, Sarcina, Micrococcus plumosus
II. Sauerbrühe 9 Mo- nate alt . . . . .	0·79	0·41	Spuren	Spuren	Alkoholhefen, Essigbakterium (hinter den anderen Arten zu- rücktretend), Milchsäurebakte- rien und Hefen in grosser Menge, Mykoderma dichte Hautdecke bildend.
Eichen- und Fich- tenlohe-Sauer- brühen:					
I. Brühe . . . . .	0·333	Spuren	0·021		Alkoholhefen, Essigbakterien, einzelne Milchsäurebakterien- keime, Mykoderma, Sarcina und Micrococcus versicolor.
II. Brühe . . . . .	0·242	Spuren	0·140		Bacterium aceti abnehmend; Milchsäurekeime vermehrt; Mykoderma vorwiegend; Alko- holhefen und Luftkeime völlig zurückgedrängt.
III. Brühe . . . . .	0·397	0·093	Spuren	deutlich	Alkoholhefen und Milchsäurebakte- rien in Zunahme; Essigbakte- rium überwiegend; Mykoder- ma einzeln, Schimmel, rother Coccus (MASCHER), Micrococcus flavus liquefaciens (FLÜGGE).
Fichten-Sauer- brühe von zwei Jahre eingetre- tenem Material	0·50	0·51	0·40	nach- weisbar	Alkoholhefen und Mykoderma in grosser Menge; einzelne Keime von Essig- und Milchsäurebakte- rien; Sarcina, Schimmel.
Dieselbe Brühe nach fünfmonatlichem Stehen in Flaschen	0·47	0·59	Spuren	Gerb- stoff 1·31 g. Nicht- gerb- stoffe 3·41 g	Mykoderma in geringer Menge; Milchsäurebakterien in Zunah- me; Essigbakterien nicht nach- zuweisen; Sarcina stark ver- mehrt.

Fichtenlohbrühen eines Sohlleder- ganges (hergestellt nach dem alten Verfahren)	Essig- säure	Milch- säure	Gerb- stoff	Nicht- gerb- stoffe	Bakteriologischer Befund
	in g pro 100 cem Brühe				
I. stärkste Brühe	0.41	0.54	0.86	2.68	Die Brühen zeigen in Bezug auf die wesentlichen Gährungserreger nichts Charakteristisches, sind aber mit Fäulnisbakterien stark verunreinigt, was von dem langen Gebrauch und der Anhäufung stickstoffhaltiger Nährsubstanz herrührt.
II. . . . .	0.43	0.65	0.74	2.58	
III. . . . .	0.43	0.70	0.70	2.40	
IV. . . . .	0.51	0.75	0.54	2.13	

Wir wissen bereits, dass das Hautgewebe durch sämtliche Säuren, ebenso wie durch Alkalien und auch einige Salze (z. B. durch die Sulfoeyanide, auch Rhodanide genannt) geschwellt wird. Diese Schwellung rufen sämtliche Säuren, obwohl in recht verschiedenem Maasse, hervor. Nun war man aber früher der Meinung, dass hierzu bloss die durch Säuren von Gerbmaterialien entstandene Säure verwendbar ist, welche man auch „Gerbsäure“ nannte. Aber eine solche Säure existirt überhaupt nicht, sondern wir finden in den Treibfarben ein Säuregemisch von sehr verschiedener Zusammensetzung vor, in welchem die Menge der verschiedenen Säuren recht schwankt. Die Natur der Säuren selbst und deren Menge hängt von der Qualität und der Menge des Gerbmaterials ab. Die aus der Eichenlohe resultirende Säurebrühe enthält die meiste Menge Essigsäure; das Verhältniss dieser Säure zur Milchsäure ist aber höchst verschieden. In den aus der Fichtenlohe hergestellten Säurebrühen scheint dagegen die Milchsäure gegen die Essigsäure zu überwiegen, und jene nimmt auch mit dem Alter der Säurebrühen bedeutend zu.

Ein richtiger Farbengang zeigte die nachfolgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Gerbende Stoffe . . . . .	0.142	0.230	0.344	0.364	0.436	0.476	‰
Nichtgerbstoffe . . . . .	1.376	1.672	1.540	1.464	1.532	1.156	„
Gesamtmasse . . . . .	0.380	0.404	0.368	0.328	0.324	0.284	„
Gesamttrückstand . . . . .	1.898	2.306	2.252	2.156	2.292	1.916	„
Säuregehalt (auf Essigsäure berechnet) . . . . .	0.397	0.616	0.693	0.709	0.714	0.663	„
Barkometer-Grade . . . . .	8.0	10.0	10.1	9.0	10.1	8.4	„
Baumé-Grade . . . . .	1.17	1.45	1.47	1.31	1.47	1.23	„

Der Gehalt an organischen Säuren und gerbenden Stoffen nimmt dabei allmählig und fast regelmässig zu, nur in der letzten Farbe ist der Säuregehalt ein wenig gesunken, was aber nicht mehr schadet, weil die Blössen in den vorherigen bereits genügend angeschwollen sind.

Zur **Bestimmung der freien Säuren** in den Gerbebrühen hat zuerst H. R. PROCTER eine Methode ausgearbeitet<sup>1)</sup>, welche aber ziemlich grosse Unterschiede ergab. Aus diesem Grunde haben KOHNSTEIN und SIMAND eine andere, völlig exakte Methode empfohlen<sup>2)</sup>, die aber wegen ihrer längeren Dauer und minutiösen Ausführung in die Gerberpraxis wenig Eingang gefunden hat.

Dr. KOCH arbeitete eine andere Methode aus<sup>3)</sup>, die Dr. FÄSSLER der bekannten Bestimmung der flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren in Bier und Wein<sup>4)</sup> anbequem hatte, nach welcher die Gesamtsäuren und die flüchtigen Säuren vermittelst Titration mit Alkalilösung bestimmt werden, wobei man den Neutralisationspunkt durch Betüpfeln eines empfindlichen Lackmuspapiers erkennt<sup>5)</sup>.

In der Wiener k. k. Versuchsanstalt für Lederindustrie wurde nun die nachfolgende Methode<sup>6)</sup> ausgearbeitet, welche vollständig entsprechen dürfte: 100 ccm der betreffenden Brühe werden mit einem grösseren Ueberschusse von Natronlauge von bekanntem Gehalte versetzt. Ein Theil derselben sättigt die vorhandenen freien Säuren ab, der andere Theil wird aus dem nachher zuzusetzenden Ammoniumsulfat Ammoniak frei machen. Zur Bestimmung desselben destillirt man die ammoniakalische Lösung in Verbindung mit einem gewöhnlichen Kühler ab und leitet das Destillat in eine gemessene Menge Salzsäure, die der im Ueberschusse zugesetzten Menge Aetznatron aequivalent ist. Titirt man dann die theilweise gesättigte Salzsäure mit derselben Natronlauge, mit welcher auch die Gerbebrühe versetzt wurde, so wird man zur vollständigen Sättigung ebensoviel Natronlauge verbrauchen, als zur Sättigung der ursprünglich vorhandenen freien Säuren nothwendig sind. Die nöthige Apparatur und die ganze Ausführung sind recht einfach und schnell auszuführen.

### h) Die richtige Nachfolge verschiedener Gerbmittel.

Aus dem soeben Angeführten ist wohl ersichtlich, dass die in den Gerbmaterien enthaltenen Zuckerstoffe bei Bewerthung derselben und im Betriebe selbst nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Das Verhältniss zwischen dem Gehalte an Gerbstoff und Zuckerstoffen ist aber in den verschiedenen Gerbmaterien recht schwankend und wir können zuckerreiche und zuckerarme Gerbmaterien unterscheiden. Dabei benöthigen auch die mannigfaltigen Ledersorten verschiedene Säuremengen, je nachdem sie mehr oder weniger geschwellt werden müssen: man kann im ganzen sagen, dass die festen und harten Ledersorten, also die sog. Unterleder (Soblleder, Riemenleder, Blankleder) mehr Säure und daher

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der chem. Gesellschaft zu New Castle-on-Tyne vom 27. März 1879.

<sup>2)</sup> DINGLER'S „Polyt. Journal“ 1885, **256**, 38 u. f. und „Der Gerber“ 1885, **11**, **256**, 98.

<sup>3)</sup> DINGLER'S „Polyt. Journal“ 1887, **264**, 395 u. f., **267**, 459 u. f.

<sup>4)</sup> Siehe z. B. Dr. J. KOENIG „Die menschl. Nahrungsmittel“ (Berlin, Springer, 1893) 938, Dr. M. MANSFELD „Die Untersuchung d. Nahrungsmittel“ (Wien, Deuticke, 1897) 48 u. a. m.

<sup>5)</sup> „Deutsche Gerber-Zeitung“ 1900, Nr. **45** u. f.

<sup>6)</sup> „Der Gerber“ 1900, **627**, 269.



auch zuckerreiche Gerbmaterien erfordern; bei den weichen und biegsamen Ledersorten, bei den sog. Oberledern, kommt man mit weniger Säure, also auch mit zuckerärmeren Gerbmaterien aus, und besonders sollen die ersten Lohfarben nur wenig Säure enthalten. Die meiste Säure erfordern die geschwitzten und mit Schwefelnatrium enthaarten Sohlleder, welche stark anschwellen müssen.

Die an Zuckerstoffen reichsten Gerbmaterien sind Fichtenlohe und die daraus hergestellten Extrakte, sodann die Eichenlohe, wesentlich weniger enthalten Divi-Divi, Myrobalanen und Algarobilla und sehr geringe Mengen Valonea, Mimosenrinde, Eichen- und Kastanienholz-Extrakt, die geringsten Quebrachoholz und die daraus hergestellten Extrakte. In Bezug auf die Verwendung einzelner Gerbmaterien können wir vorläufig die allgemeine Regel aufstellen, dass die „gerbstoffarmen und zuckerreichen Gerbmaterien mehr in den ersten Stadien des Gerbeprocesses, die gerbstoffreichen und zuckerarmen Materialien dagegen in den letzten Stadien zu verwenden sind.“

Wenn wir aber dennoch bei der Sohlengerbung, um gerbstoffreiche Brühen zu erhalten, einen Theil der Eichenlohe durch Valonea oder Mimosarinde ersetzen, so begehen wir gegen die soeben angeführte Regel einen Fehler, weil wir gleich zu Anfang zuckerärmeres Gerbmaterien verwenden. Wir können aber diesem Fehler ausweichen, wenn wir einen weiteren Antheil der Eichenlohe durch die zuckerreiche Fichtenrinde ersetzen, wodurch die durch Anwendung von Valonea und Mimosarinde bedingte geringere Säurebildung erfolgreich ausgeglichen wird<sup>1)</sup>.

Die soeben angeführte Regel bezüglich des Zuckergehaltes der Gerbmaterien steht aber bei der Eichenlohe in einem gewissen Gegensatz zu dem, was früher (S. 229) über die Qualitätsgerbstoffe gesagt wurde. Die Eichenlohe sollte als gerbstoffarmes und zuckerreiches Gerbmaterien zu Anfang und als Qualitätsgerbmaterien nur gegen Ende des Gerbeprocesses angewendet werden; das wirklich Richtige ist nun, im Anfang keine oder nur wenig Eichenlohe, dafür aber die zuckerreiche Fichtenlohe zu verwenden, und erst gegen Schluss mit Eichenlohe und gleichzeitigem Zusatz von gerbstoffreichen Qualitäts-Gerbmaterialien, wie z. B. mit Valonea oder Algarobilla, auszugerben.

### i) Herstellung von Unterledern.

Für Unterleder werden die Häute gewöhnlich durch Kalkäschern, aber auch durch Schwitzen oder mit concentrirter Schwefelnatriumlösung zum Enthaaren vorbereitet. Danach richten sich auch die Gerbeverfahren.

<sup>1)</sup> Dr. PÄSSLER'S „Rationelle Methoden“, 11 u. f.

Gekälkte Häute werden gewöhnlich bloss ausgestrichen und nicht gebeizt, sondern einfach in voller Aescherschwulst in Sauerbrühen eingelassen. In diesem Falle müssen diese Brühen ziemlich bedeutende Säuremengen enthalten, damit der in den Blössen vorhandene Kalk neutralisirt und beseitigt wird. Geschieht dies nicht, so bildet der Kalk mit dem Gerbstoffe eine unlösliche Verbindung, die leicht oxydirt; dadurch dunkelt aber die Farbe des Leders beim Austrocknen bedenklich nach und macht häufig auch die Narbenschichte brüchig. Ausserdem kann in solchem Falle auch keine Aescherschwulst eintreten.

Aber auch bei geschwitzten und mit Schwefelnatrium enthaarten Häuten müssen die Treibrühen genügend sauer sein, damit die Hautfasern ausreichend anschwellen können. Dies war aber bei den älteren Verfahren häufig der Fall nicht. Bei dem rheinischen Systeme z. B. kommen die geschwitzten, gepeelten und rein gemachten Häute zunächst in einen Schwellfarbengang, dessen Hauptzweck ist, die Blössen in einen prallen, geschwollenen Zustand zu überführen; zuletzt giebt man eine sog. Stichfarbe, auch Verstich genannt, welche darin besteht, dass man in die stärkste Farbe des Farbenganges zugleich auch noch Eichenlohe giebt, damit die Blössen auch angegerbt werden. Hierauf kommen sie direkt in drei nach einander folgende Sätze, wobei man in einigen Gerbereien noch zwischen die Stichfarbe und den ersten Satz einen Versenk einfügt.

Diese Methode entspricht also einer regelrechten Gerbung nicht, und die Folgen davon sind das geringe Lederrendement, die schlechte Ausnützung der Eichenlohe und die lange Gerbedauer. Um diesen Nachtheilen vorzubeugen, müsste man die Fichtenlohe als Gerbmaterial heranziehen, wodurch säurereichere Brühen resultiren würden; die Versatzlohe, welche nach dem Ziehen des Satzes in die Sauergruben eingetreten wird, wäre daher mit 5—10% frischer Fichtenlohe zu vermischen, wodurch man recht kräftige Sauerbrühen erhält. Die Anzahl der Farben könnte 6—8 betragen, worin die Blössen je 1—2 Tage verbleiben können; die regelmässige Steigerung des Gerbstoffgehaltes stellt sich bei richtigem Betriebe von selbst ein. Aus der stärksten Farbe kommen die Blössen in eine Stichfarbe und zwar wieder mit Fichtenlohe, sodann in ein oder zwei Versenke, von denen der erste etwa zwei, der zweite drei Wochen stehen bleibt. Als Gerbmaterial zu diesen Versenken verwendet man wieder vorzugsweise die Fichtenlohe und nur wenig Eichenlohe, welche man auch ganz weglassen kann; dem zweiten Versenke wird eine grössere Gerbmaterialmenge zugesetzt, als Versenkbrühe dient ebenfalls kräftige Sauerbrühe. Dann kommen die drei alten Sätze, welche aber eine ansteigende Gerbmaterialmenge erhalten; dabei lässt man die Fichtenlohemengen von Satz zu Satz abnehmen und die Eichenlohe und Mimosa-

rinde zunehmen. Der letzte Satz bekommt nur Eichenlohe mit Valonea, eventuell auch noch eine geringe Menge Mimosarinde<sup>1)</sup>.

Die Schwellsäuren unserer Treibfarben bestehen hauptsächlich aus Essig- und Milchsäure und zwar in sehr schwankenden Mengen. Es ist auch auf einem bestimmten Verhältnisse beiderlei Säuren nichts gelegen, und weil wir sie jetzt auf eine andere Art billiger und bequemer herzustellen verstehen, so sind wir auch im Stande, das Sohlleder in anderer weniger umständlichen und mehr richtigen Weise zu schwellen.

Bei dem Pfundleder z. B., wo die vorbereitenden Arbeiten ähnlich wie bei eichengarem Sohlleder ausgeführt werden, schwillt man die Blössen künstlich an, weil die dabei verwendeten Gerbmateriale, Knoppere und Valonea, keine richtige Sauerbrühe geben können. Man bereitet daher gewöhnlich eine Schwellbeize aus Gerstenschrott, welche separirt gegeben wird und ziemlich viel Milchsäure enthält. Die starke Schwellung ist hier aus dem Grunde nöthig, weil in den nachfolgenden Gangfarben relativ wenig Säure vorhanden ist, welche eine mässige Schwellung nicht einmal erhalten, geschweige denn nach und nach steigern könnten.

Italienisches Sohlleder wird mit Eichenlohe und Valonea ausgegerbt, die ebenfalls nur schwache Säurebrühen geben; hier hilft man sich mit einem Zusatze von verdünntem Alkohol (welcher aber nicht mit Fuselölen denaturirt sein darf) aus, welcher sich durch Vergähren schnell in Essigsäure spaltet; so wird ein geeigneter Säuregang hergestellt, und in 8—9 Monaten ist das schöne und schwere Leder fertig gestellt.

Jetzt können wir auch die Milchsäure im Handel bekommen und hat sich deren Verwendung zum Schwellen bereits ziemlich verbreitet.

Aber beim Schwellen ist man nicht allein auf die organischen Säuren angewiesen, sondern man kann hierzu auch anorganische Säuren verwenden, z. B. die Schwefelsäure, welche dazu auch thatsächlich in Amerika, in Deutschland zur Herstellung des sog. norddeutschen Sohlleders, und neuerdings auch in Italien benützt wird. Selbstverständlich muss dazu die Säure sehr stark verdünnt werden, denn unsere Treibfarben enthalten ja auch nicht mehr als 0·5—0·8<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Säure, und die Schwefelsäure, als eine sehr starke Säure, darf in grösserer Konzentration nicht verwendet werden. Diese Säure wird nicht direkt den Brühen zugesetzt, weil sie darin die Gerbstoffe niederschlagen und ausserdem ein dunkles und brüchiges Leder zur Folge haben würde. Um diesen Schwierigkeiten vorzubeugen, lässt man die geschwitzten und enthaarten Blössen zunächst in 14—16<sup>o</sup> Barkom. starke Gerbbrühen ein, worin sie mittels Haspel oder anderer Bewegungsvorrichtungen durch 2—3 Stunden bewegt und in diesen süssen Brühen an den Aussenflächen angegerbt werden; darauf hängt man sie in das mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Wasser ein, worin sie anschwellen.

1) Dr. PÄSSLER in „Rationellen Methoden“, 16 u. f.

Die gelinde Angerbung schützt die helle Färbung der Narbe, indem die Säure auf die bereits ausgegerbten Schichten nicht mehr einwirken kann; dass die inneren Schichten durch Einwirkung der Säure dunkel gefärbt werden, kommt dem Leder nur zu gute. Die eigentliche Gerbung wird sodann in nach und nach stärkeren Brühen ausgeführt.

### j) Herstellung von Oberledern.

Bei der Erzeugung von weichen *Oberledern* müssen die Blößen durch Beizen, und zwar entweder durch Kleienbeize oder Kothbeize völlig entkälkt werden, wodurch auch die Aescherschwulst weggeht und die Haut an Fläche gewinnt, was sie an Dicke verloren hatte. In diesem Zustande werden die Aussenflächen angegerbt und durch die ersten schwachen Gerbebrühen befestigt. Bei der fortschreitenden Gerbung wird die Haut durch die in den Farben in geringer Menge vorhandenen Säuren nur mässig angeschwellt, dagegen zieht sich ihre faserige Struktur durch die adstringierende Wirkung der Gerbstoffe zusammen; dadurch wird die Lederfläche wieder verringert, und die äussere Narbenschichte zieht sich in feine Runzeln, den sog. „Korn“ (auch „Narbe“ genannt) zusammen. Diese Wirkung ist — bis zu einem gewissen Grade — desto grösser, je stärker die Flüssigkeiten sind, mit welchen die Häute zuerst behandelt und in je mehr ausgedehntem und weicherem Zustande sie in die Brühen eingebracht wurden; auch durch Bewegung der Blößen in der Gerbebrühe kann diese Wirkung unterstützt werden. Ist die Gerbebrühe zu stark, oder wurde das Anfärben nachlässig ausgeführt, so wird die Runzelung grob und unregelmässig, wodurch die von dem Gerber befürchtete wilde oder grobe Narbe entsteht. Solche Fehler können auch bei einem ungebeizten Leder, z. B. bei Sohlleder, entstehen, wenn zu starke Brühen angewandt oder die Häute nachlässig angefärbt wurden. Wird ein schönes Narbenkorn, z. B. bei den Maroquins oder Levants, gewünscht, so führt man die Angerbung am besten in Haspelgeschirren aus; wenn man dagegen eine glatte Narbe erzielen will, z. B. bei den färbigen Kalbfellen, so wendet man am besten ähnlich wie bei dem Sohlleder, Hängefarben an. Die weitere Ausgerbung ist derjenigen des Sohlleders ähnlich, nur dass schwächere Gerbebrühen und andere Gerbmaterialien verwendet werden; dabei ist die Gerbedauer wegen des dünneren Hautmaterials wesentlich kürzer, auch wird das gemahlene Einstreumaterial entweder gar nicht oder nur in geringer Menge verwendet<sup>1)</sup>.

1) H. R. PROCTER in seinen „Cantor Lectures“, 34.

### **k) Die Prozesse, welche sich beim Ausgerben mit vegetabilischen Gerbmitteln abspielen.**

Bei der Ausgerbung mit vegetabilischen Gerbmaterialien laufen zwei Prozesse nebeneinander, die zwei entgegengesetzte Wirkungen hervorbringen. Die in den Treibfarben enthaltenen Säuren üben eine kräftig schwellende Wirkung aus, wobei sich in dem Hautgewebe durch molekulare Imbibition viel Wasser einlagert und zwar so lange, bis das Gleichgewicht zwischen der osmotischen Druckwirkung der die Quellung verursachenden Säure und der Oberflächenanziehung des Hautgewebes wieder hergestellt wird. Die Gerbstoffe verhalten sich umgekehrt, sie werden zwar von der Haut ebenfalls adsorbirt, schwellen sie aber nicht an, sondern ziehen sie stark zusammen und lagern sich in dem Hautgewebe ab. Dabei tritt das Wasser aus der Haut aus, diese nimmt eine deutlich poröse Struktur an und geht nach und nach ins Leder über. Das Leder nimmt zwar auch, ähnlich wie die Haut, Wasser auf, aber in viel geringerer Menge und vorwiegend durch kapillare Imbibition; das auf solche Art gebundene Wasser ist ausserdem nur sehr locker gebunden und kann durch Trocknen leicht entfernt werden. Dabei erfährt die Haut durch die Verbindung mit Gerbstoff eine Veränderung ihrer Permeabilität: je mehr Gerbstoff sie aufgenommen hat, desto weniger permeabel ist sie geworden. Die gleichen Verhältnisse finden wir auch bei den übrigen Gerbmitteln, im höchsten Grade beim Chromleder. „Nach dem Gesagten“, äussert sich Dr. KÖRNER<sup>1)</sup>, „können wir geradezu das Leder definiren als thierische Haut, welche durch Einlagerung gewisser Substanzen, der Gerbstoffe, das Vermögen der molekularen Imbibition mehr oder weniger verloren hat und nur noch kapillares Imbibitionsvermögen besitzt. Je nach dem Grade, in welchem das molekulare Imbibitionsvermögen noch vorhanden ist, kann man sogar die Qualität des Leders beurtheilen, worauf die bekannte Essigprobe beruht“.

Die Aufnahme der Gerbstoffe durch die Haut ist ein physikalischer Vorgang und zwar eine sog. Adsorptionserscheinung. Unter Adsorption versteht man die Erscheinung, dass sich Gase, Flüssigkeiten und in diesen aufgelöste feste Körper an der Oberfläche eines festen Körpers verdichten und niederschlagen. Je feiner dieser vertheilt ist, desto grösser ist seine Oberfläche und um so energischer auch die Adsorption. Bei vollkommener Zertheilung in Einzelmoleküle geht die Adsorption in die sogenannte feste Lösung über, z. B. beim Glas, welches mit Metalloxyden gefärbt ist. Kolloidale Körper, wie die Hautsubstanz, sind also besonders befähigt, Adsorptionserscheinungen hervorzurufen, und aus dem-

---

<sup>1)</sup> In seinen „Beiträgen“ I. 34.

selben Grunde unterstützt auch die vorangehende Schwellung die Gerbstoffaufnahme.

Wenn sich die äusseren Hautschichten durch Behandlung mit starken Brühen mit Gerbstoff gesättigt haben, so kann weiter kein Gerbstoff mehr in die Innenschichten eindringen, die Haut ist todgerberbt. Dabei verlieren die Aussenschichten das vorher aufgenommene Wasser, weil sich der in ihrer Umgebung herrschende höhere osmotische Druck wegen der geringen Permeabilität nicht mehr nach innen ausgleichen kann: die äussere, bereits mit Gerbstoff gesättigte Hautschicht kann der dadurch bewirkten Volumverminderung nicht folgen, sie zieht die Narbe. Derselbe Vorgang, der in extremen Fällen an der Oberfläche der Haut eintritt, kann sich aber auch, wie das bei manchen Schnellgerbungen zu beobachten ist, im Innern der Haut an den einzelnen Fibrillen wiederholen. Diese werden dadurch stärker von einander getrennt und das fertige Produkt bekommt ein grobfaseriges Gefüge, es zeigt groben Schnitt<sup>1)</sup>.

Die Kunst des Gerbers besteht nun darin, die Gerbebrühen so zu führen, dass die Haut in möglichst kurzer Zeit und genügend mit Gerbstoff gesättigt wird, ohne dass die soeben angeführten Fehler vorkommen.

### 1) Die Verwendung starker Gerbebrühen.

Die Ausgerbungsweise der Oberleder und auch der Unterleder nach den älteren Methoden wurde bereits früher (S. 241 und 244) angedeutet. Die englische, viel schnellere Methode der Sohlledergerbung ist etwa die nachfolgende: Die bereits genügend angegerbten Blössen legt man in Gruben flach ein, welche mit Brühen, deren Stärke nach und nach erhöht wird, gefüllt sind; die Häute werden darin „aufgeschlagen“ und die Brühen jeden ersten oder zweiten Tag gewechselt. Diese 10—12 Aufschlagfarben „handlers“ steigen von 3—4<sup>0</sup> Bark. stets um 1—2<sup>0</sup>, so dass die letzte etwa 20<sup>0</sup> Bark. aufweist. Nach einigen Wochen solcher Behandlung, wenn der Gerbstoff die Haut genügend durchgedrungen hat, lässt man die Häute in noch stärkere Brühen und streut zwischen dieselben Valonea oder ein anderes Gerbmaterialein. In diesen 4—7 Versenken „layers“, deren Stärke von 25 zu 50<sup>0</sup> Bark. ansteigt, belässt man die Häute längere Zeit, etwa je 2—4 Wochen, bis die Gerbung vollendet ist. Die Details dieses Gerbverfahrens sind in verschiedenen Werkstätten und auch je nach der Natur des verwendeten Gerbmateriale, sehr verschieden. Die Leder werden dann von der anhängenden Lohe und anderen Verunreinigungen, besonders auch von dem nur lose gebundenen Gerbstoffe durch

1) Aus Dr. KÖRNER's „Beiträgen“ I. 34.

tüchtiges Waschen, am besten in einer dünnen, süßen Gerbebrühe befreit, theilweise getrocknet und wie üblich zugerichtet.

Für die Lohegerbung galt von altersher die Regel, welche von Prof. VON SCHRÖDER als die „goldene Grundregel der Lohgerberei“ bezeichnet wurde, dass man den Blössen beim Gerbeprocess den Gerbstoff zunächst in verdünnter Lösung und erst mit dem Fortschreiten desselben stufenweise in immer stärkeren Lösungen darbieten muss; gegen Ende des Processes seien zur Erzielung eines günstigen Lederrendements die stärksten Brühen anzuwenden. Aber diese Regel hat sich in ihren sämtlichen drei Theilen nicht als ganz genau und richtig erwiesen.

Was zunächst die Angerbung in schwachen, d. h. wenig Gerbstoff enthaltenden Brühen anbelangt, so haben wir bereits (S. 243) die amerikanische Gerbmethode für Sohlleder angeführt, bei welcher zur Angerbung eine 14—16 Barkometergrade starke süsse Brühe verwendet wird. Viel weiter ist das Verfahren von FRATELLI DURIO gegangen, bei welchem mit einer 8<sup>o</sup> Bé. (gleich 58<sup>o</sup> Barkometer) starken Brühe angerberbt wird, ohne dass die Narbe Schaden leidet. Diese Brühenstärke ist aber geeignet, auch die völlige Ausgerbung der Haut zu bewerkstelligen und ist dabei das ansteigende Verstärken der Gerbebrühen völlig überflüssig. Es folgt hieraus, dass auch der zweite Theil der vorhin angeführten Regel nicht begründet ist.

GIUSEPPE DURIO, welcher gleichzeitig wie FRATELLI DURIO mit einem neuen patentirten Schnellgerbverfahren in rotirendem Fasse auftrat, empfiehlt aber noch viel stärkere Gerbebrühen. Nachdem er die Blössen mit Benzin behandelt hatte, bringt er sie sogar in unverdünnten Extrakt von etwa 24<sup>o</sup> Bé oder 195<sup>o</sup> Barkometer! Und auch diese Flüssigkeit dringt thatsächlich rasch in die Haut ein, so dass selbst dicke Ochsenhäute in 40—48 Stunden vollständig durchgerberbt werden. Bei dem neulich patentirten Different-Gerbverfahren wird auf die Narbe eine 20<sup>o</sup> Bé (= 158<sup>o</sup> Barkometer) starke Gerbebrühe, welche mit Glycerin oder einem anderen Stoffe versetzt ist, aufgetragen; die Haut verträgt sie ganz gut und wird dann in ziemlich starken, aber bedeutend schwächeren Gerbebrühen ausgegerbt. Dadurch wird auch der dritte Theil der „goldenen Regel“ hinfällig. Bei dem Differentverfahren vollzieht sich eine satte, gleichmässige Gerbung je nach der Schwere der Haut in 2—10 Tagen, aber diese Zeit kann durch Kombination noch abgekürzt werden.

W. EITNER ist bei der Prüfung dieses Verfahrens zu nachfolgenden sehr wichtigen Erfahrungen gelangt<sup>1)</sup>. Wenn man die Blössen mit einer Gerbebrühe von 6<sup>o</sup> Bé. aufwärts behandelt, so ziehen sie überhaupt nicht mehr die wilde krause Narbe wie in schwächeren Brühen. Bleiben aber die Häute in der Brühe eingehängt, so gerben sich die Falten, welche

<sup>1)</sup> „Der Gerber“ 1899, 606, 297.

sich dabei bilden, ein und lassen sich nicht mehr herausbringen. Das Wichtige bei der Sache ist demnach, wenn die Ausgerbung mit starken Brühen in ruhendem Zustande ausgeführt werden soll, dass die Narbe flach ausgebreitet liegt, mag dies nun in welcher Stellung immer sein. Nach den von W. EITNER angestellten Versuchen erhält man, wenn die Haut flach liegt und mit Gerbstoffextrakt bestrichen wird, eine ganz glatte Narbenfläche, welche sich bei der Weitergerbung in selbst starken Brühen nicht mehr verzieht.

W. EITNER hat bei seinen diesbezüglichen Arbeiten die nachfolgenden Versuche ausgeführt: Zur Angerbung der Narbenseite verwandte er eine Gerbbrühe von 20° Bé., welche er mit Glycerin auf 24° verstärkte, und eine solche von 6° mit Glycerin auf 8° verstärkt, sodann dieselben Gerbbrühen aber ohne Zusatz von Glycerin: der Effekt der Angerbung war völlig gleich, so dass man die Angerbung ebenso gut mit einer 6 oder 20° Bè. starken Gerbbrühe, und mit oder ohne Zusatz von Glycerin und ähnlichen Stoffen ausführen kann. Die Ausgerbung geschah bei einer Probeserie von Oberleder mit 7·5°, bei einer Serie von Sohlleder mit 15° Bé. starker Gerbbrühe.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurden die Proben ohne vorherige Angerbung der Narbe sogleich in die starken Brühen eingelegt, in welchen früher die Ausgerbung ausgeführt wurde; die Gerbung erfolgte dabei in ganz gleicher Weise, in gleicher Zeit und mit gleichem Effekte wie vorher, auch die Narbe war nicht verzogen, aber die Büge und Falten, in welchen die Haut in der Brühe gelegen hatte, haben sich unausbringlich festgesetzt.

W. EITNER hat noch einen weiteren Versuch mittels Fassgerbung angestellt, bei welcher eine angestrichene und eine unangestrichene Blösse gleichzeitig behandelt wurden. Wie zu erwarten war, wurde hier das Verziehen der Narbe hintangehalten, und war das Resultat bei beiden Häuten hinsichtlich der Narbenbildung völlig gleich: für die Fassgerbung ist also eine Vorgerbung der Narbe durch Anstrich ganz unnötig.

Bei jenen Versuchen, wo die Ausgerbung nicht in Fässern erfolgte, wurde die Gerbung sehr rasch ausgeführt, aber das Leder war trotz völliger Durchgerbung leer, lose, ohne Festigkeit und ohne Gewicht, im Gegensatze zu dem im Fass gegerbten, welches diese üblen Eigenschaften nicht besass, weil hier die Bewegung und das gegenseitige Anschlagen der Häute eine bessere Bindung zwischen Hautfaser und Gerbstoff bewerkstelligt und damit ein volles festes Leder schafft.

W. EITNER macht zuletzt auf den wichtigen Umstand aufmerksam, dass die Ledernarbe, welche durch sofortige Einwirkung sehr starker Gerbebrühen auf die Blössen entstand, zähe und hell bleibt, wenn ein entsprechender Gerbstoffextrakt<sup>1)</sup> benützt wird. Eine nicht brechende und zähe Narbe hängt also nicht so sehr von der Konzentration der Angerbebrühe, wie dies bisher allgemein geglaubt wurde, sondern vielmehr von der Art und Qualität des Gerbmateri als ab, und eine Angerbung der Narbe in stärkeren Brühen ist vorteilhafter als in schwachen, wie dies die Amerikaner schon längst erkannt haben.

<sup>1)</sup> Als solche haben sich dabei die gereinigten Kastanien- und Mimosaeextrakte von LEPETIT DOLLFUSS & GANSSER in Mailand erwiesen.



### m) Verschiedene Schnellgerbeverfahren und die Fassgerbung.

Die Bemühungen der Gerber sind nun in letzter Zeit dahin gerichtet die Produktionskosten zu verringern, die Gerbedauer zu verkürzen und ein höheres Lederrendement zu erzielen. Dieses Ziel ist auch erreichbar, aber unserer Ansicht nach nicht durch die verschiedenen Schnellgerbeverfahren, nach welchen zwar kolossale Massen von Hautmaterial in kurzer Zeit verarbeitet werden können, aber im Vergleich zu dem grossen Risiko auch dem Produzenten selbst keinen verhältnismässigen Gewinn abwerfen, und ausserdem die ganze Industrie zu verderben drohen.

Geringere Produktionskosten können durch zielbewusste Arbeit, gute Kalkulation und die Anwendung von zweckmässig konstruirten Maschinen erreicht werden. Höheres Lederrendement ist durch die möglichste Schonung der Hautsubstanz und rationelle Anwendung der Gerbmaterialien zu erzielen. Was zuletzt die Abkürzung der Gerbedauer anbelangt, so führen dazu verschiedene Mittel, die sämtlich die Gerbstoffaufnahme möglichst fördern sollen.

Schon lange wurde hierzu die Bewegung angewendet; das längst bekannte Aufschlagen der Häute hat ja keinen anderen Zweck, als die Häute und die Brühe in den Gruben in Bewegung zu setzen. Man fand auch bald heraus, dass die Gerbung noch mehr beschleunigt wird, wenn man die Häute in Gerbfässern bearbeitet, wo sie fortwährend herumrollen, dabei werden die Blössen überschlagen, gepresst und aufgespannt, so dass die Gerbebrühe in das Hautgewebe hineingedrückt wird. Aber die so hergestellten Leder werden eher zähe als fest, und H. R. PROCTER<sup>1)</sup> bezweifelt, ob man auf diese Weise überhaupt wird jemals im Stande sein, gutes Sohlleder herzustellen.

Dr. KÖRNER<sup>2)</sup> führt die Wirkung der Fassgerbung auf zwei Momente zurück. Die Gerbstoffmoleküle besitzen ein geringes Diffusionsvermögen (S. 177), infolgedessen gleichen sich die durch die Adsorption an der Haut eintretenden Konzentrationsänderungen in der Ruhe nur langsam, dagegen viel schneller bei Bewegung. Nach den Untersuchungen von PFEFFER sind ausserdem die impermeablen Membranen gegen mechanische Verletzungen ausserordentlich empfindlich und werden dadurch stellenweise wieder durchlässig. Bei der Fassgerbung werden die Häute aber so heftig gezerrt, dass solche besser permeable Stellen geschaffen werden und der Gerbstoff schneller in das Hautgewebe eindringen kann.

A. WÜNSCH<sup>3)</sup> erklärt die Aufnahme der Gerbebrühe bei der Fassgerbung durch dynamische Ursachen. Die Bewegung der Haut mit dem Gerbstoff im Walkfasse

1) „Cantor Lectures“ 35.

2) In seinen „Beiträgen“ II. 17.

3) „Der Ledermarkt“, 1900, XXII, 77, 4.

zwingt dieselbe, ähnlich wie dies auch im Garfasse des Weissgerbers, in der Sämischwalke und in der Fettleider-Knetmaschine der Fall ist, die Gerbebrühe einzusaugen und einzuschlucken, ohne dass hierbei die Haut irgend einen Nachtheil erfahren würde.

Die Blösse wird im Garfasse beim Treten unaufhörlich durchgebogen und an verschiedenen Stellen bald gedrückt, bald entlastet. Bei jeder Biegung werden die Verhältnisse der Raumaufüllung im Hautinnern geändert, indem die gespannte, konvexe Fläche und der unter ihr liegende Raum vergrößert, die gedrückte konkave Fläche mit dem anliegenden Raume des Hautinnern verkleinert wird. Diese Aenderungen der Raumaufüllung im Hautinnern infolge der angewendeten Kraft beim Treten bewirken unmittelbar einerseits das Einströmen der Gerbfüssigkeit in den gespannten Theil der Haut, andererseits das Ausströmen von Flüssigkeit aus der gedrückten Hautpartie. Da das Gleichgewicht der Raumaufüllung beständig gestört wird und die festen Theile der Haut aus dem Blösseinern nicht heraustreten können, müssen es die flüssigen Theile in und ausserhalb der Haut sein, welche dasselbe unaufhörlich durch Strömungen erhalten. Es entstehen in den kleinsten Räumen zwischen den Hautfasern beständige Druckdifferenzen.

Die Aenderungen der Raumerfüllung gehen in der Haut beständig vor sich und treffen sie an allen Stellen bald spannend, bald drückend, so dass ein lebhafter Austausch zwischen der Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Haut stattfinden muss. Sind beide Flüssigkeiten gleich, so tritt dieser Vorgang auch ein und wird sogar praktisch beständig benützt, nämlich zum Auswaschen von Kalk und Schmutz aus den Blössen in der Wasserwerkstätte, beim Stampfen der Felle und beim Auswaschen der Häute im Waschfass. Sind aber beide Flüssigkeiten verschieden, nämlich Wasser in der Blösse und Gerbfüssigkeit ausserhalb derselben, so ist es selbstverständlich, dass der stattfindende Austausch beider einen mächtigen Einfluss auf den Gerbeeffekt haben muss. Die eingedrungene, besser gesagt, eingesogene Flüssigkeit giebt in der gespannten Hautpartie Gerbstoff ab, diese gerbstoffärmere Lösung wird bei der darauffolgenden Pressung wieder ausgedrückt, um neuerdings im nächsten Momente durch gerbstoffreiche ersetzt zu werden, und so fort in allen Theilen der Haut.

Ohne weiteren Beweis ist einzusehen, dass die Häute während der Bewegung im Gerbfasse beständig nach allen Richtungen hin durchgebogen werden, daher sich genau dieselben Vorgänge abspielen müssen, welche eben beschrieben wurden. Dass gerade in dem Durchbiegen der Haut das wichtigste Moment der Schnellgerbung liegt, erhellt daraus, dass diejenigen Theile der Blösse, welche nach dieser Richtung wenig beansprucht werden, auch thatsächlich am langsamsten durchgerben. Das sind die Ränder der Haut, obwohl sie eine grössere Beweglichkeit haben als die Mittelpartien und häufiger aufschlagen als diese. Sie werden aber nur in der einen Richtung gebogen, so dass der entstehende Bug ungefähr senkrecht zum Rande steht, aber niemals parallel zu demselben. Deshalb bleiben sie in der Gerbung zurück, und wenn man gegen das Ende der Gerbung einen Einschnitt in einen stärkeren Rand macht, so findet man eine hellere Stelle, welche einige Millimeter vom Rande etwa halbrund beginnt und gegen die Hautmitte zu schmaler wird, resp. in eine Spitze verläuft, in einer Länge, die ungefähr der Dicke der Haut entspricht.

Die Wirkung der Biegung einer Haut zeigt sich deutlich, wenn man ein kleines Stück einer stärkeren Blösse mit der Hand biegt. Man sieht auf der Narbenseite zahlreiche kleine Wassertröpfchen austreten, die beim Aufhören der Biegung wieder in die Haut eingesogen werden. Wenn dies aber innerhalb einer Gerbbrühe geschieht, so werden die ausgetretenen Wassertröpfchen weg-

gewischt und an ihrer Stelle treten ebensoviele Tröpfchen Gerbflüssigkeit in die Haut ein.

Sonach wird im Gerbfasse in der einfachsten Weise das erreicht, was einige Erfinder durch Gerben unter Druck oder im Vakuum, oder diese beiden abwechselnd, mit complicirten Apparaten anstrebten, nämlich das Durchtreiben von Gerbflüssigkeit durch die Haut, um die Gerbung zu beschleunigen. Unter erhöhtem oder unter vermindertem Druck im Gerbgefäße kann aber der Austausch der Flüssigkeiten durch die Haut hindurch nicht beschleunigt werden, da innerhalb und ausserhalb derselben sofort Druckgleichheit eintritt und zur Bewegung von Flüssigkeiten eine Druckdifferenz nöthig ist.

Bei der Schnellgerbung im Walkfasse scheinen aber, nach PROCTER's Meinung, die Hautfasern nicht in dem Maasse durchgegerbt werden, wie dies bei der Grubengerbung der Fall ist, sondern der Gerbstoff lagert sich zumeist nur in den Zwischenräumen der Faserbündel ab. Ausserdem werden bei der langen Gerbedauer des Grubengerbens aus den Gerbmaterialien auch die Nichtgerbstoffe nach und nach ausgelaugt, welche man in die Gerbextrakte wegen der Dunkelfärbung aufzunehmen fürchtet, die aber zur Festigkeit des Leders nicht wenig beizutragen vermögen. Dieselbe Wirkung wird bis zu einem gewissen Grade auch durch Lauflassen der Häute in warmen Gerbebrühen erreicht, weil manche schwer lösliche Gerbstoffe in warmen Flüssigkeiten leicht löslicher sind.

So sind wir zu dem zweiten Hilfsmittel der beschleunigten Gerbung gekommen, nämlich zur Wärme. Bekanntlich wird die Quellung der Blößen durch Temperaturerniedrung begünstigt, da in lauem Wasser die Blößen verfallen; bei Temperaturerhöhung muss also der Austausch zwischen Wasser und Gerbstoff erleichtert werden. Ist der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Entquellung stärker als die Gerbstoffaufnahme, so muss die Resultante beider ebenfalls mit der Temperatur steigen<sup>1)</sup>.

Aehnliches gilt von der Luftdruckänderung. Auch hier scheint die Adsorption und Quellung in entgegengesetzter Richtung beeinflusst zu werden, und für das Endresultat kommt dann in Frage, welcher von beiden Einflüssen der stärkere ist. Auch dieses Mittel wurde zur Beschleunigung der Gerbung herangezogen. Vor ziemlich langer Zeit hat hierzu SPILSBURY empfohlen, zwei in Rahmen luftdicht eingeklemmte Häute unter Druck einer Flüssigkeitssäule von Brühe auszugeben. FIELDS und TOWNSEND, DUSSAND und DUCHER bemühten sich eine schnellere Ausgerbung mit komprimirter Luft zu erreichen. KNOWLIS, dann DUISBURG und KNODERER in Strassburg haben wieder die Häute in luftverdünntem Raume ausgerben wollen.

Viele Erfinder haben zur Schnellgerbung die Anwendung verschiedener Reagentien empfohlen: so haben bereits SÉGUIN u. a. die Schwefelsäure, ADOR die Phosphorsäure, HERZEN und SÁDLOŇ den Borax, CHARLES ERBA das Ammoniak, LOVERSIDGE die Soda, CARRIEN das

<sup>1)</sup> Dr. KÖRNER in seinen „Beiträgen“ II. 18.

Kupfervitriol, SERRUYS Bittersalz oder Alaun mit Schwefelsäure, WORMS und BALÉ das Terpentin, GUISEPPE DURIO das Benzin, und eine grosse Reihe von Erfindern Kaliumbichromat, Formaldehyd u. a. m. empfohlen. Man kann zwar die Verwendung dieser verschiedenen Stoffe nicht gleich von vornherein verwerfen, aber sie haben sich zumeist als völlig zwecklos erwiesen, indem die Häute starke Brühen auch ohne irgend einen Zusatz aufnehmen.

Genau dasselbe kann man auch von Anwendung der Elektrizität bei der Rothgerbung sagen. Es wurden auch mehrere elektrische Gerbverfahren patentirt oder wenigstens empfohlen, so bereits vor vielen Jahren von AUG. DE MÉRITEUS, dann von LUC. GOULARDS, EUG. WORMS, L. A. GROTH, GEORGE DE BURTON u. a. m., aber für ihre praktische Durchführbarkeit wurde bisher kein Beweis erbracht. „Es ist nicht zu bezweifeln“, sagt H. R. PROCTER<sup>1)</sup>, „dass das Durchleiten des elektrischen Stromes die Diffusion durch Zellmembranen erhöht und dabei auch die Flüssigkeit erwärmt, welche beiderlei Umstände zur Beschleunigung der Gerbung beitragen, wobei die Gerbstoffe keine Elektrolyte sind und daher auch durch den Strom nicht zersetzt werden. Daher kann der elektrische Strom nicht durchgehen, ohne das Wasser und die darin enthaltenen Salze zu zersetzen; in manchen Fällen werden die Zersetzungsprodukte schädlich auf die Gerbstoffe einwirken. Es kann durch die Praxis wohl als bewiesen betrachtet werden, dass die Elektrizität die Gerbung beschleunigt; aber überall, wo man damit genaue Versuche angestellt hatte, wurde von dem Gerbstoffe mehr aufgezehrt, als was in die Haut selbst gelangt ist.“

Es bleibt noch ein Mittel zu erwähnen, welches die Beschleunigung des Ausgerbens und zwar in einer für den Gerber mehr oder weniger, aber stets günstigen Weise verursacht, es ist die Verwendung von starken Gerbebrühen. Wir haben davon bereits früher (S. 246) gesprochen, und möchten noch bemerken, dass die sämtlichen patentirten sog. „Schnellgerbverfahren“, welche einen Erfolg aufzuweisen haben, wie z. B. diejenigen von FRATELLI DURIO, WORMS und BALÉ, L. J. LEVINSTEIN & SONS und GUSTAV FEITH, auf der Verwendung von starken Gerbebrühen begründet sind. Dabei muss aber eine richtige Auswahl von Gerbstoffen getroffen werden, damit eine helle und feste Narbe und kein brüchiges Leder resultirt.

Aber in der Hast, möglichst schnell auszugerben, scheint es, dass die Gerber weniger auf die Qualität des Leders und auf die Kosten bedacht sind, wodurch die Vortheile des Schnellgerbens völlig verloren gehen. Man muss genaue Kalkulationen anstellen, um ganz sicher zu gehen, ob eine schnelle Gerbung mit dem weniger gutem Produkte oder auch bei

<sup>1)</sup> In seinen „Cantor Lectures“, 35.

gutem aber mit grösseren Kosten hergestellten Produkte sich billiger stellt, als eine langsamere Gerbung. Die finanziellen Katastrophen einiger grossen Firmen der letzten Zeit (V. JORDAN'sche Lederfabrik in Budapest, GEORG SANDER in Hehlen) machen diese Erwägungen sehr zeitgemäss und eindringlich. Wir haben es ja jetzt völlig in unserer Macht, ob wir ein Sohlleder in zwei Jahren, in einem Jahre, in zwei Monaten, oder sogar in einigen Tagen ausgerben wollen, aber wenn wir die aus gleichem Rohmaterialie erzeugten Leder und ausserdem auch die Kalkulationen untereinander vergleichen, werden wir recht bedeutende Unterschiede antreffen.

### **n) Weitere Zurichtarbeiten des ausgegerbten Leders.**

Die weiteren Zurichtarbeiten sind bei den verschiedenen Lederarten so mannigfaltig, dass wir sie hier nicht behandeln können; sie haben auch — die Fettung ausgenommen, welche wir in dem nachfolgenden Abschnitte ausführlich besprechen werden — eher ein mechanisches als wissenschaftliches Interesse, obwohl sie für den Gerber von grosser Bedeutung sind.

Die Zurichtung des Sohlleders bezweckt einfach die Herstellung einer glatten und gleichmässig hell gefärbten Oberfläche und eines kompakten und festen Materials; sie beschränkt sich auf das Abreiben der Oberfläche und Zusammenpressen, welches jetzt mit besonders starken Maschinen ausgeführt wird. Die weichen Leder, wie sie zu Schuhoberledern und verschiedenen anderen Zwecken verwendet werden, müssen nicht nur zum Zwecke des Glättens und Streckens der mechanischen Bearbeitung unterworfen werden, sondern man muss sie auch mit Fetten und Oelen anfüllen, damit sie weich und wasserdicht werden; häufig werden sie auch geschwärzt oder bunt gefärbt und verschiedenen mechanischen Operationen unterworfen, damit mannigfaltig zugerichtete Narbenoberflächen erreicht werden.

Lohgares Sohlleder wird, wenn es aus der Brühe kommt, gewaschen, langsam getrocknet und mechanisch zugerichtet, damit es glatt, dicht und fest wird; hierauf wird es manchmal leicht gefettet.

Lohgares Oberleder wird zunächst gründlich ausgewaschen, um die sauren und schleimigen Zersetzungsprodukte der Gerbstoffe, welche das Leder später brüchig machen könnten, zu entfernen; hierauf wird es eventuell gespalten, gehörig ausgereckt und an der Narbe glatt gestossen (pantoffelt, gekrispelt und glasirt). Die Häute werden dann in noch feuchtem Zustande gefettet und getrocknet, damit sich das Fett gleichmässig einzieht, und fertig zugerichtet. Im ganzen kommt das Oberleder aus den Lohbrühen ziemlich weich heraus, und es handelt sich bei der

Zurichtung nur darum, dem Leder noch einen höheren Grad von Weiche, Milde und Wasserdichtigkeit zu ertheilen.

Auch das sämischgare Leder ist nach der Fettgare ziemlich weich; das Zurichten desselben besteht im Stollen, Schlichten, Trocknen, Glätten und Abreiben mit Bimsstein; häufig wird es auch noch gebleicht.

Beim Trocknen des mineralgaren Leders dagegen schrumpfen die Fasern des Hautgewebes stark zusammen; das Leder wird steif und hart, obwohl die einzelnen Hautfibrillen nicht mehr mit einander zusammenkleben und nur durch die anorganischen Verbindungen zusammenhängen. Man muss daher durch mechanische Bearbeitung, durch Recken, Dehnen und Stollen die Hautfasern von einander absondern und das Leder geschmeidig machen. Dies gilt sowohl von dem alaugaren, wie auch von dem chromgaren Leder. Das Stollen wird bei dem letzteren mehrmals während des Trocknens wiederholt, damit es die erwünschte griffige Weichheit erhält; dabei wird es in noch halbtrockenem Zustande schwach gefettet, weil sonst das Leder durchschlagen und lappig erscheinen könnte.

Was zuletzt das Kombinationsleder anbelangt, so richtet sich die Zurichtung nach der verschiedenen Herstellungsweise. Das Glacéleder z. B. wird einfach gestollt und glaciert, bei dem Kronenleder ist die Zurichtung noch einfacher, während das Kid- und Chevreauxleder eine ziemlich complicirte Zurichtung erfordern.

---

## VIII. Abschnitt.

### Das Einfetten der Leder.

---

Die gargemachten Häute werden sowohl nach der Gerbungsmethode, als auch nach ihrer Natur, Verwendungsart und der fabricirten Sorte in verschiedener Weise zugerichtet.

Bei der Zurichtung von Leder überhaupt muss die mechanische Bearbeitung und das Fetten berücksichtigt werden; die erstere bietet uns, vom wissenschaftlichen Standpunkt aus betrachtet, welchen wir jetzt einnehmen, nur wenig Interesse, das Einfetten dagegen ist bei jenen Lederarten, welche dasselbe benöthigen, von recht grosser Wichtigkeit, so dass wir es eingehender besprechen wollen.

#### **a) Der Zweck des Einfettens von Ledern und die hierzu verwendeten Fettstoffe.**

Die weichen, ausnahmsweise auch die harten Leder werden mit verschiedenen Schmiermitteln, Fetten und Oelen gefettet, wodurch sie geschmeidig werden und diese Geschmeidigkeit auch beim Lagern erhalten sollen. Ausserdem sollen sie dadurch haltbar und wasserdicht, sowie voll, griffig und gewichtig werden, ohne dass sie sich äusserlich stark anfühlen; das lohgare Sohlleder soll durch das Fetten an reiner Farbe nicht viel einbüssen.

Der Hauptzweck des Schmierprocesses ist also, wie ihn auch Dr. TH. KÖRNER<sup>1)</sup> auffasst, kein anderer als derjenige des gewöhnlichen Einschmierens überhaupt, nämlich um eine Verminderung der Reibung aufeinander gleitender Theile, in diesem Falle der durch die vorhergehende Gerbung von einander getrennter Hautfasern, zu erzielen. Als Nebenzweck will der Gerber häufig, und zwar bei den nach Gewicht verkauften Ledersorten, auch ein Auffüllen und Beschweren des Leders erzielen.

---

<sup>1)</sup> In seinen „Beiträgen“ II. 23.

Aber bei diesem Einfetten wird das Leder auch gewissermassen nachgegerbt, obwohl die Fette mit dem Leder keine chemischen Verbindungen eingehen, ähnlich wie dies auch bei den Gerbmaterialeien nicht geschieht. Die Fette lagern sich nämlich nicht nur in den Zwischenzellenräumen ab, sondern hüllen die Hautfasern um und isoliren dieselben, ja sie verbinden sich auch mit der Hautsubstanz ziemlich fest. Aus einem gefetteten und einige Zeit abgelagerten Leder lässt sich nämlich manches Fett durch die Extraktion nicht vollständig ausziehen, indem es theilweise von den Lederfasern ziemlich stark festgehalten wird, theilweise auch in andere Verbindungen übergeht, welche in den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln nicht löslich sind.

Das Schmieren ist also eine sehr gewichtige, aber auch heikle Operation, welche eine gründliche Kenntniss der verschiedenen, in der Gerberei verwendeten Fette erfordert, weil mehr an der richtigen Wahl des Fettes, als an seiner überdies recht verschieden aufzufassenden Güte gelegen ist. Aber nur zu oft sucht der Gerber, wenn das Leder nach dem Einfetten nicht richtig ausfällt, den Grund davon in der schlechten Beschaffenheit oder in einer Verfälschung der Fette, welcher Verdacht sich aber bei der Untersuchung häufig als völlig grundlos erweist. Man muss daher die Eigenschaften der verschiedenen Fette genau kennen, „dass man weiss, was unter richtiger Qualität des Fettes zu verstehen sei, denn nicht immer deckt sich der Begriff von letzterer mit der allgemeinen Anschauung darüber. Gewöhnlich wird angenommen, dass eine gute Schmiere nur aus bestem Unschlitt, bestem Thran und reinem Moëllon bestehen darf und dass eine solche Schmiere um der vorzüglichen Fette willen, aus welchen sie zusammengesetzt ist, auch gut wirken muss, demzufolge schliesst man weiter, wenn eine Schmiere nicht korrekt wird, dass ein oder mehrere Bestandtheile nicht von guter Qualität waren. Dies ist aber unrichtig, da Schmieren, die aus guten Fetten zusammengesetzt sind, dennoch schlechte Resultate liefern, während anderseits Schmieren aus Fettstoffen, welche die herrschende Anschauung als schlecht oder gering bezeichnet, auch vollständig befriedigendes Leder ergeben können“<sup>1)</sup>.

Ein reines und „gutes“ Fett, welches in der Regel auch theuer ist, braucht also nicht immer eine gute Schmiere liefern, und umgekehrt, kann man aus „schlechteren“, also billigeren Fetten eine recht geeignete Lederschmiere herstellen.

Zum Einfetten von Leder werden sehr verschiedene Fette angewandt, die hauptsächlichsten sind aber Talg, Fischthrane und das hieraus bereitete Dégras, Wollfett, verschiedene Mineralsalze, Harzöle und Mineralfette, mannigfaltige Pflanzenfette (Olivenöl, Ricinusöl, Leinöl) und Wachse (Palmenbutter, Bienenwachs, Japanwachs), und auch einige Abfallfette, sowie die aus verschiedenen Fetten und Oelen

1) W. EITNER im „Gerber“ 1897, 544, 110.



hergestellten Seifen. Manche von diesen Fetten üben auf das Leder eine gänzlich eigenartige Wirkung aus, die man genau kennen muss, um das Fett an richtiger Stelle und auch in richtiger Weise zu verwenden; dabei wird auch die Kenntniss der chemischen Bestandtheile gute Dienste leisten.

Hinsichtlich der Konsistenz theilt man die Fette ein in:

1. flüssige Fette oder Oele, diejenigen von den Thieren heissen **Thrane**,

2. halbweiche Fette, Schmalz oder Buttersorten,

3. feste Fette und

4. Wachsarten, welche hart und brüchig sind<sup>2)</sup>.

Die Wachsarten unterscheiden sich von den übrigen Fetten durch ihren höheren Schmelzpunkt und dadurch, dass sie entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder doch nach dem Erwärmen klebrig sind, während sich die eigentlichen Fette eigenthümlich schlüpfrig, „fettig“ anfühlen.

## b) Die chemischen Bestandtheile verschiedener Fettstoffe.

Je nach dem Naturreiche, welchem sie entspringen, unterscheidet man Mineral-, Pflanzen- und Thierfette.

Die Mineralöle und Fette sind Kohlenwasserstoffe, also Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar unterscheidet man die Reihe der Paraffine ( $C_nH_{2n+2}$ ) und diejenige der Naphtene ( $C_nH_{2n}$ ).

Die Pflanzen- und Theerfette sind complicirtere Verbindungen, indem sie auch noch Sauerstoff enthalten. Sie bestehen hauptsächlich aus neutralen Alkoholverbindungen (namentlich des Glycerins) mit Fettsäuren. Solche Verbindungen, die zusammengesetzten Aether, werden in der Chemie Ester genannt, und sind die meisten Fette und Oele esterartige Verbindungen, namentlich der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure (manchmal auch der Leinölsäure) und zwar in erster Reihe Ester des Glycerins, des bekannten dreierwerthigen Alkohols. Die meisten Fette bestehen aus einer Mischung der Glycerinäther dieser Fettsäuren; dieses bezieht sich besonders auf die in der Gerberei verwendeten Fette.

Die drei angeführten Fettsäuren sind im Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in starkem Alkohol. Man kann deren Menge durch Titriren feststellen, da sie als Säuren sauer reagiren.

1) W. EITNER im „Gerber“ 1897, **544**, 110.

2) Dr. R. BENEDIKT „Analyse der Fette“, III. Aufl. von F. ULZER (Berlin, Springer, 1897).

**Palmitinsäure**,  $C_{16}H_{32}O_2$ , ist in reinem Zustande geschmack- und geruchlos, schmilzt bei  $62^\circ$ , besteht aus feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, oder nach dem Schmelzen und Erstarren aus einer perlmutterglänzenden, schuppig krystallinischen Masse. Sie ist in kaltem Alkohol schwer löslich und wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen.

**Stearinsäure** <sup>1)</sup>,  $C_{18}H_{36}O_2$ , besteht aus weissen glänzenden Blättern, welche bei  $69^\circ$  schmelzen und beim Abkühlen zu einer krystallinischen, durchscheinenden Masse erstarren. Sie ist geschmack- und geruchlos und löst sich in kaltem Alkohol noch schwieriger auf, als die Palmitinsäure.

Gemische von Palmitin- und Stearinsäure werden manchmal Margarinsäure genannt, aber dieses Gemisch hat mit der gleichnamigen chemischen Verbindung ( $C_{17}H_{34}O_2$ ) nichts als den Namen gemein.

**Oelsäure**,  $C_{18}H_{34}O_2$ , bildet ein farb- und geruchloses Oel, welches bei  $4^\circ$  erstarrt und erst bei  $14^\circ$  wieder schmilzt. Beim Stehen an der Luft wird sie gelblich, riecht dann ranzig und röthet das Lackmuspapier, was sie in reinem Zustande nicht thut; dagegen entfärbt sie die durch einen Tropfen Alkali geröthete Phenolphthaleinlösung. Sie ist auch in verdünntem Alkohol löslich, wird aber daraus durch viel Wasser ausgeschieden.

Von den Alkoholen, welche die Konstituenten der Fette abgeben, ist Glycerin der wichtigste. Reines Glycerin ist ein dickflüssiger Syrup von süßem Geschmack, welcher in der Kälte zu Krystallen erstarrt, die erst bei  $22^\circ$  wieder schmelzen. Es ist mit Wasser und Alkohol mischbar, im Aether aber unlöslich; auch in Alkalien und alkalischen Erden löst es sich auf. Das Glycerin wird bei der Lederzurichtung recht häufig angewendet.

**Glycerin** (Oelsüss, das griechische glykys bedeutet süß)  $C_3H_5(OH)_3$  ist in den meisten Fetten in der Menge von 10–11% enthalten und scheidet sich beim Verseifen ab; es entsteht auch bei der geistigen Gährung von Zucker. Es bildet eine dickliche, neutral reagierende Flüssigkeit von 1.267 spec. Gewicht. An der Luft verändert es sich nicht, zieht aber Feuchtigkeit aus derselben an und wird dickflüssiger. Es besitzt ein fast grösseres Lösungsvermögen als das Wasser, denn es löst die meisten Farbstoffe, viele Alkaloide, Alkalien und alkalische Erden, Metalloxyde, schwerlösliche Salze u. a. m. Es wird manchmal mit Stärkesyrup verfälscht.

Das Glycerin ist ein dreierwerthiger Alkohol und bildet je nach seiner Sättigung Mono-, Di- und Triglyceride. In frischen Fetten scheinen aber die nicht gesättigten Mono- und Diglyceride nicht vorzukommen, sondern es sind darin bloss die Triglyceride (einfach auch Glyceride genannt) der verschiedenen Fettsäuren, also Fettsäureglycerinester, enthalten. Es entstehen derart das Tripalmitin, Tristearin und Triolein etc., welche man bloss der Kürze wegen auch Palmitin, Stearin und Olein etc. nennt; die genannten drei Glyceride bilden den Hautbestandtheil der thierischen Fette. In grösserer Menge ist die Palmitinsäure, theilweise in freiem Zustande, im Palmöl enthalten, als Cetylester bildet sie den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Das Olein kommt besonders in den leichter schmelzbaren Fetten vor.

<sup>1)</sup> Aus dem griechischen „stear“ = der Talg.

*Tripalmitin*,  $C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O)_3$ , besteht aus kleinen, perlmutterglänzenden Krystallen, die in kochendem Alkohol leichter löslich sind, aber beim Erkalten sich in Flocken ausscheiden. Es schmilzt bei  $50^\circ$ , erstarrt aber wieder bei weiterem Erwärmen und schmilzt neuerdings erst bei  $66^\circ$ .

*Tristearin*,  $C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$ , ist dem Tripalmitin sehr ähnlich; es besteht aus Krystallen, die sich in kaltem Alkohol noch schwieriger auflösen als die Palmitinkrystalle. Hinsichtlich des Schmelzpunktes giebt es zwei Modifikationen, die eine schmilzt bei  $55^\circ$ , die andere bei  $72^\circ$ .

*Triolein*,  $C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$ , ist eine in der Winterkälte erstarrende Flüssigkeit von 0.90 spec. Gewicht bei  $15^\circ$ . Es löst sich in absolutem Alkohol weit leichter auf als die zwei vorhergehenden Glyceride; in verdünntem Alkohol ist es aber unlöslich. Das Triolein geht ähnlich wie die Oelsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine isomere feste Verbindung das *Trioleidin* über; dieses besteht aus Krystallwarzen, die sich in Alkohol fast gar nicht, in Aether aber leicht auflösen.

Die durch Waschen mit Wasser gereinigten Fette enthalten neben den Triglyceriden noch geringe Mengen von Farbstoffen, ferner einen kleinen Gehalt an nicht verseifbaren, in Petroleumäther löslichen Substanzen, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffen oder höheren Fettalkoholen, wie Cholesterin, Phytosterin und Isocholesterin.

**Cholesterin**,  $C_{26}H_{44}O$  oder vielleicht  $C_{27}H_{45}OH$ , ist ein einwerthiger Alkohol, welcher sich in grosser Menge im Wollfett, aber auch im Eieröl, in den Leberthranen und in kleineren Mengen auch in sämmtlichen übrigen thierischen Fetten vorfindet. Das Cholesterin schmilzt bei  $147^\circ$ , ist unlöslich im Wasser, viel leichter in heissem Alkohol. Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroleum nehmen es leicht auf.

Neben Cholesterin befindet sich in den thierischen Fetten auch das **Isocholesterin**, jenem in mancher Hinsicht ähnlich. Es scheidet sich aus heissem Alkohol beim Abkühlen gallertartig aus und schmilzt bei  $137^\circ$ .

Dem Cholesterin der Thiere entspricht in den Pflanzen das **Phytosterin**  $C_{26}H_{44}O$ ; es unterscheidet sich von jenem durch seine Krystallform und den niedrigeren Schmelzpunkt, indem es schon bei  $133^\circ$  schmilzt.

Die Pflanzenfette enthalten ausserdem einen nicht unbedeutenden Procentsatz freier Fettsäuren, welcher bei längerem Lagern und Ranzigwerden der Fette bedeutend anwächst. Das Palmöl spaltet sich nach und nach fast vollständig in Glycerin und Fettsäuren. Die Thierfette besitzen dagegen fast keine freien Fettsäuren, aber schon beim Anwärmen auf  $100^\circ$  geben sie obwohl nur geringe Mengen saurer Zersetzungsprodukte, auch bei längerem Lagern zersetzen sie sich nur unbedeutend.

Die Wachsorten unterscheiden sich auch in chemischer Hinsicht von den übrigen Fetten, indem sie aus Aethern bestehen, welche aus einatomigen, hoch zusammengesetzten Alkoholen und Fettsäuren entstanden sind. Das Bienenwachs ist z. B. ein Gemenge von roher Cerotinsäure und Myricin (Palmitinsäure-Myricyläther).

Die Neutralfette, d. h. die gesättigten Alkohole der verschiedenen Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur entweder flüssig oder schmelzen bei  $100^{\circ}$ , ohne sich zu zersetzen. In der Kälte werden die festen Fette härter, die meisten flüssigen Fette erstarren; in der Wärme werden die flüssigen oder geschmolzenen Fette dünnflüssiger. Flüssige Fette ziehen sich leicht in die Poren trockener Körper ein; auf Papier erzeugen sie die bekannten „Fettflecke“, welche sich mit Wasser nicht auswaschen lassen.

Sämmtliche Fette verändern sich allmähig an der Luft, aber in verschiedenen Graden. Die grösste Wirkung übt der Luftsauerstoff auf die sog. trocknenden Oele (Lein-, Nuss-, Hanf-, Mohn- u. a. Oele) aus; sie werden unter Sauerstoffaufnahme dick und trocknen in dünnen Lagen aufgestrichen zu einer durchscheinenden, auch in Alkohol unlöslichen Schichte ein. Diese Oele enthalten einen ziemlich grossen Gehalt an Glyceriden der Linolsäure und anderen Säuren dieser Reihe.

Die nichttrocknenden Oele werden an der Luft ranzig, sie nehmen nämlich einen unangenehmen Geruch und scharfen Geschmack an, sie werden dickflüssiger und röthen den Lackmus. Hierbei spalten sich die Glyceride und es bilden sich bedeutende Mengen nichtflüchtiger und geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren, wobei das Glycerin theilweise verschwindet. Aber die Rancidität ist nicht mit dieser Spaltung identisch, manche Oele werden ranzig, ohne dass ihre Glyceride bereits gespalten sind, während andere Oele freie Fettsäuren enthalten, ohne ranzig zu sein, so schmeckt z. B. der Leberthran auch beim Zusatz von 2% freier Fettsäuren noch nicht ranzig, auch wird dessen Rancidität selbst bei ziemlich hoher Ausschmelztemperatur nicht grösser, obwohl die dunkle Farbe und der ranzige Geschmack zunehmen. HEYERDAHL schreibt das Ranzigwerden des Dorschleberthrans der Bildung von Oxyssäuren aus den vorhandenen ungesättigten Fettsäuren zu.

Bei festen Fetten, namentlich den thierischen, geht die Zersetzung zumeist weniger weit als bei flüssigen, und zwar halten sie sich um so besser, je weniger Olein und je mehr Glyceride sie enthalten.

Wird Luft durch die auf einen gewissen Grad erwärmten Oele geblasen, so tritt Oxydation ein, bei welcher sich die trocknenden Oele in gallertartige Massen verwandeln, während die nichttrocknenden bedeutend dichter und strengflüssiger werden. Uebersteigt die Oxydation einen gewissen Grad, so dass häufig ungünstige Einwirkungen auftreten, so spricht man vom Ueberoxydiren, Hyperoxydation. Diese beiden Vorgänge sind bei der Ledererzeugung, und zwar besonders bei der Sämischgerberei von grosser Bedeutung, und werden wir darauf bei den Thranen zurückkommen.

Wird das Glycerin auf einem Platinblech rasch erhitzt, so verbrennt es unter Entwicklung von Akroleindämpfen, welche einen charakteristischen

stechenden Geruch besitzen; diese Dämpfe entstehen auch beim Erhitzen der Glyceride, somit aller Fette.

Das **Akrolein**,  $C_3H_4O$ , ist eine sehr heftig und unangenehm riechende Flüssigkeit, welche die Augen zu Thränen reizt, im Wasser leicht löslich ist und an der Luft in ein amorphes Harz übergeht.

Die Glyceride und Aether, aus welchen die verschiedenen Fette und Wacharten bestehen, lassen sich mit verdünnten Säuren, durch Erhitzen mit Basen, auch mit überhitztem Wasserdampf in Fettsäuren und Glycerin, resp. in andere einatomige Alkohole zerlegen, oder, wie man sagt, *verseifen*; unter *Verseifung* versteht man also in wissenschaftlichem Sinne den Process der Umwandlung eines zusammengesetzten Esters in Säure und Alkohol. Im gewöhnlichen Leben versteht man aber unter *Verseifen*, die Verbindung der Fettsäuren mit Kali- oder Natronlauge, wobei sich das Glycerin ausscheidet. Die gebildeten Seifen, aus welchen sich die freien Fettsäuren durch Mineralsäuren ausscheiden lassen, sind also Alkalisalze der Fettsäuren.

Die *Alkalisalze der Stearinsäure* zeigen ein auch für die übrigen Alkalisalze anderer Fettsäuren charakteristisches Verhalten. Sie sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und geben damit eine durch ausgeschiedenes fettsaures Salz trübe Flüssigkeit. Beim Kochen mit einer nicht zu grossen Wassermenge lösen sie sich klar auf und geben beim Erkalten eine trübe, zähe Masse, den sog. *Seifenleim*. Beim Kochen mit viel Wasser liefern sie eine trübe, stark schäumende Flüssigkeit, worin ein Theil der Seife in freies Alkali und freies Fett gespalten wird.

Durch Versetzen mit Kochsalz, das sog. *Aussalzen*, werden die palmitin- und stearinsäuren Salze aus ihren Lösungen ausgeschieden; das Kalisalz kann hierbei vollständig in das Natronsalz umgewandelt werden.

Mit Kalk und Baryt bildet die Stearinsäure krystallinische, im Wasser unlösliche Seifen; damit wird die Bildung des Niederschlags im harten Wasser erklärt. Auch mit Eisen und verschiedenen Schwermetallen (Blei, Kupfer, Silber) werden Metallseifen gebildet, welche meist amorph, im Wasser unlöslich und bei höheren Temperaturen schmelzbar sind.

Die meisten Thier- und Pflanzenfette lassen sich ganz leicht *verseifen*; schwerer geschieht dies bei Wachsen, wo die Ester in Fettsäuren und einatomige Alkohole gespalten werden, die dann obenauf schwimmen. Einige, besonders mineralische Fette lassen sich nicht *verseifen*, sie sind *unverseifbar*, und gerade auf der Trennung solcher unverseifbaren Fette beruhen wichtige qualitative und quantitative Bestimmungen.

Das *Wollfett* ist sehr schwer *verseifbar*, die Wacharten sind es nur theilweise, indem sie beträchtliche Mengen unverseifbarer Alkohole liefern, Harzöle enthalten nur geringe Mengen *verseifbarer Harzsäuren*, die *Kohlenwasserstoffe* (Paraffin, Ceresin, gereinigte Theer- und Mineralöle), sowie die bloss aus Cholesterin bestehenden Fette sind völlig un*verseifbar*. Einige natürliche Fette enthalten ferner selbst schon geringe Mengen un*verseifbarer Substanz* in Form von *Kohlenwasserstoffen* oder häufiger von *Cholesterin*.

Wenn man ein mit unverseifbaren Stoffen vermischtes Fett verseift, so scheidet sich der unverseifbare Theil an der Oberfläche grösstentheils aus und kann gewogen werden, so dass man derart die Menge der unverseifbaren Stoffe bestimmen kann.

Sämmtliche Fettstoffe sind in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroleum und Petroleumäther löslich, und man nennt sie daher auch ätherlösliche Stoffe. Nur das Ricinusöl ist in den beiden letztgenannten Flüssigkeiten unlöslich und das Tristearin ist in Aether schwer löslich (1 : 200), die Gegenwart anderer Triglyceride vermehrt aber die Löslichkeit des Tristearins in Aether bedeutend.

### a) Eigenschaften der zur Lederschmiere verwendeten Fettstoffe.

Nachdem wir die hauptsächlichsten Eigenschaften der Fette kennen gelernt haben, werden wir die einzelnen in der Gerberei wichtigen Fettstoffe eingehender besprechen.

#### 1. Der Talg.

Die härteren Arten von Thierfett, besonders von Rindern, Schafen und Ziegen, werden Talg genannt. Wird von Talg im allgemeinen gesprochen, so versteht man nur den *Rindstalg* oder Unschlitt.

Der gewöhnliche Talg wird gewöhnlich in Rohkern und Rohausschnitt sortirt. Der Rohkern wird bei 60—65° ausgeschmolzen, nach einigem Stehen von den Verunreinigungen abgegossen oder durchgeseiht und nach Erstarren ausgepresst; das abgepresste Fett wird als Oleomargarin zur Kunstbutterfabrikation verwendet, während der Rückstand als Ia. Presstalg verkauft wird. Der Rohausschnitt liefert dieselben Produkte in Sekunda.

Wird der Talg im ganzen ausgeschmolzen, so wird er als Handeltalg verkauft, welcher durchschnittlich 21% Olein, 76% Stearin und Palmitin enthält und bei 36—49° schmilzt.

In der Gerberei werden hauptsächlich dreierlei Talgsorten verwendet:

1. Der Handeltalg, welcher bei 44° schmilzt und die Eigenschaften des durchschnittlichen Rindstalg zeigt.

2. Der weiche Talg, aus welchem der grösste Theil des Stearins beseitigt wurde, und der hauptsächlich aus Olein und Palmitin besteht; er schmilzt bei 30° und ist fast identisch mit dem Oleomargarin.

3. Der Harttalg oder Presstalg, dieser besteht hauptsächlich aus Stearin und schmilzt bei 50°. Es ist die theuerste Talgsorte, die aber gerade für den Gerber die minderwerthigste ist und nur ausnahmsweise Verwendung findet. Er dient in der Gerberei zumeist zum Einbrennen der Fette in die Riemen- und Blankleder, welche durch das ge-

schmolzene Fett durchgezogen werden, wodurch sie an Festigkeit und Gewicht gewinnen, ferner auch zum Schmieren der Geschirrleder.

Im Handel werden ausserdem noch viele andere Talgsorten, hauptsächlich nach der Provenienz unterschieden, die wieder verschiedene Eigenschaften besitzen. Den meisten und besten Talg liefert Russland, dann Südamerika (Uruguay, Buenos-Ayres u. s. w.), dann Nord-Amerika und Australien. Ausserdem sind erwähnenswerth: der holländische, dänische, wiener, deutsche, illyrische, ungarische, toscanische u. a. m.

Ueber die verschiedenen Talgsorten sei Nachfolgendes angeführt:

*Russischer* auch *sibirischer Talg* ist ein weisser, fester Rindstalg, von magerem Vieh stammend; kommt im Handel in Fässern vor. Für Gerbereizwecke ist er zu schlecht und zu theuer, in der Kerzenfabrikation dagegen recht geschätzt.

*Südamerikanischer Talg* ist sehr variabler Qualität, da hierfür sowohl das Rinderfett als auch das weiche Pferdefett eingeschmolzen wird. Für Gerbereizwecke ist er zu schlecht und zu theuer.

*Nordamerikanischer Talg* ist ein weicher, oft salbenartiger, gelblicher Talg, welcher zwar rein dargestellt, aber nur zu häufig verfälscht wird. Der reine Talg ist wegen seiner Eigenschaften und Billigkeit recht empfehlenswerth.

*Sibirischer Talg* ist ein harter Talg, zumeist aus Rindsfett und Schöpsentalg zusammengeschmolzen. Kommt in Kisten vor und ist besser für die Kerzenfabrikation als für Gerbereizwecke geeignet.

*Wiener Talg* ist ein weicher Talg, welcher von dem gut gemästeten und in Wien geschlachteten Vieh abfällt. Er ist rein ausgeschmolzen und hat durch höhere Temperatur nicht gelitten. Aehnliches gilt auch vom *deutschen Talg*.

*Illyrischer und dalmatiner Talg* ist ein festes, weisses Fett, mit einem Schmelzpunkte von 48–49°, besteht zumeist aus Schöpsen- und Ziegenfett. Im Handel kommt er in Fässern oder in Häuten eingenäht vor. Für die Ledererzeugung ist er nicht gut geeignet.

Der Talg wird häufig durch Wasserzusatz, sodann durch billigere Fette *verfälscht*. Ist nur Wasser zugesetzt worden, so ist die Verfälschung derart leicht zu erkennen, dass man ein Stück Talg in einem Glase auf dem Wasserbade schmilzt und dann langsam abkühlen lässt, bis er erstarrt: das Wasser wird am Boden bleiben und kann so auch quantitativ bestimmt werden.

Aber häufig wird dem geschmolzenen Talg etwas Pottasche oder Kalk eingerührt, wodurch Seifen entstehen, welche bedeutende Wassermengen zu binden vermögen. In diesem Falle scheidet sich das Wasser nicht so leicht ab, aber nachdem der Talg geschmolzen ist, wird er nicht klar sein, sondern eine Emulsion enthalten. Die Anwesenheit des Kalks oder Pottasche werden dann in der Asche, oder durch Auflösen in Benzin, der Wassergehalt in bekannter Weise analytisch bestimmt<sup>1)</sup>.

Von den fremden Fetten kommen in Rücksicht auf den Preis zumeist der Hammeltalg (besonders Ziegen- und Bocktalg), sodann auch Wollfett, Kottonöl, Palmkernöl, Kokosöl, Paraffin, Harz, Harzöle und

1) Siehe den „Gerber“ 1879, 211.

Vaselin in Betracht. Aber solche Verfälschungen werden in kleineren Betrieben selten vorkommen; die Zusätze kann der Chemiker durch verschiedene Methoden ziemlich leicht konstatiren.

Es sei noch einer Verunreinigung gedacht, welche dem Leder recht nachtheilig werden dürfte. In Grossbetrieben wird nämlich der Talg häufig mit einem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgeschmolzen, welche dann manchmal nicht ganz genau ausgewaschen wird, so dass eine grössere oder kleinere Menge davon im Talge verbleibt und das Leder mehr oder weniger angreifen kann. Die Anwesenheit von Säuren wird im Talge festgestellt, indem man denselben im Aether auflöst und die Lösung mit rothem Lackmuspapier prüft; wird dieses geröthet, so kann auf die Anwesenheit von Säuren geschlossen werden. Die Schwefelsäure wird dann leicht analytisch nachgewiesen.

Der *Hammeltalg* ist weisser als der Rindstalg, wird aber an der Luft leicht gelblich und ranzig; er besitzt einen höheren Schmelzpunkt (47—51°) und kann daher in der Gerberei den Presstalg ersetzen. Im Handel wird häufig *Bock-* und *Ziegentalg* als Hammeltalg verkauft; dieser zeichnet sich durch einen starken Bockgeruch aus, besitzt einen höheren Schmelzpunkt und dunkelt leicht nach; aus diesem Grunde ist er auch für die Lederschmiere nicht geeignet.

Der Talg trägt zum Schmieren wegen seines ziemlich hohen Schmelzpunktes nur mässig bei und ist also ein ziemlich passives Schmiermittel, indem er das Leder gewissermassen bloss ausfüllt, auspolstert und beschwert; er wird hauptsächlich zum Eindicken der Schmiere, besonders der Tafelschmiere verwendet, welche aber vom Leder nicht völlig aufgenommen wird, sondern hierbei einen Theil des festeren Stearins hinterlässt. Weil sowohl das Stearin, als auch das Palmitin krystallinisch sind, so wird der Talg vom Leder ziemlich schwierig und unbeständig aufgenommen, woraus sich das unangenehme Ausschlagen erklärt.

Der *Fettausschlag* hat aber nach W. EITNER<sup>1)</sup> im Stearin selbst seinen Grund nicht, obwohl die Substanz, welche aus dem Leder als weisse Effluenz austritt, grösstentheils aus dem Stearin besteht; es können auch wirklich nur jene Fette ausschlagen, welche Stearin enthalten und sie schlagen desto stärker aus, je mehr davon vorhanden ist. W. EITNER meint, es werde der Fettausschlag durch Schimmelpilze (und zwar durch den grünen Pinselschimmel [*Penicillium glaucum*], häufig auch durch den grauen Pinselschimmel [*P. cladosporioides*]) hervorgebracht, welche sich in den Gerbereien fast stets vorfinden. Diese Pilze durchsetzen mit ihrem Mycelium das Ledergewebe, während die Konidienträger mit den Sporen heraustreten und mit dem — durch das Mycelium — herausgedrückten Stearin den weissgrauen Ausschlag bilden, wie man ihn

1) „Der Gerber“ 1891, 157.



auf einen Blick durch das Mikroskop erkennt. Werden die Sporen durch irgend einen Umstand, so z. B. durch Einbrennen von Fett, vernichtet, so ist auch der Fettausschlag nicht möglich. Ebenso veranlassen Schimmelmucherungen auf der Oberfläche der geschmierten Leder keinen Fettausschlag. Nur wenn die Schimmelsporen in das Leder eindringen und sich dort entwickeln, wird dieser Ausschlag auftreten. Im Gerbestadium ist das Eindringen der Schimmelsporen in die Blösse ausgeschlossen; erst wenn das lohgare Leder nach der Gerbung feucht oder ungenügend getrocknet längere Zeit liegen bleibt oder viel zu langsam ausgetrocknet wird, können die Sporen in das Leder gelangen und sich dort entwickeln. Dann breitet sich das Mycelium in den Zwischenzellräumen aus, die Konidien strecken sich über die Narbenfläche heraus und der Schimmel bildet die ihm charakteristische wolkenförmige Ausbreitung, welche auch der Fettausschlag annimmt. Da sich das Mycelium in denselben Räumen ausbreitet, in welchen auch das Fett eingelagert ist, so erklären wir uns leicht, warum das Fett heraustreten muss. Und weil der krystallinische Fettantheil hauptsächlich in den relativ grösseren Zwischenräumen des Ledergewebes abgelagert ist, in welchem sich auch die Pilzfäden ausbreiten wollen, werden diese Pilzfäden eben die in denselben Zwischenräumen abgelagerten festen Fette verdrängen und zum Austreten an die Oberfläche gebracht.

Dabei können verschiedene den Fettausschlag fördernde Momente mitwirken. Lagert z. B. das Leder im feuchten Raume, so entwickeln sich die Pilzsporen viel besser, als in einem gut gelüfteten, trockenen Lagerraume, wo sie keine genügende Feuchtigkeit vorfinden. Ebenso schlägt das mit Eisensalzen geschwärmte Leder mehr aus wie naturbraunes, weil die sauren Metallsalze im Verein mit organischen Substanzen einen guten Nährboden für die Schimmelpilze abgeben und ausserdem auch zum Abspalten der krystallinischen Fettsäuren beitragen können.

Dem Ausschlagen wird vorgebeugt, wenn zum Einfetten von Leder keine stearinhaltigen Fettstoffe (Talg, Thran u. a. m.) verwendet werden; es wird begrenzt oder auch gänzlich behindert, wenn man das Stearin durch gewisse Substanzen, z. B. durch Mineralöle in Lösung bringt und darin erhält. Auch die Behandlung mit antiseptischen Mitteln, wie z. B. mit Karbol- oder Salicylsäure, Eudermine, wird den Fettausschlag verhindern. Selbstverständlich hat die Schimmelbildung im Leder nicht nur den Fettausschlag, sondern auch andere Uebelstände zur Folge: so treten häufig die Narbenblindheit, Missfärbung des Leders, ja seine gänzliche Zerstörung auf.

## 2. Die Thrane.

Thran, auch Fischthran genannt, ist das flüssige, ölige Fett, welches aus dem Speck und der Leber der Bartenwale oder Walfische, der Potfische,

Sirenen, Delphine, Häringe, Sardinen, Sardellen und der Flossenfüssler (Seehunde, Seelöwen, Walrosse) gewonnen wird. Der Thran, welcher am Orte des Fanges von selbst aus dem geschlagenen Specke in unten durchlöchernten Tonnen ausfliesst, ist der beste. Später wird der auf dem Transport ranzig und faulig gewordene Speck in grossen Pfannen und zwar entweder auf den zum Fange dieser Thiere ausgerüsteten Schiffen selbst oder erst in Thransiedereien der Seestädte ausgesotten. Man gewinnt so eine sehr grosse Anzahl von Thransorten, deren Ursprung man fast niemals konstatiren kann. Man unterscheidet zwar die Thrane je nach der Provenienz, der Abstammung, der technischen Gewinnungs- oder Veredlungsmethode etc., aber man ist nie sicher, welche Thransorte man in den Händen hat. Wenn man auch von den verschiedenen Verfälschungen absieht, so giebt es eine fast unzählbare Menge von Thransorten, wobei noch berücksichtigt werden muss, dass schon ganz sublimen Abweichungen in der Erzeugung, eine geringe Oxydation, kleine Zusätze oder zurückgebliebene Chemikalien u. d. eine bedeutende Wirkung für die Eignung der Thrane in der Gerberei haben können. Die Lederindustrie macht hierin grosse Ansprüche, mancher Thran, welcher sich für Lackleder eignet, passt nicht für mattes Vachetteleder, zum Rossleder gehören ganz andere Thransorten als für Fahlleider u. s. w.<sup>1)</sup>

Von allen diesen Verhältnissen wissen wir bisher nur sehr wenig und man muss sich in der Praxis zumeist auf eigene Erfahrung verlassen. Im Handel werden zwar der Walfisch-, Robben- und Fischthran unterschieden, aber man darf sie eher für Qualitäts- als für Ursprungsorten ansehen.

Der **Walfischthran** bildet ein gelbliches bis bräunliches Oel (weisser, blanker oder brauner Thran) von unangenehmem Geruche und dem spec. Gewichte = 0.927. In der Kälte scheidet sich etwas Talg ab. Ein Walfisch liefert bis 20000 kg Thran.

Der **Robben- oder Seehundsthran** ist gelblich-braun, dicker als Walfischthran, gefriert nicht so leicht und wird in helleren Sorten dem Walfischthran vorgezogen. Der **Fischthran** (Lofoten-Dorschleberthran) wird aus Häringen oder aus den Lebern verschiedener Gadusarten, Haien u. a. m. gewonnen.

Die Thrane sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, einige geben bei längerem Stehen feste Ausscheidungen; diese bestehen also aus einem festen, halbfesten und flüssigen Antheile, welche den Triglyceriden im Talg entsprechen, leider sind die darin enthaltenen Fettsäuren nur wenig bekannt. Der sich beim Lagern, besonders beim starken Abkühlen frischgepresster Thrane ausscheidende feste Antheil, der sog. Fischtalg oder das Fischstearin, wird jetzt an die Seifenfabriken zu höheren Preisen

<sup>1)</sup> Siehe Ing. FLOR. WALLENSTEIN's Vortrag: „Technologie der Thrane“ im „Gerber“ 1898, 243. Siehe auch Dr. M. LINDEMANN „Die gegenwärtige Eismeerfischerei und der Walfang“ (Berlin, O. Salle, 1899), IV. Bd.

verkauft, und aus diesem Grunde geben jetzt die Thrane weniger Satz als früher.

Die hellen Thransorten sind entweder aus den Fetttheilen der Thiere von selbst ausgeflossen oder bei niedriger Wärme gewonnen; jetzt werden sie häufig durch chemische Behandlung aus dunklen Thranen hergestellt. Die natürlichen hellen Thrane enthalten bei den wenig feste Fette besitzenden Thransorten geringe Mengen von Palmitin und nur Spuren von Stearin. Sie sind sehr theuer und werden zum leichten Ein fetten (dem sog. Abthranen) heller Leder und als Narbenschmiere verwendet; man kann sie aber gewöhnlich durch die bedeutend billigeren braunblanken Sorten ersetzen, und das umsomehr, als sie nur zu häufig durch künstlich aufgehellte Thrane versetzt sind. Frische, besonders helle und klare Thrane sind schlechter als ältere und gut abgelagerte, weil sie häufig das Ausharzen veranlassen. Durch gute Ablagerung gewinnt der Thran nicht nur an Aussehen, sondern auch an Qualität: er erleidet nämlich hierbei Veränderungen, die ähnlich denjenigen sind, welche sie in der ersten Zeit in den Ledern selbst erfahren.

Die braunblanken Sorten werden durch Dämpfen der Fettstücke unter Druck in geschlossenen Kesseln gewonnen. Sie enthalten den grössten Antheil von Palmitin, aber auch mehr oder weniger Fischleim; sie sind von sämmtlichen Sorten die besten und ausgiebigsten.

Dunkle Thrane werden zumeist bei höheren Wärmegraden und nicht selten durch Pressen solcher Thierbestandtheile hergestellt, aus welchen bereits Thransorten gewonnen wurden. Solche Thrane besitzen häufig ein grösseres spec. Gewicht und enthalten die grössten Antheile von Stearin, sowie verkohlte Fleisch- und Gewebereste, wo sie dann die Leder dunkel färben. Die Verwendbarkeit dieser Thrane ist recht verschieden. Diejenigen Thrane, welche aus bereits ausgekochten Fetttheilen gewonnen wurden, sind ziemlich schlecht; diejenigen dagegen, welche man durch Auskochen ganzer Fetttheile gewonnen hat, können günstige Erfolge aufweisen, auch aus dem Grunde, dass sie in Folge des stärkeren Erhitzens nicht so leicht Zersetzungen unterliegen.

Man unterscheidet weiter in der Praxis auch zwischen leichten und schweren Thransorten.

Die leichten Thrane sind dünnflüssiger und heller, fetten weniger und werden von der Ledersubstanz nicht gut gebunden, sondern dringen schnell das Leder durch und schlagen aus. In der Sämischgerberei gerben sie entweder gar nicht oder nur schlecht, dabei oxydiren sie sehr leicht und harzen infolge dessen aus. Man wendet sie gewöhnlich zum leichten Nachfetten bereits gefetteter Leder an, aber gerade dann wird das Ausharzen des Fettes am häufigsten beobachtet, und muss diesen Thranen zugeschrieben werden. Wenn man sie zur Bereitung der Schmiere verwendet, so muss man eine grössere Menge Talg zusetzen, damit die Schmiere

fester und der Palmitingehalt grösser wird. Man benützt sie gerne zu Handelsdégras, weil sie grössere Zusätze von Wollfett erlauben.

Die schweren, auch dichteren und fetteren Thrane, bestehen entweder aus dünnflüssigem Fette, in welchem viel Palmitin aufgelöst ist, wodurch der Thran dichter wird, oder aus dichterem Fette mit nur wenig Palmitin. Zu den ersteren gehören die Herings-, Sardinien- und Sardellenthrene, zu den letzteren die Leberthrene, welche in der Kälte nur geringe Mengen fester Fette ausscheiden und zum grössten Theil aus einem dickflüssigeren Fette bestehen, dessen Fettsäure FAHRION „Asellinsäure“ benannt hat. Gerade dieses Fett soll den werthvollsten Bestandtheil der Threne ausmachen, durch welchen man die specifischen Wirkungen derselben als Schmier- und Gerbmittel erreicht.

Die zur Lederschmiere bestimmten Threne sollen nur geringe Aschenmengen besitzen, und die Asche soll völlig eisenfrei sein. Weiter soll das Fett völlig klar sein und keine festen Bestandtheile (Fleischfasern) enthalten; solche Stoffe lagern sich dann auf dem Lager oben ab, kleben sehr fest auf dem Leder und erschweren die Zurichtung. Der Gehalt von freien Fettsäuren soll eine gewisse Menge nicht übersteigen, da sonst der Thran leicht durchschlägt. Jeder Thran enthält 15—20% freier Fettsäuren, es kommen aber solche mit 50% und noch mehr vor, solche sind durchaus zu verwerfen.

An der Luft oxydiren die Threne ziemlich rasch, indem sie Sauerstoff aufnehmen und fortwährend dicker werden; es bilden sich durch Oxydation der Fettsäuren harzähnliche Substanzen, welche JEAN „matières résinioïdes“ und SIMAND „Dégrasbildner“ benannt haben und die für die Lederzurichtung von grosser Bedeutung sind, wie wir noch beim Dégras erfahren werden.

SIMAND sieht in dem sog. *Dégrasbildner* einen besonderen, stickstoffhaltigen, in Petroläther unlöslichen Körper, FAHRION meint dagegen, der betreffende Körper sei einfach ein Oxydationsprodukt der Fettsäuren, und er wird daher häufig auch als „oxydirte Fettsäuren“ bezeichnet. Der „Dégrasbildner“ soll eine im Wasser schwer, dagegen in Aetzalkalien sehr leicht lösliche, in Petroläther unlösliche Masse darstellen, welche vornehmlich in echtem Sämischdégras, aber in grösserer oder geringerer Menge auch im Weissgerberdégras und in fast allen Thransorten vorkommt.

JEAN meint der Behauptung SIMAND's bezüglich des Stickstoffgehaltes beipflichten zu können, jedoch sei dessen Dégrasbildner (wenn man ihn mit den Fettsäuren zusammen aus dem verseiften Dégras mit Salzsäure ausscheidet und nach Entfernung von Fettsäuren mittels Petroläther in Alkohol auflöst) kein einheitlicher und für die Sämischgerbung charakteristischer Körper, sondern ein Gemisch desselben mit den eventuell vorhandenen wirklichen Oxyfettsäuren.

Die betreffende Substanz, welche JEAN „Déragène“, VALD. BÖGH dagegen „Dégrasin“ nennen möchte, kann man nach JEAN in der Weise bestimmen, dass man das verseifte Dégras in Wasser löst und die Seifen durch Zusatz von Kochsalz bis zur Sättigung aussalzt, wodurch auch die Seifen der Oxyfettsäuren niedergeschlagen werden. Aus dem Filtrate von den Seifen scheidet man das „Dégrasin“ mit Salzsäure aus, erwärmt die Flüssigkeit, damit sie sich besser filtrieren lässt, kühlt ab, filtriert und wäscht aus, wonach man das „Dégrasin“ entweder auf dem Filter wägen oder es wieder in Alkohol auflösen und den Alkohol verdampfen lassen kann. Die Oxyfettsäuren bestimmt man als Differenz zwischen der Bestimmung des Gemisches derselben und des „Dégrasins“ (nach SIMAND) und der Bestimmung des letzteren allein nach JEAN.

Dabei hat V. BÖGH gefunden, dass „Dégrasin“ zwar stickstoffhaltig ist, aber es ist ihm überhaupt nicht gelungen, stickstofffreie Oxyfettsäuren zu isolieren<sup>1)</sup>.

Aber in den Thranen und auch im Dégras (besonders in dem sog. Weissgerberdégras) giebt es noch andere harzähnliche Verbindungen, welche mit dem Dégrasbildner nichts gemein haben; es sind dies vielleicht durch Hyperoxydation veränderte Fettsäuren, welche bisher chemisch nicht näher untersucht worden sind. Leider verführt deren Gegenwart den Chemiker nur zu häufig zu Trugschlüssen, welche in der Praxis verhängnissvolle Nachfolgen haben können.

Bei der Einwirkung von Luft auf die Thrane, welche sich in deren Oxydation kundgiebt, wird das Volumen jener Fette vergrößert, so dass sie in dem mit ihnen gefetteten Leder keinen genügenden Platz in den kleinen Zwischenräumen der Lederbündel mehr finden und daher austreten müssen, wodurch das sog. *Ausharzen der Thrane* verursacht wird. Längeres Lagern der mit Thran geschmierten Fette in Haufen oder in warmen Räumen begünstigt durch die Wärme die Oxydation und auch das Ausharzen.

Die Thrane wurden früher besonders durch Kottonöl, Mineral- und Harzöle häufig verfälscht; aber jetzt kommen darin die Harzöle nur selten vor und auch die Mineralöle sind bedeutend theurer geworden.

Dennoch treten auch bei völlig reinen Thranen häufig verschiedene Uebelstände auf, welche nicht in der Natur der Thrane selbst, sondern in der unrichtigen Verwendung derselben begründet sind.

Man muss unterscheiden, ob ein Thran zum Schmieren oder nur zum Abthranen dienen soll: durch das Schmieren will man dem Leder dauernde Milde verleihen, während durch das Abthranen der sog. „Stand“ gegeben werden soll. Es ist deshalb im ersten Falle nicht rathsam, Thrane mit grosser Oxydationsfähigkeit zu verwenden, welche aber gerade zum Abthranen ganz geeignet sind: man wird also zum Schmieren braunblanke, zum Abthranen helle Thransorten verwenden<sup>2)</sup>. Beim Abthranen soll

1) V. BÖGH in der „Wissenschaftlich technischen Beilage des Ledermarkt“, 1899—1900, I., 37.

2) Dr. MASCHKE in einem Artikel „Einiges über Fette und deren Untersuchung“ im „Schuh und Leder“, 1900, 18, 41.

nämlich die Narbe eine gewisse Festigkeit behalten; das wird gerade durch die sich vollziehende Oxydation des Thranes erreicht und infolgedessen sind die hellen, leicht oxydirbaren Thranarten hier am Platze. Werden aber Leder mit solchen Thranen geschmiert, so wird der Thran durch die fortschreitende Oxydation immer dichter und fester, wodurch auch das Leder schliesslich bleichig und leer wird.

### 3. Dégras.

Das sog. Handelsdégras ist ein Abfallfett, resp. Fettprodukt, welches auf verschiedene Art und aus mannigfaltigen Rohmaterialien hergestellt wird. Das echte Dégras dagegen ist ein Abfallfett der Sämischerberei; hierbei werden die geschwellten Blößen mit Thran so lange gewalkt, bis sie kein Fett mehr aufnehmen, die Fettsäuren werden theilweise durch den Luft-sauerstoff oxydirt, und nachdem der Process genügend vorgeschritten ist, wird das Dégras auf zweierlei Art gewonnen:

1. Bei der französischen Methode werden die Häute in lauwarmes Wasser getaucht und ausgepresst, wobei sich ein grosser Theil des oxydierten Thranes wieder abscheidet. Das so gewonnene Dégras, gewöhnlich *Moëllon dégras* oder „première torse“ genannt, erscheint in wasserfreiem Zustande als etwas dickeres, aber noch leicht fließendes Oel, welches keine Spur von Klebrigkeit zeigt und sich mit den Fetten gänzlich abmischt.

2. Bei der deutschen resp. englischen Methode werden die Felle mit den Thranen ziemlich lange gewalkt und in Haufen liegen gelassen, so dass sich durch blosses Abpressen kein Fett entfernen lässt. Man wäscht daher die Häute in einer warmen Soda- oder Pottaschenlösung aus, wodurch das Fett theilweise verseift, theilweise emulsirt wird, so dass es leicht ausgewaschen werden kann; die gewonnene Fettbrühe wird mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich eine klumpige, seifenhaltige Fettmasse von der natrium- oder kaliumhaltigen Mutterlauge abscheidet. Das Produkt wird *Weissgerberdégras* genannt, obwohl es eher „Sämischégras“ heissen sollte. Es erscheint im wasserfreien Zustande als eine dicke, öfters harzartige zähe Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüssig, sondern fest und klebrig ist, und sich mit anderen Fetten nur theilweise vermischt, während sich der übrige Theil als harzartige Masse ausscheidet.

Beiderlei Dégrassorten können aus ein und demselben Thrane hergestellt werden; man vereinigt auch häufig beide Methoden, indem man zuerst den Moëllon auspresst und dann das Weissgerberdégras durch Säure abscheidet.

Die Ursache der bedeutenden Verschiedenheit beider Erzeugnisse, von welchem der Preis und auch die Verwendbarkeit abhängig sind, stammt

davon her, dass bei der deutschen Methode sich der Thran zuviel verändert hatte, „überoxydirte“ ist, wodurch gerade jene harzartigen, im Fett unlöslichen Stoffe entstehen. Dieser überoxydirte Antheil macht das Dégras klebrig und fest, mit anderen Fetten erwärmt, scheidet er sich in Klumpen aus ohne sich aufzulösen; er kommt auch in Moëllon vor, aber nur ausnahmsweise, während das Weissgerberdégras davon bedeutend mehr enthält. Bei dem Dégras entscheidet also weniger die Qualität des Rohmaterials wie die Erzeugungsweise. Die Franzosen haben bald erkannt, dass die gut und schnell gerbenden Thrane leicht überoxydiren und einen schlechteren Moëllon liefern und ziehen daher bei der Erzeugung des Moëllons die Walfischthrane vor.

Der französische Moëllon sowie das Weissgerberdégras kommen in reinem Zustande nur ausnahmsweise in den Handel, sie sind beide recht theuer und nur für gewisse specielle Zwecke (feine und lackirte Lederarten) verwendbar. Gewöhnlich werden die sog. *Handelsdégras* verkauft, welche aus den verschiedensten Fetten hergestellt werden; dieses Handelsdégras ist überhaupt kein Abfall der Sämischgerberei, sondern ein Fettgemisch, welches nur dem Aeusseren nach dem echten Dégras ähnlich sieht. Auch bei dem Handelsdégras entscheidet über die Güte des Erzeugnisses eher das richtige Mischungsverhältniss der einzelnen Bestandtheile als ihre Qualität. Die Hauptbestandtheile bilden Moëllon und Weissgerberdégras, sodann oxydirte sowie gewöhnliche Thrane, Lanolin, Mineralöle, schlechtere Talgsorten und für die untergeordneten Dégrasarten auch die verschiedenen Abfallfette. Alle diese Fette besitzen einzelne gute Eigenschaften, so dass sie bei richtiger Mischung die günstige Wirkung des Dégras erhöhen können.

Nachdem man erkannt hatte, dass das Dégras ziemlich bedeutende Mengen der oxydirten Fettsäuren des Thranes enthält, wird viel „*künstliches Dégras*“ durch direkte Oxydation des Thranes hergestellt, indem man in ein Gemisch von Thran und Wasser Dampf einleitet. Man erhält derart selbstverständlich kein richtiges Dégras, sondern bloss eine Emulsion des oxydirten Thranes im Wasser. Auch hat sich gegen dieses Produkt die Praxis, besonders die Feinlederindustrie, ablehnend verhalten und sicher mit vollem Rechte. Nicht geringe Mengen solchen Dégras werden noch jetzt in den Lederfabriken selbst erzeugt; gegen dessen Verwendung, wenn es seinen Zweck erfüllt, ist wohl nichts einzuwenden. Aber diese Emulsion der oxydirten Thrane mit Wasser als echtes Dégras verkaufen zu wollen, wäre ein Betrug, sie hat ja mit demselben nichts als das ähnliche Aussehen gemein. Schon die Emulsion ist eine ganz andere als in dem Moëllon: in dem letzteren sind die Wassertropfen zehnmal und noch mehr kleiner als in den oxydirten Thranen, und unverhältnissmässig dichter. Der echte Moëllon nimmt also bedeutend mehr Wasser auf und verbindet sich damit viel leichter.

Die oxydirten Thrane geben eine dickere Schmiere als die frischen, so dass sie einen geringeren Talgzusatz erfordern, ohne dass die Schmiere abfliessen oder durchschlagen würde. Dagegen harzen sie viel leichter aus, weil darin der Oxydationsprocess einmal angefangen leicht fortschreitet. So können die oxydirten Thrane den Moëllon im Handelsdégras in keiner Weise ersetzen, dagegen können sie den Thran ganz gut vertreten, was auch einen Vortheil mit sich bringt.

Nach Dr. KÖRNER's Meinung<sup>1)</sup> sind die bisherigen Misserfolge der Kunstdégrasfabrikation darauf zurückzuführen, dass man die Verminderung der Oberflächenspannung des Fettes gegen Wasser auf einem einseitigen Wege zu erreichen suchte; denn um eine wirklich feine und haltbare Emulsion zu erzeugen, musste man die Oxydation ziemlich weit treiben. Dabei musste man aber eine andere Erscheinung mit in den Kauf nehmen, welche die Fähigkeit des Fettes, in's Leder einzudringen direkt vermindert, nämlich die Erhöhung der Viskosität, welche bei der Hyperoxydation stattfindet. Damit soll aber die Herstellung eines guten künstlichen Dégras nicht als unmöglich angesehen werden.

Der Hauptbestandtheil eines richtigen Handelsdégras ist der Moëllon, welchem häufig Eigenschaften zugeschrieben werden, die er gar nicht besitzt; jedoch hat er wirklich besondere Eigenschaften, welche den übrigen Fetten abgehen. So hat er das Vermögen, sich im lohgaren Leder mit der Hautsubstanz so fest zu verbinden, dass er aus dem damit gefetteten Leder durch die uns bereits bekannten Fettlösungsmittel nicht mehr ausgelaugt werden kann; er gerbt also das lohgare Leder nach, wie EITNER und SIMAND direkt nachgewiesen haben. Beim Liegen der gefetteten Leder verändert sich zwar nicht die Menge, aber die Qualität der Fette; diese Veränderung ist beim Dégras eine günstige, weil es nach der vollständigen Verbindung mit der Hautsubstanz das Leder milde und weich erhält, ohne dass es seinen fetten Griff verliert. Diese Eigenschaft des Moëllons ist wohl die wichtigste, da eine solche Nachgerbung zur Milde und Haltbarkeit der Oberleder viel beiträgt und dabei den übrigen Fetten ihre Aufgabe erleichtert, indem sie für die Milde und das Weichmachen der Leder nicht zu sorgen haben und bloss das Leder ausfüllen, beschweren und wasserdicht machen sollen, was sie schon durch ihre Masse erreichen. Dabei vermögen auch die Fette der mit Moëllon nachgerbten Hautfaser besser anzuhafte, weil die Fette zu einander eine grössere Kohäsion als zu fremdartigen Stoffen besitzen.

Der Moëllon unterstützt weiter das Eindringen der übrigen Fette in das Leder, was besonders bei der Tafelschmiere sehr wichtig ist: er vermischt sich nämlich nicht nur mit Fetten, sondern auch mit Wasser ab, wodurch er das Anhaften der Fette an die feuchten

1) Dr. KÖRNER in seinen „Beiträgen“ II., 23 u. f.



Hautfasern ermöglicht. Das Einfetten des Leders ist nämlich mit einigen Schwierigkeiten verbunden, welchen man z. B. bei der Schmierung von Maschinetheilen nicht begegnet<sup>1)</sup>. Die Lederfasern sind nämlich der Schmiere nicht frei zugänglich, sondern sowohl von dem undurchdringlichen Gerbmittel als auch von einer Wasserschichte umgeben, was besonders bei dem Chromleder der Fall ist. Aus diesem Grunde kann ihre Umhüllung mit Fett, abgesehen von etwaiger mechanischer Bearbeitung, nur unter Mitwirkung der kapillaren Attraktion vor sich gehen; diese ist aber zwischen der Lederfaser und dem Fett relativ geringfügig, resp. die Oberflächenspannung zwischen beiden ist sehr erheblich und wird noch ausserdem durch die innere Reibung, die sog. Viskosität, des Fettes vermindert. Dieses Verhältniss wird bekanntlich durch Anwendung von Emulsionen verbessert. Wenn nämlich irgend eine Flüssigkeit einen festen Körper allseitig benetzen soll, so muss ihre Oberfläche bedeutend vergrössert werden; dem steht aber ausser der Viskosität auch ihre eigene Oberflächenspannung entgegen, welche diese Oberfläche zu verringern strebt. Wird nun diese Oberfläche vorher durch Einlagerung einer anderen, damit nicht abmischbaren Flüssigkeit vergrössert, so genügt ein geringerer Energieaufwand, die Flüssigkeit auf eine grosse Oberfläche zu vertheilen, als ohne diese Beimischung. Hieraus folgt auch die aus der Praxis wohlbekannt Thatsache, dass unter sonst gleichen Umständen diejenige Emulsion am schnellsten und in grösster Menge aufgenommen wird, welche am feinsten vertheilt ist.

Die höchst feine Vertheilung von Fett in einer wässerigen Flüssigkeit ist aber von einer möglichst geringen Oberflächenspannung abhängig. Nun ist von den Fetten bekannt, dass ihre Oberflächenspannung gegen Wasser durch Oxydation bedeutend erniedrigt wird, in demselben Verhältniss, wie dadurch auch ihre Löslichkeit in Wasser anwächst. Ebenso zeigen auch Lösungen von Seifen und alkalischen Flüssigkeiten (da sie auf Fette verseifend einwirken, besonders wenn jene freie Fettsäuren enthalten), Eiweiss, Schleim etc. eine geringere Oberflächenspannung gegen Fette, als reines Wasser.

Beim echten Dégras liegen nun diese Verhältnisse nach beiden Richtungen recht günstig. Einerseits ist der Thran bei der Sämischgerbung theilweise oxydirt; andererseits enthält das bei dem Auspressen von Sämischleder verdrängte Wasser eine gewisse Menge unveränderter Hautsubstanz oder wenigstens ihre Zersetzungsprodukte, welche wohl alkalischer Natur (S. 27) sind und deshalb zur Seifenbildung beitragen können. Demnach ist die Beschaffenheit beider Bestandtheile des Moëllons für die Verminderung der Oberflächenspannung und dadurch auch für die Bildung einer feinen Emulsion in günstiger Weise abgeändert. Dazu kommt noch, dass diese Emulsion infolge des Auspressens durch die äusserst kleinen Zwischenräume der Lederfasern ausserordentlich fein vertheilt werden muss.

<sup>1)</sup> Dr. KÖRNER in seinen „Beiträgen“ II., 23 u. f.

Mancher stellt sich dabei die Emulsion des echten Dégras so vor, als ob feine Fetttropfen durch Wasserschichten von einander getrennt wären (wie dies auch bei der Milch wirklich der Fall ist), und dass gerade diese Fetttropfen nach und nach in die kleinen Lederöffnungen leichter eindringen, als wenn mit einem kompakten Fette geschmiert wird. Aber in dem Dégras ist nicht das Fett, sondern umgekehrt das Wasser emulsirt; die Wassertropfen sind also durch Fettschichten getrennt, welche dadurch bedeutend an Oberfläche und so auch an der Kontaktfläche mit der Lederfaser gewinnen.

Aus diesem Grunde dringt eine den Moëllon enthaltende Lederschmiere viel leichter in das feuchte Leder ein, als z. B. ein Gemisch von Talg und Thran, welches erst dann aufgenommen wird, wenn das Leder etwas abwelkt. Es verdampft nämlich dabei von der Narbenseite viel Wasser, wodurch im Leder luftverdünnte Räume entstehen, in welche dann die Schmiere durch den atmosphärischen Druck hineingetrieben wird. Wenn man das Schmieren in einem stark geheizten Raume vornimmt, so verdampft das Wasser viel zu schnell und die bedeutend dünnere Schmiere durchdringt das ganze Leder, welches durch die Wärme noch erweicht wurde, so stark, dass es auf der Narbenseite durchschlägt und das Leder verschmiert. Dringt aber das Fett in ein noch feuchtes Leder ein, so geschieht dies nur nach und nach, wobei es durch die Lederfasern in feine Tropfen zergeht, so dass das Leder gleichmässiger und ausgiebiger gefettet wird.

Es kommen also zwei Eigenschaften bei dem Moëllon, weiter auch bei dem Eigelb und den Seifen in Betracht, nämlich deren geringe Oberflächenspannung gegen Wasser, indem sie sich damit leicht abmischen, und sodann die leichte Abmischbarkeit mit den übrigen Fetten. Aber man darf daraus nicht den Trugschluss ziehen, dass der Moëllon oder das Dégras schon von vornherein mit Wasser gemischt sein müssen; bei einer moëllonhaltigen Fettschmiere ist das Wasser überhaupt ganz überflüssig.

Eine echte Schmiere soll einer ganzen Reihe von verschiedenen Anforderungen gerecht werden, welchen der echte Moëllon nicht ganz entsprechen kann. Man versetzt ihn daher mit den übrigen Fettstoffen, deren charakteristische Eigenschaften noch besprochen werden sollen. Es wird so das Handelsdégras hergestellt, welches noch weiter mit anderen Fettstoffen versetzt als Fettschmiere verwendet wird. Von einer solchen moëllonhaltigen Fettschmiere wird anfangs nur ein Theil des Dégrasbildners von dem Leder festgebunden, aber schon dieser Antheil genügt, um auch der übrigen Fettmenge das Eindringen in das Leder zu erleichtern. Dem Oberleder genügt also, wenn die Fettschmiere nur einen gewissen Antheil von Moëllon besitzt, damit es die charakteristischen Eigenschaften eines richtig geschmierten Leders erhält. Dabei muss aber der Moëllon wirklich das sein, was er sein soll, nämlich ein bis zur gewissen Grenze

oxydirter Thran und darf daher nicht aus überoxydirtem oder ungenügend oxydirtem Thrane bestehen.

Solche überoxydirte Thrane sind aber in dem Weissgerberdégras enthalten, und wird hieraus ein Handelsdégras hergestellt (wie dies auch thatsächlich und recht häufig geschieht), so kann daraus eine gute Fettschmiere nicht erzielt werden. Die Produkte der überoxydirten Thrane sind nämlich harzartige Körper, welche sich mit den Fetten nicht abmischen und in die Leder nicht eindringen. W. EITNER hat Dégrassorten untersucht, welche zum allergrössten Theile aus solchen verharzten Thranen bestanden und eher dem Vogelleime als einem Dégras ähnlich sahen; sonst erhalten davon die Weissgerberdégras etwa 20—40<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, auf wasserfreie Substanz gerechnet, während der Rest mit dem echten Moëllon identisch ist. Jene harzartigen Körper lösen sich in dem öligen Antheile des Weissgerberdégras nicht auf, sondern quellen darin höchstens an. Wird ein solches Dégras mit einer grösseren Talgmenge erhitzt, so scheidet sich die harzartige Substanz als schwarze Klumpen aus, während sich der Moëllon auflöst; man kann hierauf die ausgeschiedenen harzartigen Stoffe mittels eines feinen Siebes daraus entfernen. In den Oelen und Thranen scheidet sich aber jener harzartige Körper nicht aus und kann daher nicht abgetrennt werden.

Die aus dem Weissgerberdégras erzeugten Handelsdégrassorten gleichen sich daher durch ihre Wirkung den aus echten Moëllons dargestellten Dégrassorten nicht aus, besonders dringen sie nicht so gut in das Leder ein und hinterlassen beim Schmieren auf der Fleischseite einen pechartigen Rest. Diese gequollenen harzartigen Stoffe scheinen sogar das Eindringen der übrigen Fette in das Leder zu behindern, aber man hat noch einen Weg, sie nutzbar zu machen. Sie lösen sich nämlich in stärkeren Alkalien auf und mit den schwächeren werden sie emulsirt, so dass sie dann in das Leder eindringen können.

Man kann daher durch Zusatz einer Sodalösung zum Weissgerberdégras dieses zweckdienlich zubereiten; aber man vermag in dieser Weise keine Fettschmiere herzustellen, wie sie in den Lohgerbereien gewöhnlich verwendet wird, dagegen erhält man eine recht geeignete Fettbrühe, wie wir sie von den amerikanischen Gerbern kennen gelernt haben und von der noch später gesprochen werden soll. Man bekommt durch die verdünnte Sodalösung aus dem Weissgerberdégras eine vorzügliche Tunkbrühe, das „Sod-oil“ der Amerikaner, in welcher die Leder gewalkt werden; sie entnehmen dabei der Brühe sämmtliches Fett, und es bleibt bloss eine milchartig getrübe Flüssigkeit zurück.

Was die wissenschaftliche Beurtheilung des Dégras anbelangt, müssen wir leider gestehen, dass hierzu unsere bisherigen Kenntnisse nicht ausreichend sind. Man bestimmt gewöhnlich in dem Dégras Wasser, freie Fettsäuren, den sog. Dégrasbildner, Unverseifbares und Asche; dabei

können auch die verschiedenen fremden Fette (Lanolin, Mineraloel etc.) näher bestimmt werden. Früher war man nach SIMAND der Meinung, dass in dem Gehalt an Dégrasbildnern ein verwendbares Kriterium vorliege, indem man nur einen solchen Dégras als normal ansah, welcher mindestens 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Dégrasbildner (bei 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wasser gerechnet) enthielt. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Forderung für gewöhnliches Dégras nicht berechtigt ist, weil sich auch solche Handelsdégrassorten, welche nicht mehr als 8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Dégrasbildner enthalten, in der Praxis häufig als ganz vorzüglich bewährt haben. So nimmt auch V. BÖGH als ein zuverlässiges Kennzeichen der künstlichen Herstellung eines Dégras an, wenn der Gehalt an „Dégrasbildnern“ bloss 4–6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> oder noch weniger beträgt. Ein Dégras mit grösserem Gehalte an Dégrasbildnern pflegt viel zu zähe zu sein und einen Gebrauch mit Erfolg nicht zuzulassen.

Aber auch ein Gehalt an fremden Fetten darf nicht als eine Verfälschung angesehen werden, wenn der Preis des betreffenden Dégras dem Preise seiner Bestandtheile entspricht; ja manchmal ist der Preis solcher Zusätze gar nicht geringer als eines echten Dégras. Das Wollfett z. B. kommt jetzt in einem recht gereinigten Zustande in den Handel und sein Preis ist daher ein so hoher, dass er als ein Verbilligungsmittel nicht mehr angesehen werden kann. Das gleiche gilt auch von Mineralfetten, welche in den französischen Dégrassorten fast immer vorhanden sind. Doch dürfen diese Stoffe in nicht zu grossen Mengen vorkommen, da sonst das Dégras zu mager, d. h. nicht fetthaltig genug wäre<sup>1)</sup>. Auch die Gegenwart von Harzölen, wenn man von ihrer Billigkeit absieht, ist dem Dégras nur zuträglich, jedenfalls haben sie mit dem so befürchteten Ausharzen nichts gemein. Sämmtliche diese Zusätze üben infolge ihrer besonderen Eigenschaften günstige Nebenwirkungen aus, welche den Werth des Handelsdégras erhöhen können.

Von einem stetigen Bestandtheile des Dégras kann dies aber nicht gesagt werden, nämlich vom Wasser. Es kommen mitunter Handelsdégras vor, welche bis zur Hälfte aus Wasser bestehen, ja manchmal davon noch mehr enthalten; das ist eine wirkliche Verfälschung, da die Erhöhung des Wassergehaltes den Werth des Dégras verringert. 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wasser bei Moëllon und 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> beim Weissgerber-Dégras betrachtet SIMAND als die oberste Grenze des normalen Wassergehaltes.

Auch die völlige Abwesenheit (oder wenigstens ein äusserst geringer Gehalt) des Eisens ist sehr wichtig: eisenoxydhaltige Dégrassorten machen nämlich das Leder grau und die Wirkung von 0·05<sup>0</sup>/<sub>0</sub> fand SIMAND schon sehr auffallend. Doch soll sich ein solches Dégras durch Zusatz von  $\frac{1}{2}$  l einprocentiger Oxalsäurelösung auf 100 kg verbessern lassen.

Neben den chemischen Eigenschaften des Dégras und seinen Be-

1) MASCHKE's Artikel in „Schuh und Leder“, 1900, 20, 43.

standtheilen, kommt auch besonders seine physikalische Beschaffenheit in Betracht: die Emulsion des Dégras soll nämlich längere Zeit anhalten und in einem Monate sich nur wenig abmischen. Dieses Abscheiden von Wasser und Thran von der übrigen Emulsion hängt mit der Güte der Emulsion zusammen: je weniger abmischbar die Fette sind, desto besser die Emulsion und das Dégras selbst. Aus diesem Grunde werden auch dem Handelsdégras solche Zusätze gegeben, welche dessen Konsistenz erhöhen.

#### 4. Die Seifen.

Wird irgend ein Fett, die sog. unverseifbaren Fette ausgenommen, mit einer wässerigen Lösung von Aetzkali oder Aetznatron gekocht, so geben die Fettsäuren stearin-, palmitin- und oleinsäures Kali oder Natron, d. i. die Seife, während Glycerin frei wird und sich im Wasser auflöst; die Kaliseifen bleiben nach dem Erkalten weich und schmierig und werden darum auch Schmierseifen genannt, die Natronseifen erhärten dagegen. Wird die Lauge abgeschieden, so erhält man die sog. Kernseifen, welche bis zu 60—80% Fettsäuren und nur 10—20% Wasser enthalten. Solche Seifen, welche fast alle unbrauchbaren Theile der Laugen einschliessen, werden gefüllte oder geschliffene Seifen genannt; sie enthalten nur 20—40% Fettsäuren, dagegen bis zu 70% Wasser. Häufig werden die Seifen noch künstlich, besonders mit Wasser- glas und Soda, dann mit Borax, Mineralfetten oder Harz (Kolophonium), seltener mit Thonerdenatron, Sand und Asche beschwert. Die Seifen werden häufig nach den benützten Fetten unterschieden, so die Talgseife, Olivenölseife, Palmölseife u. a. Es giebt aber auch eine Reihe von Phantasienamen, welche den Ursprung der Seife nur verdecken sollen; so kommt besonders häufig die sog. Eschwegerseife in den Handel, welche durch Verseifen verschiedener Fettgemenge (Palmkernöl, Kokosnussöl, Talg oder Knochenfett) mit Natronlauge hergestellt wird und bei etwa 50% Wassergehalt das Ansehen und die Festigkeit einer Kernseife besitzt.

Der Werth der Seife ist von ihrem Fettgehalte abhängig; dabei soll die für Schmiere bestimmte Seife auch völlig neutral reagiren und weder freie Fettsäuren noch überschüssiges Alkali enthalten, damit sie auch für feine Farbenleder verwendet werden können. Auch soll sie nicht zu viel Stearin und keine Fette oder Oele besitzen, welche leicht Fettsäuren abspalten. Die leicht ranzig werdenden Fette würden sich im Leder zersetzen und so darin sehr ungünstige Zersetzungen herbeiführen, die sich besonders im Ausharzen und Ausschlagen der Fette äussern; ähnliches dürfte auch bei den stearinreichen Seifen vorkommen.

Der Fettgehalt der Seife und so auch deren Werth kann auf nachfolgende Art annähernd bestimmt werden: Man löst 3 g Seife in etwas warmem

Wasser auf, setzt dann 20 Tropfen Salzsäure zu und lässt dies so lange in der Wärme stehen, bis die Fettsäuren der Seife als klares Oel auf der Oberfläche schwimmen. Darauf setzt man 3 g weisser Wachs hinzu und lässt erkalten, hiernach lassen sich die mit dem Wachs zusammengeschmolzenen Fettsäuren leicht abtrocknen und wiegen.

Die wässerige Lösung der Seife wird auf die neutrale Reaktion geprüft, doch muss dabei deren Zersetzung im Wasser berücksichtigt werden. Um freies Alkali nachzuweisen, löst man etwa 30 g Seife in säurefreiem Alkohol auf und filtrirt ab. Soda, Borax und Wasserglas bleiben im Rückstande, die Lösung enthält nur freies und an Fettsäuren gebundenes Alkali. Wenn man nun einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zusetzt und die Flüssigkeit roth wird, so ist freies Alkali vorhanden. Wenn sich die alkoholische Lösung bei Zusatz von Phenolphthalein nicht röthet, so können auch freie Fettsäuren vorhanden sein.

Den Gehalt an *Neutralfett* bestimmt man bei gewöhnlichen Seifen durch Ausschütteln der Seifenlösung mit Aether oder Petroleumäther.

Man kann die Seifen als ein Surrogat des echten Moëllons betrachten, indem sie sich gleichfalls mit Wasser in jedem Verhältnisse abmischen, sich darin auflösen oder hiermit Emulsionen bilden, anderseits nehmen sie auch Fette an und bilden so ein Zwischenmitglied zwischen dem wasserhaltigen Leder und den Fetten. Es werden daher die Seifen bei Herstellung der Fettschmiere in nicht geringen Mengen verwendet, und spielen besonders bei der Fettbrühe eine wichtige Rolle. Von den verschiedenen Seifen sind besonders die reinen Talg-, Olivenöl- und Ricinusöl-Seifen für den Gerber gut geeignet, und zwar die schmierigen Kaliseifen besser, als die harten Natronseifen. Leider kommen im Handel auch unter bestimmten Qualitätsnamen grösstentheils Seifen vor, welche aus den mannigfaltigsten Fettgemischen hergestellt werden und dabei — wenn auch nicht schädliche Stoffe — dennoch gewöhnlich viel Wasser enthalten. Doch sind mit Wasserglas, Harz, Sand, Asche u. dgl. versetzte Seifen gar nicht so selten und gerade diese würden dem Gerber grosse Unannehmlichkeiten bereiten können. Es thut daher der Gerber am besten, so lange sich diese Sachen nicht zum Besseren kehren, sich die nöthige Seife selbst zu bereiten, was ihm nicht schwer fallen dürfte.

Die *Ricinusölseife* z. B., welche im Handel noch gar nicht vorkommt, aber für das Farbleder sehr geeignet ist, wird in folgender Weise bereitet: 10 l Ricinusöl werden in einem Kessel angewärmt und in eine Holzbütte eingegossen; inzwischen löst man 1 kg gutes Aetznatron in 4 l Wasser auf und rührt die Lösung in das erwärmte Oel ein. Der Kessel wird vom Feuer weggestellt und das Rühren solange fortgesetzt, bis die Seife recht dick wird. Dann deckt man die Holzbütte fest zu und bewahrt sie über die Nacht an warmem Orte. Man erhält so etwa 15 kg weisser fester Natronseife mit circa nur 27 % Wasser. Will man Schmierseife herstellen, so ersetzt man das Aetznatron durch  $\frac{3}{4}$  kg Aetzkali.

Die übrigen Seifen werden ähnlich hergestellt; feste Fette muss man bis zum Schmelzen erhitzen. Am besten wird zur Verseifung der amerikanische Fettmischtopf verwendet.

## 5. Die übrigen thierischen Fettstoffe.

Von den thierischen Fettstoffen werden in der Gerberei besonders noch Wollfett, Kammfett und Knochenöl verwendet, welche sämmtlich an richtiger Stelle gute Dienste leisten.

Das Wollfett ist ein von den Talgdrüsen der Schafe ausgeschiedener Fettstoff, welcher sich auf der Wolle ablagert und oft bis 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> vom Wollgewichte beträgt. Die Wolle wird entweder mit flüchtigen Fettlösungsmitteln (Benzin, Kohlenstoff) extrahirt oder mit Seifenlösungen ausgewaschen. Man erhält so das rohe Wollfett, welches früher als dickes, dunkles Oel in den Handel kam, welches sich mit Oelen und Thranen leicht vermischte und sich mit Wasser emulsirte. Jetzt wird das rohe Wollfett gereinigt und kommt als gereinigtes Wollfett oder Lanolin in den Handel.

Das rohe Wollfett besteht aus den Verbindungen des Cholesterins mit Fettsäuren, einer bedeutenden Menge freier Fettsäuren, vornehmlich Palmitin- und Cerotinsäure, und ein wenig Kapron- und Oelsäure.

Sein Reinigen geschieht in der norddeutschen Wollkämmerei in Bremen in folgender Weise: Das Waschwasser wird zunächst von den mechanischen Verunreinigungen (Sand, Thon, Wollfasern u. a.) befreit und mit saurer Chlorcalciumlösung gefällt; es scheiden sich die Schmutzbestandtheile und unverseiftes Fett aus. Dieser Niederschlag wird geschlämmt: die specifisch leichteren Fettbestandtheile werden dadurch fortgeführt, während die Erdalkaliseifen und ein Theil des Wollwachses zurückbleiben; die Fette werden abgeschieden und durch fraktionirtes Ausschmelzen getrennt.

Das gereinigte Wollfett besteht hauptsächlich aus Fettsäure-Estern des Cholesterins, Isocholesterins und Cerylalkohols; es enthält ausserdem freie Cholesterine, aber keine Seifen und Asche.

Das reine Wollfett kommt als feste, lichtgelbe, durchscheinende Masse in den Handel. Das gewöhnliche Wollfett enthält dabei noch bedeutende Mengen freier Fettsäuren, die neutralen Wollfette dagegen, welche auch unter verschiedenen Phantasienamen (Coriolan, Frenulan u. a.) verkauft werden, sind davon völlig frei. Das neutrale Wollfett besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch und salbenartige Konsistenz, wird nicht ranzig, lässt sich nur schwierig gänzlich verseifen, vermag bedeutende Mengen Wasser aufzunehmen und damit haltbare Emulsionen zu bilden.

Unter dem Namen Lanolin wird gereinigtes Wollfett mit 20—25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wasser verkauft. Das Lanolin ist weiss oder schwach gelblich, hat eine salbenartige Konsistenz und schwachen Geruch; auf dem Wasserbade erhitzt schmilzt es und scheidet sich in Wasser und Wollfett. Es lässt sich durch Zusammenkneten mit Wasser abmischen, ohne seine salbenartige Konsistenz zu verlieren; besonders grosse Wassermengen nimmt ein Gemisch von 80 Th. Lanolin und 20 Th. Olivenöl auf.

Das Wollfett gerbt die Haut nicht aus, sondern füllt und polstert es bloss wie der Talg, übertrifft ihn aber dadurch, dass das hiermit ge-

fettete Leder einen milderen Griff zeigt und nicht verschmiert erscheint. Man kann damit also das Leder beschweren, ohne dass es sich fettig anfühlt. Auch harzt oder schlägt das Lanolin nicht aus, weil es sich (wenn rein) an der Luft nicht verändert und keine Fettsäuren ausscheidet; nur unreines, mit krystallinischen Fettsäuren der Talgseife vermischtes Lanolin kann gerade infolge dieser Unreinigkeiten ausschlagen. Dabei macht das Wollfett ähnlich wie der Talg das Leder wasserdicht, indem es sich in den Zwischenräumen ablagert.

Das Wollfett wird häufig zum Verdicken der Schmiere verwendet. Werden nämlich die feuchten Leder an der Tafel geschmiert, so ist zu dem mechanischen Anhaften der Schmiere unbedingt nöthig, die flüssigen Fette mit mehr festen zu vermischen, damit eine solche Kohäsion erfolgt, dass sie auf dem Leder haften bleiben. Man wandte hierzu früher ausschliesslich den Talg an; aber dieser kann infolge seiner Zusammensetzung aus drei verschiedenen Glyceriden keine Schmiere geben, welche einen einheitlichen Erstarrungspunkt zeigen würde. Das Wollfett dagegen, als einheitlicher, nicht krystallinischer Körper, welcher zwar bei einer höheren Temperatur schmilzt, aber bei einer niedrigen erstarrt, verbindet sich mit den übrigen Fetten auf eine gleichmässige Schmiere, welche keine krystallinischen Bestandtheile ausscheidet. Man kann daher mit Wollfett, bei einem ziemlich geringen Talgzusatze, eine dicke Fettschmiere bereiten, welche bis auf den geringen Gehalt an krystallinischen Bestandtheilen des Talges, gut, gleichmässig und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in das Leder eindringt.

Das Wollfett ist weiter auch sehr emulsionsfähig und diese seine Emulsion ist noch beständiger als diejenige des Moëllons; es wird daher zweckmässig zum Handelsdégras zugesetzt, wobei es dessen festere Bestandtheile in feiner Vertheilung erhält und dadurch das Eindringen derselben in das Leder unterstützt. Aus diesem Grunde kann es auch nicht als Verfälschungsmittel, sondern als geeignete Ergänzung des Handelsdégras angesehen werden.

Das *Klaunenöl* wird zum „Abölen“ der fertigen Leder, besonders bei der Zurichtung des Kalbkidleders und als ein Bestandtheil der Fettbrühe verwendet; das *Kammfett* wird namentlich zur Herstellung von Kronenleder benützt. Doch ist die Verwendung dieser beiderlei Fettstoffe schon infolge ihres ziemlich hohen Preises, wenn sie rein und unverfälscht sind, sehr begrenzt.

Das *Klaunenöl* oder *Klaunenfett* wird aus Pferde-, Rinder- und Schaffüssen gewonnen und ist flüssiger als das Fett aus den übrigen Knochen jener Thiere. Durch mässiges Erwärmen erhält man ein schwachgelbes, geruchloses Oel von angenehmem Geschmacke, welches nicht leicht ranzig wird, bei + 12° schmilzt und bei - 1° erstarrt, wobei es die Konsistenz von Schweinefett annimmt.

Unter dem Namen *Ochsenklaunenöl* kommen meist Gemische von verschiedenen *Klaunenölen* in den Handel. Das sog. *Knochenfett* wird aus Knochen durch Benzin-



extraktion, und zwar mehr oder weniger gereinigt, in den Handel gebracht. Es ist gut zur Herstellung von Seife, aber nicht für die Fettschmiere geeignet.

Das **Kammfett** soll aus dem Fette vom Halse und Kämme gefallener oder geschlachteter Pferde bestehen; doch wird in den Rossschlächtereien und Scharfrichtereien dieses Fett auch aus den übrigen Körpertheilen der Pferde gewonnen und häufig dem Kammfette zugemischt. Das Kammfett, wenn rein, hat eine gelbliche Farbe und besitzt eine butterartige Konsistenz, indem es bereits bei 15° schmilzt, das Pferdefett besitzt einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich etwa 20°.

Eine besondere Stellung zwischen den thierischen Fettstoffen nimmt das *Eigelb* ein, von welchem schon früher (S. 61) die Rede war; es wird manchmal der Fettbrühe zugesetzt, um das Leder milder und griffiger zu machen, doch geschieht es nur bei den besseren Ledersorten und in ziemlich geringen Mengen.

Bei den thierischen Fetten sollte noch kurz das *Wachs* erwähnt werden, welches weniger zum Schmieren, häufiger für Glänze und Wichse verwendet wird. Es genügt hierzu das gelbe Wachs, welches aber nur zu häufig mit Japanwachs und Ceresin (Erdwachs), manchmal auch mit Talg, Paraffin, Stearin, Harz etc. verfälscht wird; man soll es daher nur unter Garantie und aus einer sicheren Quelle ankaufen, oder bei grösserem Bezuge chemisch prüfen lassen.

## 6. Pflanzenfette und Oele.

Von den Fetten vegetabilischen Ursprunges werden in der Lederzurichterei in erster Reihe einige Oele, besonders das Olivenöl, Ricinusöl und Leinöl, dann Harzöle und Kolophonium, weiter auch Palmenbutter, Japanwachs u. a. m. verwendet.

Das *Olivenöl* wird sowohl zur Herstellung der Fettschmiere, als auch zum Abölen der Narbe benützt. Die daraus hergestellte Natronseife, die sog. *Marseiller Seife*, auch *Olivenöl-Seife*, und noch besser die *Kaliseife* (diese kommt auch unter dem Namen „*Palermofeigenseife*“ in den Handel) werden zur Herstellung der Fettbrühe häufig herangezogen.

Das *Olivenöl* wird aus den eirunden, schwärzlich rothen, violetten, beerenartigen, 1–2 cm langen Steinfrüchten des Oelbaumes in grossen Mengen in Dalmatien, Italien, Südfrankreich und Spanien, dann in geringeren Sorten auch in Griechenland, Sicilien, Nordafrika, Portugal u. a. m. gewonnen. Die Früchte werden zuerst für sich und nur gelinde (das *Jungferföl*, huile vièrge, die feinste Sorte), dann mit Zusatz von etwas heissem Wasser ausgepresst; zuletzt presst man die Rückstände unter starkem Drucke nochmals aus. Die Produkte sind in ihrer Qualität sehr verschieden: die hellsten und besten Oele werden als *Speiseöle*, die geringeren, dunkel gefärbten Sorten als *Baumöl*, resp. *Fabriksöle* verwendet.

Das *Olivenöl* gehört zu den nicht trocknenden Oelen und besteht aus Triolein (75%), dann aus Tripalmitin und Triarachin; mindere Sorten, welche bei Luftzutritt leichter ranzig werden, halten von letzteren Körpern grössere Mengen. Es wird nicht selten mit den mannigfaltigsten Oelen verfälscht, besonders mit

Sonnenblumenöl, Sesamöl, Baumwollsamensöl etc., durch welche häufig das Ranzigwerden und Austrocknen unterstützt wird.

Zum technischen Gebrauche wird das Olivenöl mit Rosmarinöl oder Terpentinöl zum Behufe der Zollbefreiung denaturirt; solches Oel könnte in der Gerberei ganz gut verwendet werden.

Das Olivenöl wird in bedeutenden Mengen auf Seife verarbeitet, häufig mit minderwerthigen Fettstoffen zusammen zu einer Art Eschwegerseife (Olivine). Die reine Olivenölseife soll aus gutem Material, Olivenöl und kaustischer Lauge, zu Kern gesotten und ausgeschliffen werden; sie ist hart und enthält nur wenig Wasser in Verbindung und zeigt eine grünliche Farbe.

Grosse Mengen guter Olivenölseife kommen aus Spanien unter dem Namen Kastilianische Seife in den Handel, diese zeigt aussen eine schwarze, innen rothe Marmorirung, von einem Gehalte an Eisenvitriol, welcher häufig von der verwendeten Soda, der sog. „Barilla“, her stammt.

Zum Abölen der fertigen Leder wird häufig das *Leinöl* verwendet, welches das am stärksten trocknende Oel ist; an der Luft wird es unter Sauerstoffaufnahme ranzig und dickflüssig, in dünner Schichte trocknet es zu einem neutralen, in Aether unlöslichen Körper, dem *Linoxyn* ein. Das Leinöl verbindet sich mit der Hautsubstanz sehr fest und kann, wie *FAHRION* nachgewiesen, auch zur Sämischgerbung verwendet werden.

Das Leinöl wird aus dem Leinsamen, zumeist in Russland und Ostindien gewonnen. Es ist hellgelb, wenn es kalt, braungelb, wenn es heiss ausgepresst wurde. Es besitzt einen eigenthümlichen Geschmack und Geruch und enthält 10—15 % Glyceride fester Fettsäuren und 85—90 % flüssiger Glyceride; die flüssigen Fettsäuren bestehen aus etwa 5 % Oelsäure, 15 % Linolensäure, 15 % Linolensäure und 65 % Isolinolensäure. Infolge seiner Austrocknungsfähigkeit wird es zu Firnissen verwendet. Es wird mit Thran, Rüböl, Hanföl, Leindotteröl, Harzöl und Mineralöl verfälscht.

Für farbiges Leder wird das *Ricinusöl*, die daraus hergestellte *Ricinusölseife* (S. 278) und das sog. *Türkischrothöl* sehr empfohlen. Das Ricinusöl gehört zu den nicht trocknenden Oelen und erstarrt erst bei  $-18^{\circ}$ . Es wird zur Bereitung der Fettbrühe verwendet, ebenso wie die daraus hergestellte Seife. Das Türkischrothöl zeichnet sich durch grosses Emulsionsvermögen aus, und mit Wasser emulsirt scheidet es Oeltropfen erst nach längerem Stehen ab. Mit Wasser vermischt es sich in jedem Verhältnisse zu einer milchigen Flüssigkeit und wird so vertheilt vom Leder ganz gleichmässig aufgenommen; dabei scheidet sich das Fett von den übrigen Bestandtheilen ab. Bei dessen Verwendung für die Fettbrühe ist darauf zu achten, dass es weder freies Alkali noch freie Säure enthält.

Das *Ricinusöl* (engl. Castor oil) ist ein dickflüssiges, fettes Oel, welches durch Auspressen von Samen des Wunderbaumes in Ost- und Westindien, Süd-europa u. a. gewonnen wird. Es ist gelblich, wenn rein fast farblos und geruchlos. Es besitzt einen milden, nachträglich kratzenden Geschmack und verdickt sich beim Stehen an der Luft noch mehr, bis es in eine zähe Masse übergeht; jedoch trocknet es auch in dünnen Schichten nicht vollständig aus. Es besteht hauptsächlich aus dem Triricinolein, welches zwei isomere Fettsäuren (die Ricinusöl-

und die Ricinisolsäure) enthält. In der Kälte setzt es 3–4 % aus Tristearin und Triricinolein bestehendes Stearin ab.

Das **Türkischrothöl** wird durch Vermischen von Ricinusöl mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt; man mischt sodann Wasser hinzu, lässt absitzen, zieht die untere Schichte ab und wäscht mit Kochsalzlösung so lange aus, bis die Waschflüssigkeiten nur noch schwach sauer reagiren. Zuletzt rührt man so viel wässerigen Ammoniak in die Masse ein, dass sich eine Probe mit Wasser vollständig emulsiren lässt.

Das Türkischrothöl kommt als eine mehr oder weniger dickflüssige, durchsichtige, in dünnen Schichten gelbe, in dickeren braun gefärbte Flüssigkeit in den Handel.

Aus dem Harze der mannigfaltigen Fichtenarten werden verschiedene Produkte gewonnen, von denen die Harzöle und das Kolophonium in der Gerberei Verwendung finden.

Bei der trockenen Destillation des Fichtenharzes erhält man eine Flüssigkeit, welche bei erneuter Destillation das *Harzöl* liefert. Dieses besteht, bei einem spec. Gewichte von 0.96–0.99, aus Kohlenwasserstoffen und Harzsäuren; die Menge der letzteren nimmt mit der Wiederholung der Destillation ab, so dass das einmal destillierte Oel 15–20, das zweimal destillierte bloss 0.3–5 % freier Harzsäuren enthält. Hieraus erklärt man sich, warum das Harzöl dem Leder gegenüber nicht so indifferent ist wie die Mineralöle. Das Harzöl gerbt das Leder aus, wozu wohl die brenzlichen Destillationsprodukte bedeutend beitragen, deren Gerbvermögen schon lange bekannt ist. Das Harzöl ist auch recht fett, so dass es sich auch für sich allein zum Einfetten der Leder eignet; so dient es schon lange zum Einfetten gewisser Alaungarleder, z. B. Peitschenleder und auch Geschirrleder; in unseren Zurichtereien wurde es häufig auch zum Schmieren von Schuhziegenleder verwendet, indem hierzu ein sog. „Löwenthran“ benützt wird, welcher aus Harzöl und einigen Procenten geringen braunen Robbenthrens besteht.

Das mit den Harzölen gefettete Leder zeigt einen weniger milden Griff, als das mit den Thierfetten gefettete, aber es zeichnet sich dadurch aus, dass es sich trotz bedeutender Durchfettung am Lager nicht verändert, weder ausharzt noch durchschlägt und nicht erhärtet.

Manche Gerber sind der falschen Ansicht, dass das sog. „Ausharzen“ des Thranes von einer Verfälschung des Thranes mit Harzöl herrührt; aber das Harzöl, obwohl es ein Destillationsprodukt des Harzes ist, kann in das Harz nicht mehr zurückverwandelt werden, sondern es ist ziemlich beständig. Es wurden auch wirklich früher besonders dünnere Thrane damit häufig verfälscht, aber es ist nicht das Harzöl, sondern gerade jene dünnen Thrane, welche ausharzen.

Gleiches gilt auch von einem Zusatze von *Kolophonium* zum Handelsdégras. Das Kolophonium ist ein festes, glasglänzendes, durchsichtiges Harz, ein Rückstand bei der Destillation des Fichtenharzes. Es ist ein

dem Leder gegenüber indifferenten und völlig neutralen Stoff, welcher früher von den Gerbern den Thranen zugesetzt wurde, um sie dicker zu machen; die Thrane schlagen dadurch weniger aus, machen das Leder heller, dieses nimmt auch bedeutend mehr an Fett auf, wodurch es schwerer und undurchlässiger wird. Manchmal kommt das Kolophonium auch im Handelsdégras vor, wo es aber als ein Fälschungsmittel angesehen werden muss.

Das *Palmöl*, auch *Palm butter*, *Palmfett*, wird nur selten in der Gerberei verwendet, häufiger kommt es als Zusatz zum Handelsdégras vor; doch könnte es gereinigt vielleicht für die Glacégare mit gutem Erfolge verwendet werden.

Das *Palmöl* stammt von Früchten der in Guinea einheimischen, aber jetzt in Afrika, Brasilien, Südamerika, Indien etc. angebauten Oelpalme her. Es ist ein orangegelbes bis orangerothes, butterartiges, bei 24–27° schmelzendes Fett, von körniger Beschaffenheit und einem angenehmen Geruch nach Veilchen. An der Luft bleicht es aus und wird leicht ranzig. Es besteht aus Palmitin, Stearin und Olein, nebst freien Säuren, Riech- und Farbstoffen. Es wird zur Seifenfabrikation verwendet.

Zum Einbrennen von Fett wird häufig *Japanwachs* verwendet. Dieses Fett emulsirt leicht mit Wasser und ist wegen seines ziemlich hohen Schmelzpunktes zum Einbrennen gut geeignet. Es besitzt aber eine sehr ungünstige Eigenschaft, nämlich eine grosse Krystallisirbarkeit; darum schlägt es auf dem damit geschmierten Leder leicht aus und bezieht zunächst die Narbe auf einzelnen Stellen mit einem leichten Anfluge, wodurch das ganze Leder fettig erscheint. Später bedeckt es die ganze Narbe mit einem weisslichen Staube, der schwarzes Leder arg verunstaltet.

*Japanwachs*, auch *Japantalg* genannt, ist kein Wachs, sondern ein Fett, welches aus den Steinfrüchten einiger Sumacharten in Japan, China und Singapur gewonnen wird und in kleinen Scheiben oder Tafeln in den Handel kommt. Das rohe Wachs wird geschmolzen, filtrirt und an der Sonne gebleicht. Es stellt dann eine blassgelbe, harte Masse von harzig talartigem Geruche und grossmuscheligen Bruch vor. Sein spec. Gewicht beträgt 0.98, sein Schmelzpunkt 40–55°. Bei längerem Liegen wird es gelber, und überkleidet sich mit einem weissen Staube, welcher aus prismatischen, mikroskopischen Kryställchen besteht; auch das Wachs selbst zeigt unter dem Mikroskope eine krystallinische Struktur.

Es lässt sich leicht und fast völlig verseifen, und besteht der Hauptmasse nach aus Palmitin und freier Palmitinsäure (9–13%), enthält auch kleinere Mengen von Stearin, Arachin und löslichen Fettsäuren.

Den oben besprochenen weissen Belag kann man nach W. EITNER auf braunem Leder auch künstlich bereiten, indem man es mit etwas Moëllon in dünner Lage bestreicht. Man kann auch mit dem Japantalg die Schmiere für braunes Leder verdicken, wenn man sie behufs besseren Anhaftens steifer haben will.

## 7. Mineralische Fette und Oele.

Von den Mineralfetten kommen hier weniger die Mineralöle, welche zum Schmieren von Maschinen verwendet werden, als die sog. Vaselinepräparate in Betracht. Das *Vaselin* ist eine fettähnliche, farb- und geruchlose Substanz, die in Amerika und Baku aus der Nafta, in Deutschland aus Bergtheer, in Oesterreich aus Ozokerit dargestellt wird.

Das *Vaselin*fett und *Vaselin*öl sind gleiche Stoffe, welche sich bloss durch den verschiedenen Schmelzpunkt unterscheiden. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach bestehen sie fast ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und Olefinreihe.

Das Vaselinfett, gemeiniglich *Vaseline* genannt, ist in rohem Zustande mehr oder weniger gelblichbraun, ganz rein aber farb- und geruchlos; es besitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine weiche, salbenartige Konsistenz. Das *Vaselin*öl ist dickflüssig und erstarrt in der Kälte; jedoch kann in der Lederzurichtung nur solches Vaselinöl verwendet werden, welches durch 1—2 Stunden auf  $-10^{\circ}$  abgekühlt nur dickflüssig wird, ohne beträchtlichere Paraffinmengen auszuscheiden, sonst würde es das Leder im Winter hart machen. Vaselin ist wie übrigens sämtliche Mineralfette luftbeständig, krystallisirt nicht aus und lässt sich nicht verseifen.

Das Vaselin schmiert die Leder ein, ohne sich mit der Hautsubstanz zu verbinden oder sie in irgendwelcher Weise zu schädigen. Es ist also vollkommen indifferent und macht auch die Leder nicht milde oder griffig, aber auch nicht fettig. Man kann damit das Leder ziemlich stark beschweren und zugleich auch die Wirkung der übrigen Fettstoffe reguliren, indem es die übrigen festen Fettstoffe auflöst und damit gleichartige, weiche und unkrystallinische Gemische giebt.

Das Vaselin wird daher zur Bereitung der Schmiere und auch zur Herstellung des Handelsdégras verwendet. Die Mineralfette kommen auch in den besten Marken der französischen Dégrassorten vor, aber sie pflegen nur in geringen Mengen vorhanden zu sein, indem sie nur dazu dienen, um das festere Lanolin aufzulösen und ihm den Eintritt in das Leder zu erleichtern. Es werden hierzu besonders die dünneren Mineralöle verwendet, welche zum direkten Einfetten der Leder aus dem Grunde ungeeignet sind, weil sie zu leicht durchschlagen. Dagegen werden sie zweckmässig zum Weichermachen zu stark gefetteter Leder verwendet, weil sie feste Fette leicht auflösen. So kommen sie häufig in den amerikanischen Ledern vor, welche mit dem Talge so vollgepfropft sind, dass sie steif wären, wenn sie durch Mineralöle nicht milde gemacht sein würden.

In der Fettschmiere wird das Vaselin anstatt des Talgs verwendet, wodurch das Leder weicher und auch mehr gefüllt wird. Weil es nicht krystallisirt, so verbleibt es im Leder und schlägt nicht durch; dabei bleibt das Leder trocken und verändert sich nicht, als wenn es mit dem Thrane geschmiert ist. Früher als der Talg theuer und das Vaselin billig war, wurde dieses viel häufiger als jetzt angewandt, wo sich das Preisverhältniss

umgekehrt hatte, aber dennoch wird es noch ziemlich häufig verwendet, und auch unter verschiedenen Namen den Gerbern empfohlen.

Mit dem Vaseline nahe verwandt und davon nur durch den höheren Schmelzpunkt unterschieden ist das *Paraffin*, und zwar je nach Bedarf in der schwerer oder leichter schmelzbaren Sorte.

Reines *Paraffin* ist farblos, geruchlos und durchscheinend, es brennt mit heller Flamme ohne Geruch. Je nach seinem Ursprunge hat es verschiedene Eigenschaften, sein Schmelzpunkt schwankt zwischen 27–75°.

### 8. Verschiedene andere Fettstoffe.

Hiermit ist die Reihe der in der Gerberei verwendeten Fette gar nicht erschöpft: ausnahmsweise oder zufällig werden noch manche andere benützt, so z. B. das amerikanische *Lardoil*, jenes Oel, welches sich beim langsamen Erstarren des Schweineschmalzes ausscheidet, *Sardinienöl*, welches beim Einsieden der Sardinen im Olivenöle übrig bleibt, das *Baumwollsamöl* (*Kottonöl*), *Rapsöl*, der *Leinölsatz*, sowie das *Wurstfett*, *Spülwasserfett* u. dgl., welche sämtlich auch zur Verfälschung des *Handelsdégras* dienen. Irgend eine Bedeutung besitzen aber diese Fette im Allgemeinen nicht, und wir werden uns daher lieber der Ausführung des Fettens selbst zuwenden.

### d) Die verschiedenen Verfahren des Einfettens.

Beim Einfetten muss man sich zunächst die speciellen Anforderungen der einzelnen Ledersorten vor Augen halten; man muss stets erwägen, was für eine Ledersorte geschmiert werden soll und durch welche Anwendungsart die Wirkung der als geeignet gewählten Fettstoffe am besten ausgenützt wird. Bei richtiger Erkenntniss der Wirkung der einzelnen Fettstoffe wird man auch deren Preis berücksichtigen können, ohne hierbei einzelne Fettstoffe nur ihrer Billigkeit wegen vorzuziehen.

Die *glacégaren* und *sämischgaren* Leder brauchen nicht noch separat gefettet zu werden, da sie genug Fett enthalten; auch die *alaungaren* Ledersorten werden gewöhnlich nicht gefettet, weil sie durch das Schlichten und Stollen genügend weich werden. So bleiben die *lohgaren*, *chromgaren* und durch kombinierte Gerbung hergestellten *Oberleder* in erster Reihe, dann die *eingebraunten Riemenleder* und zuletzt die *Riemen- und Sohlleder* in zweiter Reihe übrig, welche je nach Bedarf mehr oder weniger gefettet werden.

Was die Wirkung der einzelnen Fettstoffe anbelangt, haben wir sie bereits kennen gelernt, doch wollen wir dieselbe bei den hauptsächlichsten Fetten nochmals kurz und übersichtlich wiederholen. Man kann nämlich nach W. EITNER in Bezug auf jene Wirkung eine ansteigende Skala

aufstellen, bei welcher von der einfachen Anfüllung des garen Leders bis zur Fettgerbung vorgeschritten wird<sup>1)</sup>.

An jener niedrigsten Stufe stehen die mineralischen Fette, welche das Leder einfach anfüllen, dasselbe gar nicht fetten und sich mit der Hautsubstanz nicht verbinden. Deren günstigste Wirkung liegt in dem Auflösen der starren krystallisirbaren Fette (besonders der Stearinsäure), denen sie das Krystallisationsvermögen völlig wegnehmen. Ihr Schmiervermögen ist ein geringes, und allein verwendet, können sie kein mildes Leder ergeben.

Etwas höher steht der Talg; obwohl auch dieser in erster Reihe als Füllungsmittel angesehen werden muss, dient er doch bei dem Blank- und Riemenleder allein zum Fetten, um das Leder voller, standhafter und gewichtiger zu machen.

Das Wollfett ist noch grösstentheils bloss als Füllmittel zu betrachten, es verbessert aber eine Anzahl von Nebenwirkungen der Fettschmiere: so hebt es das Ausschlagen des Talges und das Anlaufen der Fette in der Kälte, beim Einbrennen macht es die Leder heller, trocknet bei der Verwendung nicht so sehr aus und verbilligt zuletzt die Fettschmiere.

Die meisten Thrane haben die Fähigkeit, das Leder zu schmieren, indem sie ihm Milde, Molligkeit, Zügigkeit und Fülle ertheilen, wie sie bei den Oberledern gewünscht wird; in diesem Falle wirkt aber das Fett nicht durch seine blossе Anwesenheit, sondern auch gerbend auf die Hautfaser ein, und nimmt so an dem Verfeinerungsprocesse des Leders selbst theil.

Diese Wirkung vermag in noch höherem Grade der echte Moëllon auszuführen. Dieser Fettstoff verleiht dem Leder eine griffige Milde und erhöhte Zügigkeit, ohne dass er sich im Leder als Fettstoff wahrnehmen lässt, das beste Kennzeichen für die richtige Vereinigung im Ledergewebe. Die gerbende Wirkung der dazu befähigten Fettstoffe wird, die eigentlichen fettgaren Leder ausgenommen, nur bei wenigen lohgaren und chromgaren Ledersorten ausgenützt, z. B. bei Lackleder und bei einigen Sorten Satin- und Farbenledern, bei welchen der Moëllon verwendet wird. Auch die Thrane vermögen, vielleicht infolge ihres Gehaltes an oxydirten Fettsäuren, sich mit den Lederfasern zu verbinden, aber nicht in dem Maasse, wie der Moëllon, auch nicht so schnell und so einfach.

Bei der Fettbehandlung des Leders selbst muss man also zunächst die passenden Fettstoffe im entsprechenden Verhältnisse auswählen, sodann die Schmiere richtig zubereiten und sie zuletzt zweckmässig verwenden, wobei in erster Reihe der Wassergehalt des Leders berücksichtigt werden muss. Was die verschiedenen Ausführungsweisen der Fettung anbelangt, so unterscheidet man das Einbrennen, die Tafelschmiere und die

---

1) „Der Gerber“, 1897, 553, 220.

Fassschmiere; beim Einbrennen wird trockenes Leder mit geschmolzenem Fette, bei der Tafelschmiere feuchtes Leder mit schmalzartigem Fette und bei der Fassschmiere nasses Leder mit wässerigen Fettbrühen eingefettet, obwohl hier auch mit der schmalzartigen Schmiere gefettet werden kann.

### 1. Das Einbrennen der Lederschmiere.

Das Einbrennen wird dort angewendet, wo man grössere Mengen starrer Fette (Talg, besonders Presstalg, Japanwachs, Wollfett, Mineralfett oder Stearinsäure) in die Leder einbringen will, „um dem Leder die Sprödigkeit, welche ihm von der Gerbung anhaftet, zu verringern, ihm weiter einen bestimmten Grad von Biegsamkeit und Anschmiegsamkeit zu verleihen, dasselbe widerstandsfähiger gegen äussere Einflüsse zu machen, und endlich, was dem Erzeuger oft als das wichtigste Endziel erscheint, um ein für ihn günstiges Gewicht zu erzielen“<sup>1)</sup>. Das Einbrennen wird beim Riemen- und Blankleder, und auch bei chagriniertem Oberleder angewandt, indem man bald herausgefunden hat, dass bei ungefetteten Oberledern das Korn besser herauskommt; man trägt die erwärmte Schmiere erst nach dem Chagriniere auf die Aasseite des trockenen Leders auf, man bekommt so zwar kein mildes Leder, aber einen schönen und standhaften Grain.

Zum Einbrennen von Blank- und Riemenledern wird häufig nur der Talg, manchmal mit Stearinsäure vermischt, verwendet; doch wird durch das Einbrennen dieser Ledersorten wohl ihr Gewichtsrendement aber nicht ihre Qualität gefördert. Es genügt ihnen ein Fettgehalt von 4—8% vollständig, während ihnen durch Einbrennen häufig ein solches von 25 bis 30% Talg beigebracht werden. Aber ein so beschwertes Leder bewährt sich in der Praxis nicht besonders gut, und man thut besser, den Talg theilweise durch neutrales Wollfett zu ersetzen, wodurch auch dem Ausschlagen des Talges und das Anlaufen des Leders in der Kälte vorgebeugt wird; auch wird dann das ungeschwärzte Leder heller, beim geschwärzten greift die Schwärze besser und das Leder trocknet nicht so sehr aus. Man mischt gewöhnlich 1 Th. Neutralwollfett und 2 Th. Ausschnittalg oder 1 Th. Wollfett und 1 Th. Kerntalg; für fester gegerbte Leder giebt man gleiche Theile Neutralwollfett und 2 Th. Ausschnittalg. Früher wurden dem Talg auch Vaseline und Paraffin zugesetzt, wodurch zwar das Ausschlagen der Fette beseitigt, aber die genügend feine Vertheilung der Fette im Leder nicht erreicht wurde; dagegen wird jetzt häufig zur Erreichung grösserer Starre Japanwachs zugesetzt.

Das Einbrennen wird in der Weise ausgeführt, dass man das möglichst trockene Leder in die bei 100—105° geschmolzenen Fette eintaucht

1) „Der Gerber“ 1897, 554, 232.



oder dass man das flüssige Fett mittelst Bürste oder Pinsel auf das trockene und vorgewärmte Leder aufträgt und durch diese durchdringen lässt. Bei der ersteren Methode schmilzt man das Fett am besten in doppelwandigen Kesseln, wie sie jetzt in verschiedenen Konstruktionen hergestellt werden <sup>1)</sup>, wobei in die Zwischenräume Dampf eingeleitet wird; dadurch wird dem Ueberhitzen von Fetten gänzlich vorgebeugt. Die Fette dringen dabei ziemlich ungleichmässig und nur in die gröberen Zwischenzellenräume, aber nicht in die Hautfasern selbst ein; um sie besser zu vertheilen, werden die Leder in kaltes Wasser geworfen, dadurch zieht sich die im Leder eingeschlossene warme Luft stark zusammen und die weicheren Antheile des erstarrenden Fettes werden in die feinsten Kanäle eingesogen. Die Leder werden dann entweder ausgestossen oder im Fasse gewalkt. Durch das Walken werden beim Einbrennen mit blossen Talge seine Fettkristallen theilweise zerstört und in amorphe Masse überführt; bei Anwesenheit von Wollfett erfährt das Fett eine bessere Vertheilung, indem das Lanolin ein bedeutendes Emulsionsvermögen besitzt. Durch das Walken wird das Leder griffiger, voller und heller in der Farbe und sieht selbst bei starker Fettung nicht verschmiert aus.

## 2. Die heisse Fettwalke.

Einen Uebergang zwischen dem Einbrennen und Einschmieren im Schmierwalkfasse bildet die *heisse Fettwalke*, wie sie von manchen amerikanischen Gerbern geübt wird, welche die Kunst verstehen, übergrosse Mengen Fett in das Leder einzubringen. Dabei werden die ziemlich getrockneten Leder in einem heizbaren Schmierwalkfasse mit einer leichter schmelzbaren Schmiere, deren Hauptbestandtheil das Wollfett ausmacht, ausserdem auch noch Talg, Vaseline, Lardoil u. a. m. enthält, tüchtig gewalkt.

## 3. Das Einfetten weicher Ledersorten.

Für die weichen Leder wird eine Schmiere vorbereitet, welche zur Verfeinerung des Leders beitragen soll; dies ist nur dann möglich, wenn die Schmiere solche Fette enthält, welche sich mit der Hautsubstanz eng verbinden und so das Leder nachzugerben vermögen. Diese Eigenschaften besitzen aber nur einige Thrane und der hieraus gebildete Moëllon, und müssen daher diese Stoffe in jeder guten Schmiere vorhanden sein. Man kann auch wirklich durch Zusammenschmelzen verschieden schwerer Thrane mit weicheren oder festeren Talgsorten eine grosse Anzahl Fettschmierungen von gleicher, aber auch verschiedener Konsistenz zubereiten, welche ganz verschiedene Resultate ergeben. Die besten Resultate werden durch Kombination der schwersten Thrane mit den weichsten Talgsorten erhalten, die un-

<sup>1)</sup> Z. B. von FRIEDRICH SPIESS & SÖHNE in Barmen-Wichlinghausen.

günstigsten bei Schmieren aus leichtestem Thrane und festestem Talge, weil hier das Fett sehr leicht durchschlägt. Aber die extremen Fettwirkungen dieser beiderlei Fettstoffe können ganz gut durch Moëllon, Wollfett, Vaseline u. d. gemildert werden. Den reinen, leider auch sehr theueren Moëllon kann man als eine ideal gute Fettschmiere betrachten, indem er dem loh-garen Leder die gewünschten Eigenschaften beibringt, ohne dass er sich durch fettiges Gefühl wahrnehmbar macht, was auch bei richtiger Fettschmiere möglichst erreicht werden soll. Leider wurde noch vor kurzem fast sämtliches Oberleder nach Gewicht gehandelt und der Gerber machte die grösste Mühe ein grösseres Gewichts-Rendement zu erzielen; erst in letzter Zeit, wo das amerikanische, nach Ausmaass verkaufte Leder mehr und mehr in Beliebtheit kommt, wendet sich die Sache zum Besseren und kann ein einsichtiger Lederfabrikant mit weniger Fett ein besser geschmiertes und zugerichtetes Leder erzeugen.

Die Auswahl und das Mengenverhältniss der Fette richtet sich nach der fabricirten Ledersorte und kann wohl niemand verlangen, dass wir an dieser Stelle sämtliche Ledersorten in dieser Hinsicht behandeln. Wir müssen uns diesbezüglich mit einigen Andeutungen begnügen<sup>1)</sup>.

Für Gewichtswaare müssen hauptsächlich indifferente Fette herangezogen werden, welche auch im Ueberschusse verwendet, keine ungünstige Nachwirkungen ausüben und ein noch ansehnliches Leder ergeben; diesen Bedingungen entspricht eine Schmiere aus Wollfett, Vaseline und leichtem Thran.

Für gute Handelswaare, welche auch gewichtig sein soll, wird die Schmiere aus den gewichtmachenden und auch gerbenden Fetten hergestellt. Man wird hier also neben den früher angeführten Fettstoffen auch das Handelsdégras verwenden können.

Bei feinen Ledersorten werden die indifferenten Fette in den Hintergrund treten, um dem echten Moëllon mehr Platz zu machen; doch werden neuerdings auch Seifen herangezogen, die besonders bei der Fettbrühe Verwendung finden. Bei feinen Wuchs- und braunen Kalbfellen, welche die höchsten Ansprüche an Milde, Griff, Aussehen und Anschmiegarkeit stellen, wird eine Schmiere verwendet, welche hauptsächlich aus gutem Moëllon mit etwa 10—12% neutralem Lanolin und Weichtalg besteht. Anstatt des reinen Moëllons kann man auch das nach französischer Art hergestellte Handelsdégras verwenden, wo man aber das Wollfett, welches in solchem Dégras stets vorhanden ist, weglässt.

1) „Der Gerber“, 1897, 556, 255.

#### 4. Die Tafel- und Fassschmiere.

In das weiche Leder wird die Schmiere entweder auf der Tafel oder im Fasse eingebracht. Die *Tafelschmiere* wurde früher als die beste Schmiermethode angesehen und wird auch noch jetzt bei den feinsten Ledersorten angewendet. Das Leder wird auf der Tafel stets in noch nassem Zustande gefettet, weil bei zu trockenem Leder das Fett rasch bis zur Narbenseite durchschlagen und diese verschmieren würde. Die Schmiere darf dabei nicht so dünn sein, dass sie bei normaler Temperatur von den aufgehängten Fellen abläuft, aber wieder auch nicht so fest, dass sie nur bei höherer Wärme in das Leder eindringen kann. Man soll also die Schmiere so konsistent herstellen, dass sie bei nur mässig erhöhter Temperatur auf den geschmierten Fellen haften bleibt und von denselben gleichmässig eingesogen wird. Zu diesem Zwecke bemüht man sich, die Fette leicht durchzumischen, was in dem Fettmischtopfe in richtiger Weise geschieht<sup>1)</sup>. Man kann auch durch Zusatz und Einrühren von 5—10 0/0 Wasser die Schmiere fester machen, wo sie dann auf dem Leder besser haftet, ohne dass ihr Schmelzpunkt erhöht wäre.

Bei der Massenfabrikation, wie sie in Amerika üblich ist und jetzt auch bei uns immer mehr um sich greift, muss die Tafelschmiere der *Fassschmiere* weichen. Bei dieser müssen die Leder etwas weniger feucht sein als für die Tafelschmiere, und soll auch die Feuchte gleichmässig im ganzen Leder vertheilt werden. Man thut am besten, wenn man die an der Luft abgewelkten oder abgepressten Leder in einem Haufen zusammengelegt 24 Stunden liegen lässt, damit sie gleichmässig anziehen. Oder man walkt die abgewelkten Leder in einem trockenen Drehfasse, worauf man sie wieder einen Tag am Haufen liegen lässt. Die Häute dürfen aber auch nicht viel zu trocken sein, weil sie sonst leicht verschmiert werden. Wenn man zum Fetten ein emulsionsfähiges Fett (z. B. Moëllon, Weissgerberdégras, Seife oder Wollfett) verwendet, so kann das Leder etwas feuchter sein, da die Schmiere besser hineingeht. Bei solchen Schmierungen, die auch auf der Tafel verwendet werden können, genügt zum Fassschmierungen die gewöhnliche Temperatur von etwa 25°, weil sie sich ohnehin bei dem Walken etwas erhöht, wodurch das Fett besser eindringt. Will man aber festere Schmierungen verwenden (bei der warmen Fettwalke), so muss die Schmiere wärmer in das Fass eingebracht oder das Schmierfass vorher mit Dampf angewärmt werden. Aber bei dem Anwärmen mit Dampf können die Leder bei unvorsichtigem Gebahren verbrühen, und man zieht daher die complicirteren und darum auch theueren mit warmer Luft heizbar eingerichteten Schmierfässer vor, wo die Temperatur ganz genau reguliert werden kann.

Manchmal werden die Tafel- und Fassschmiere in verschiedener Weise

<sup>1)</sup> Siehe Ing. J. JETTMAR's „Handbuch der Chromgerbung“, 361.

kombiniert. So kann man z. B. zuerst die feste Schmiere in das Leder einbringen, wobei man das Leder ziemlich stark abwalkt und das Fass höher anwärmt, dann werden die Leder herausgenommen, eingeweicht, abtropfen gelassen und nochmals recht tüchtig gewalkt; hierauf werden sie ausgesetzt und erhalten zuletzt eine Tafelschmiere mit gewöhnlicher, weicher Schmiere. Bei der Fettschmiere kann man auch eine ganz dünne Schmiere verwenden, welche beim Tafelschmieren abrinnen würde; dabei werden die Leder feuchter gehalten und bei gewöhnlicher Temperatur gewalkt.

### 5. Die Fettbrühe (Fat-liquor).

In Amerika erhalten jetzt die besseren Oberleder eine ganz dünne Fassschmiere mit einer wässrigen *Fettbrühe*, dem sogenannten Fat-liquor, deren Grundsubstanz eine gute neutrale Seife bildet. Diese Fettbrühe ist dem früher häufig angewendeten Urläuter oder Afterbrühe, „Sod-oil“, der alkalischen Waschbrühe der Sämischerberei nachgebildet, jener Brühe nämlich, welche man beim Waschen von fettgarem Leder mit einer Soda- oder Pottaschelösung erhält. Man ahmt diese Afterbrühe durch Emulgiren verschiedener Fette und Oele, wie Olivenöl, Ricinusöl, Klauenöl, Fischthran, neutrales Wollfett u. d. mit schwach alkalischen Lösungen, zumeist Seifenlösungen, nach. Es können hierzu sowohl weiche als auch harte Seifen, besonders die Ricinusöl- und Olivenölseife, verwendet werden; jene sind aus dem Grunde besser, weil sie sich leichter auflösen<sup>1)</sup>.

Die Zusammensetzung der Fettbrühe richtet sich nach der erzeugten Ledersorte. Nur um ein Beispiel zu geben, seien einige Vorschriften angeführt. Gute Fettbrühe erhält man durch Zerkochen von 1·5 kg guter Olivenölseife und 4·5 kg Olivenöl in 2—3 hl Wasser pro 100 kg feucht trockener Haut. Für Farbleder wird  $\frac{1}{2}$  kg Ricinusölseife und  $\frac{3}{4}$  kg Ricinusöl für gleiche Mengen empfohlen. Häufig wird auch das Türkischrothöl für die Fettbrühe herangezogen; so empfiehlt CHAS. LAMB für Kalbfelle<sup>2)</sup> eine Brühe aus 6 Th. Olivenölseife,  $1\frac{1}{4}$  Th. Ricinusölseife,  $\frac{1}{2}$  Th. Dégras,  $\frac{1}{4}$  Th. Türkischrothöl, 7 Th. Glycerin und Wasser nach Bedarf.

Die Fette und Oele werden zunächst in dem früher bereits erwähnten (S. 278) Fettmisch- und Schmelzapparate geschmolzen und tüchtig zusammengerührt und dann mit Wasser emulsirt; dabei werden auch die bereits emulsirten Fette (wie Moëllon, Dégras, Lanolin, Türkischrothöl) zugesetzt. Das Emulgiren wird entweder in einer dem Eiweisschlagtopfe ähnlicher Vorrichtung, oder bei grösserem Betriebe in einem Fettemulsor<sup>3)</sup> ausgeführt.

1) Darüber wird ausführlicher gesprochen in Ing. Chem. JOS. JETTMAR's „Handbuch der Chromgerbung“, 358 u. f.

2) In „Leather Trades Review“, 1899.

3) Diese baut u. a. das Beigedorfer Eisenwerk für Molkereizwecke.

Das Einfetten führt man am besten in einem Schmierwalkfasse, welches mit Luft vorgewärmt und vermittels eines Ventilators ausgesaugt werden kann, aus: man giebt die Felle mit hinreichendem, lauem Wasser (bei Chromleder kann die Wärme bis  $60^{\circ}$  betragen) in das Walkfass, in welches dann auch die emulsirte Fettbrühe zugesetzt wird. Ist kein Walkfass mit einer solchen Vorrichtung vorhanden, dass man die Fettbrühe während des Laufens zuführen kann, so muss man die Fettbrühe durch die Klappe einlassen und die Trommel dann so schnell wie möglich in Gang versetzen. Nach  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{3}{4}$  stündigem Laufen ist das Fett in das Leder eingetreten und es bleibt eine milchig getrübe Flüssigkeit zurück.

Diese Schmiermethode wird zumeist bei Chromledern und einigen Kombinationsledern angewendet, doch könnte sie auch bei dem gewöhnlichen, lohlgaren Leder mit grossem Vortheil benützt werden, weil das Leder dadurch an Milde, Fülle und Wasserdichtigkeit gewinnt, ohne dass es sich fettig anfühlt. Gute Resultate hat H. R. PROCTER mit etwa 10% neutraler Ricinusölseife und 5% Ricinusöl erhalten, nach dem Gewichte des trockenen Leders gerechnet. Die Seife wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung sammt dem Oel in genügender Menge warmen Wassers emulsirt, und in der so zubereiteten Fettbrühe wurden die getrockneten Leder zunächst gedreht, dann kurze Zeit gewalkt; bei nassen Fellen würde man etwas länger walken müssen, aber die erste Methode dürfte für Massenfabrikation gut geeignet sein.

In letzter Zeit kommen auch verschiedene Fettschmierer von unbekannter Zusammensetzung auf den Markt, vor welchen wir die Gerber eindringlich warnen möchten. Ein tüchtiger Gerber braucht und muss wissen, womit er arbeitet, damit er sich in Ausnahmefällen zu helfen weiss; eine Vorschrift ist für ihn nur dann von Werth, wenn er weiss, warum so und nicht anders gearbeitet werden soll. Ausserdem verbirgt sich häufig unter hochklingendem Namen ein wenig zweckmässiges Gemisch, dessen Preis mit seinem wirklichen Werthe in keinem Verhältniss zu stehen pflegt.

---

## IX. Abschnitt.

# Das Buntfärben, Bleichen und Schwärzen des Leders.

---

Die verschiedenen Ledersorten gehen schon aus der Gerbung mannigfaltig gefärbt heraus: die alaugaren und glaçégaren Leder weiss, das Sämischleder gelblich, das lohgare Leder von hellbraun (bei der Sumachgerbung) durch alle Stufen von braun bis zu braunroth (bei Quebracho- und Hemlockgerbung) hinüber. Aber diese Farbenskala genügt den Anforderungen der Konsumenten nicht: viele Leder werden noch heller bis weiss gefordert, so z. B. das sämischgare Handschuhleder, häufig auch schwarz (Schuhoberleder, Handschuhleder) oder bunt gefärbt (Saffiane, Schuhoberleder, Luxusleder). Nicht selten muss man das Leder (z. B. Glaçéleder) auch aus dem Grunde aufhellen oder bleichen, um darauf helle Farbtöne ausfärben zu können.

### a) Begriff der Lederfärberei.

Zum Färben werden sowohl lösliche als auch feste Farbstoffe verwendet; die eigentliche Lederfärberei besteht jedoch in solchen Verfahren, bei denen Farbstoffe stets nur in gelöster Form verwendet werden; dabei sollen die hierzu geeigneten Stoffe, die sogen. Farbstoffe, welche die gewünschte Färbung geben, weder durch die gewöhnlichen Lösungsmittel (Wasser und Alkohol) wieder entfernt werden können, noch bei Verwendung des Leders abfärben. Dabei bleibt sich gleich, ob die Leder bloss in der oberen Schichte, gewöhnlich in der Narbenschichte, oder durch die ganze Masse hindurch, also durchgefärbt werden. Ausnahmsweise werden auch feste, farbige Stoffe zur Färbung der Oberfläche verwendet, wo dann kein Ausfärben des Leders, sondern bloss ein Anstreichen desselben erfolgt.

Bezüglich der sich beim Färben abspielenden Prozesse bleibt es sich ziemlich gleich, was für eine Hautsorte gefärbt wird, ob ein feines Lammfellchen oder eine dicke Büffelhaut, da ja zwischen beiden in chemischer Zusammensetzung gar kein und in histologischem Bestande nur der einzige Unterschied besteht, dass das Schaffell aus einer geringeren Anzahl feinerer Faserbündel als die Büffelhaut zusammengesetzt ist. Dagegen übt die Gerbungsmethode auf die Lederfärbung einen grossen Einfluss. Bei den verschiedenen Gerbverfahren werden ja auch in chemischer Hinsicht äusserst verschiedene Gerbmittel angewendet, die nicht nur der Haut ganz abweichende Eigenschaften verleihen, sondern auch den Farbstoffen gegenüber sich äusserst verschieden verhalten. Diese verschiedenen Einflüsse zeigen sich auch bei der Bleiche in recht bedeutendem Grade.

Wir wissen bereits, dass die gelatinösen Hautfasern, aus welchen die Blösse besteht, eine sogen. amphotäre Verbindung darstellen, indem sie sowohl basische als auch saure Eigenschaften aufweisen und sich daher nicht nur mit sauer, sondern auch mit basisch reagirenden Farbstoffen verbinden. Eine gereinigte und völlig entkalkte Blösse kann daher säureziehende und basische Farbstoffe direkt aufnehmen. Die neutrale Hautfaser vermag ja die Säuren selbst aus stark verdünnten Lösungen<sup>1)</sup> aufzunehmen und zwar mit solcher Kraft, dass die übrigbleibende Flüssigkeit auf das Lackmuspapier neutral reagirt; aber sie absorbiert auch die Aetzalkalien aus ihren Lösungen mit vielleicht gleicher Stärke. Aus diesem Grunde werden beim Anfärben der Blösse manche Holzfarbstoffe sogar in der Weise zersetzt, dass der färbende Grundstoff frei gemacht wird und sich nach Bedarf entweder mit der saueren oder mit der basischen Gruppe der Hautsubstanz verbindet, so dass sich der Farbstoff entwickeln kann.

Das Leder besitzt dieses Aufnahmevermögen gegenüber den verschiedenen Farbstoffen nicht, und weist auch je nach der Gerbungsart sehr abweichende Eigenschaften auf. Manche Gerbprozesse bestehen ja in einer Fixation von schwachen Basen und Säuren durch die Hautsubstanz, wodurch die ursprüngliche Fähigkeit der Hautfaser Farbstoffe verschiedener Reaktionen aufzunehmen, völlig abgeändert wird. Bei dem lohgaren Leder z. B. wurden vegetabilische Gerbstoffe, obwohl saurerer Natur, dennoch ganz frei aufgenommen; es kann daher nicht überraschen, dass dieses Leder die basischen Farbstoffe zumeist ohne jeden Zusatz aufnimmt und zwar um so mehr, als sie mit den Gerbstoffen unlösliche Verbindungen eingehen. Diese Farbstoffe verbinden sich wahrscheinlich nur mit den Gerbstoffen und bilden damit Farblacke, ohne dass die Hautsubstanz selbst davon berührt wäre. So könnten wir uns die verschiedenen Färb-

---

<sup>1)</sup> So z. B. aus einer zehntelnormalen Schwefelsäurelösung, die in einem Liter Wasser bloss 4.9 gr Schwefelsäure,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , enthält.

ungen bei einer und derselben Haut mit der gleichen Farbstofflösung erklären; wenn nämlich eine und dieselbe Haut in mehrere Stücke zerschnitten und jedes Stück mit einem anderen vegetabilischen Gerbstoffe ausgegerbt wird, so färbt dann ein und derselbe Farbstoff in verschiedenen Farbennüancen aus. Diese Unterschiede treffen wir in der Praxis sehr häufig an, wenn das gleiche Häutematerial mit verschiedenen Gerbstoffen ausgegerbt wurde, wo man sich dann wundert, dass aus einer und derselben Färbeflotte verschiedene Ausfärbungen resultiren.

Dabei zeigt die hyaline Schichte, welche als eine äusserst zarte Membran die Lederschichte bedeckt und deren chemische Zusammensetzung uns bisher völlig unbekannt ist, ein abweichendes Verhalten, indem es auf die Farbstoffe ganz anders als die gelatinösen Hautfasern reagirt. Sie absorbiert, wie es scheint, die basischen Farbstoffe in geringerem Maasse, die Phlobaphene dagegen und vielleicht auch die säureziehenden Farbstoffe vielmehr als die Lederschichte. Infolge dessen färbt sie sich wohl bei der Lohgerbung dunkler, bei der Ausfärbung mit basischen Farbstoffen dagegen heller als die tieferliegenden Lederschichten. Dabei ist die hyaline Schichte auch zur Beschädigung bei den vorbereitenden Arbeiten, so beim Abhaaren und Entkälken, resp. Beizen, sehr geneigt; wird sie aber thatsächlich beschädigt, so erfolgt bei den basischen Farbstoffen eine ziemlich unegale Ausfärbung, was einen bedeutenden Nachtheil dieser Farbstoffe ausmacht<sup>1)</sup>.

## b) Eigenschaften und Eintheilung der Lederfarbstoffe.

Bevor wir zur weiteren Besprechung der einzelnen Färbeoperationen übergehen, müssen wir die Eigenschaften der Lederfarbstoffe und die davon abhängige Eintheilung derselben wenigstens in den Grundzügen kennen lernen.<sup>2)</sup>

Als Lederfarbstoff kann nach Dr. J. PÄSSLER<sup>3)</sup> nur eine solche Substanz dienen, welche in Wasser oder Alkohol löslich ist und zum Leder eine solche Verwandtschaft besitzt, dass sie von demselben aus ihrer Lösung aufgenommen wird und ihm eine charakteristische Färbung ertheilt; dabei soll die Substanz weder abfärben, noch durch Wasser oder Alkohol abwaschbar sein. Zur Lederfärberei können aber auch solche

1) H. R. PROCTER in einem Aufsätze über Lederfärberei im „The Journal of the Society of chem. Industry“, vom 31. Jänner 1900; deutsch übersetzt in der „Deutschen Gerber-Zeitung“ 1900, **33**, Nr. 83 u. f.

2) Wer sich darüber ausführlicher belehren will, dem sei die Schrift „Das Färben des lohgaren Leders“ von Ing. JOS. JETTMAR (Leipzig, B. F. Voigt, 1900) empfohlen.

3) In seinem Aufsätze „Die Färberei des lohgaren Leders“ im 8. Jahresberichte der deutschen Gerberschule zu Freiberg in Sachsen, 1897.



Stoffe dienen, die zwar im fertig gebildeten Zustande in Alkohol oder im Wasser unlöslich sind, dagegen aus zwei oder mehreren im Wasser löslichen Stoffen erst auf dem Leder durch gegenseitige Einwirkung entstehen können. Mit unlöslichen Farbstoffen kann daher nicht direkt, sondern nur in der Weise ausgefärbt werden, dass man sie aus ihren löslichen Bestandtheilen erst auf dem Leder selbst darstellt; direkt könnte man solche Farbstoffe nur zum Anstreichen oder Tünchen verwenden.

Die Farbstoffe, soweit sie in der Lederfärberei Verwendung finden, können von verschiedenen Standpunkten aus in mehrere Gruppen vertheilt werden, so können wir natürliche und künstliche, vegetabilische und mineralische, weiter substantive oder direkte und adjektive oder Beizenfarbstoffe unterscheiden. Substantive Farbstoffe sind diejenigen, welche, wie z. B. Kurkuma, Orseille, Orlean, die Hautfaser unmittelbar, also ohne irgend eine Beize färben; adjektive dagegen solche, die nur unter Mitwirkung von Beizen ausfärben, z. B. die sämtlichen Farbhölzer, Kochenille u. a.

Monogenetisch (einfarbig) nennt man diejenigen Farbstoffe, welche nur eine einzige Farbe, wenn auch in mehreren Abstufungen eines und desselben Tones, hervorzubringen vermögen. Polygenetisch (mehrfarbig) sind die als „färbende Grundstoffe“ zu betrachtenden Farbstoffe, welche fähig sind, mehrere Farben, je nach den zur Erzeugung der letzteren angewandten Beizen, hervorzubringen, wie dies z. B. bei den Holzfarbstoffen der Fall ist.

Mit den künstlichen, unter dem Namen Theer- oder Anilinfarbstoffen allgemein bekannten Farbstoffen, kann stets (wir sprechen immer nur von den in der Lederfärberei angewandten Farbstoffen) direkt gefärbt werden; in den natürlichen Farbstoffen giebt es aber eine Anzahl solcher, welche stets einen Zusatz von bestimmten Stoffen, den sogen. Beizen verlangen, damit die Färbung hervorgebracht wird.

Trägt man z. B. eine wässrige Abkochung von Blauholz auf das loh-gare Leder auf, so erscheint dieses nicht blau, sondern unansehnlich bräunlich gefärbt. Soll das Leder mit diesem Blauholzabsude blau gefärbt werden, so muss man das Leder noch nachträglich mit einer Sodalösung und hierauf mit einer Alaunlösung bestreichen; erst nach mehrmaliger Wiederholung dieser drei Aufträge in der angeführten Reihenfolge, wird das Leder schliesslich blau gefärbt.

Mischt man die Blauholzabkochung, Soda- und Alaunlösung in einem hohen Glascylinder zusammen, so scheidet sich ein dichter blauer Niederschlag ab, der sich bald zu Boden setzt, während die darüber stehende Flüssigkeit fast farblos ist. Dieser blaue Niederschlag ist der eigentliche Farbstoff, während die Blauholzabkochung nur einen Bestand desselben enthält; dieser letztere muss sich also zuerst mit der Thonerde, einem Bestandtheile des Alaunes, zu einer unlöslichen Verbindung, d. i. zu dem

eigentlichen Farbstoffe vereinigen. Den in der Blauholzabkochung wirk-samen Bestandtheil bezeichnet man als färbenden Grundstoff, die Verbindung desselben mit der Thonerde als Farblack; im obigen Falle bekommen wir also einen Thonerde-Lack des Blauholzes.

Würde man beim Ausfällen des Niederschlages im Glascylinder an-statt des Alauns den Eisenvitriol anwenden, so entsteht ein Niederschlag von Blauholz-Eisenoxydul-Lack, welcher wesentlich dunkler gefärbt ist als der Thonerdelack. Aehnlich geben das Zinnsalz einen lebhaft rothvioletten, die Kupfersalze einen grünblauen und die Chromsalze einen dunkelblauen Farblack. Man kann also mit dem färbenden Grundstoffe des Blauholzes verschiedene Farbennüancen erhalten, welche sich nach der Natur des zugesetzten Metalloxydes richten; dabei wirkt das Metallsalz auf den färbenden Grundstoff des Blauholzes als Beize ein.

Ein Zusatz von Beize ist also den Beizenfarbstoffen unumgänglich nöthig, und wird eine solcher nicht ausgeführt, so fehlt man gegen die Grundlehren der Färberei, was sich dann nach Abtrocknen der Leder in einer ungleichmässigen, unansehnlichen und häufig auch ungewünschten Färbung kundgiebt. Selbst das lohlgare Leder, welches schon eine Beize, nämlich den Gerbstoff, enthält, erfordert noch einen Beizezusatz, weil der Gerbstoff in den meisten Fällen nicht ausreicht, wie wir dies beim Auf-tragen des Blauholzabsudes kennen gelernt haben.

Aber die Farblacke entstehen aus den färbenden Grundstoffen mit Metallsalzen nur unter gewissen Umständen. Wenn wir z. B. zu einer neutralen Blauholzabkochung eine Lösung von Alaun oder Thonerde-sulphat zusetzen, so entsteht kein Niederschlag, vielleicht nur eine ge-ringe Färbung; es scheidet sich also der Thonerdelack des Blauholzes nicht aus, sondern dieser bildet sich erst, wenn ein wenig Alkali oder ein Alkalisalz, also Ammoniak, Soda oder dergleichen zugesetzt wird. Ebenso scheidet sich auch ein tiefblauer Niederschlag reichlich aus, wenn anstatt des Alauns (oder Thonerdesulfates) und des Alkali (oder des Alkalisalzes) zu der Blauholzabkochung das Thonerdeacetat zugesetzt wird.

Die Thonerde hat nämlich im Alaun eine bedeutend grössere chemische Verwandtschaft zu der darin enthaltenen Schwefelsäure als zu dem färbenden Grundstoffe; wird aber noch ein Alkali zugesetzt, so bindet dieses die starke Mineralsäure (hier die Schwefelsäure), zu welcher sie eine stärkere chemische Verwandtschaft besitzt als zur Thonerde, die dadurch freigemacht wird und mit dem färbenden Grundstoffe des Blauholzes den entsprechenden Farblack bildet.

Das Thonerdeacetat (die essigsäure Thonerde) wirkt auf eine andere Art: mit Thonerdesulfat zusammengebracht entstehen durch Doppelspalt-ung Thonerdeacetat und Natriumsulfat. Im Thonerdeacetat ist die Thon-erde an eine ziemlich schwache Säure gebunden, so dass ihre chemische Verwandtschaft zu dem färbenden Grundstoffe eine grössere ist als zur

Essigsäure; so verlässt die Thonerde die Essigsäure und bindet sich mit dem färbenden Grundstoffe zu einem Farblack. Dieser kann also auch direkt entstehen, wenn zu der Blauholzabkochung die Lösung von Thonerdeacetat zugesetzt wird. Dass man dies in der Praxis nicht thut, ist nur in dem bedeutend höheren Preise des Thonerdeacetats begründet.

Aehnlich wie das Thonerdesulfat und die Blauholzabkochung verhalten sich auch andere Metallsalze und die übrigen Beizenfarbstoffe. Wird also eine Farbholzabkochung, die einen färbenden Grundstoff enthält, mit einer Metallsalzlösung versetzt, in welcher das Metalloxyd an eine starke Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) gebunden ist, so muss entweder eine alkalische Substanz (Ammoniak, Soda, Ammoniumkarbonat) oder Natriumacetat zugesetzt werden, wenn sich der Farblack bilden soll. Versetzt man aber die Farbholzabkochung mit einem essigsäuren Metallsalze, so entsteht der entsprechende Farblack direkt; ebenso wenn zu einer alkalischen Farbholzabkochung eine Metallbeize zugesetzt wird. In der Lederfärberei werden besonders die Eisen-, Chrom- und Thonerdebeizen verwendet; diese letzteren geben die hellsten, wogegen die Eisensalze die dunkelsten Farblacke.

Während also mit den substantiven, direkten oder monogenetischen Farbstoffen direkt, ohne jeden Zusatz gefärbt werden kann, muss bei dem Ausfärben mit den adjektiven, Beizen- oder polygenetischen Farbstoffen stets eine Beize zugesetzt werden, so dass ein Farblack entsteht. Dabei wird das Ausfärben mit den Beizenfarbstoffen zumeist in zwei Bädern ausgeführt, indem gewöhnlich zuerst eine Beizenlösung, sodann die Farbstofflösung aufgetragen wird; manchmal wird aber umgekehrt zuerst gefärbt und dann gebeizt, ausnahmsweise werden Beize und Farbstoff gleichzeitig in einer einzigen Lösung auf der Hautfaser befestigt.

Nur selten verwendet man in der Lederfärberei auch einige künstliche, in Wasser unlösliche Mineralfarbstoffe, am meisten noch das schwefelsaure Bleioxyd zum Aufhellen der lohgaren Leder, sodann Chromgelb und Berliner Blau zum Gelb- und Blaufärben derselben. Das schwefelsaure Bleioxyd (das Bleisulfat) wird durch doppelte Umsetzung von Bleizucker (essigsäurem Blei) und Schwefelsäure gebildet; auf die Ausführung kommen wir noch zurück. Das Berliner Blau wird durch Einwirkung irgend einer Ferrisalzlösung (z. B. von Eisenchlorid), auf die wässrige Lösung von gelbem Blutlaugensalz, das Chromgelb (chromsaures Blei) aus gelöstem Kaliumbichromat mit Bleiacetat erhalten.

In der letzten Zeit haben die Theer- oder Anilinfarbstoffe in der Lederfärberei grosse Wichtigkeit erlangt und nehmen jetzt von sämtlichen Farbstoffen die erste Stelle ein; über dieselben werden wir noch ausführlicher berichten, hier wollen wir uns mit der Angabe begnügen, dass von ihnen stets nur die direkt färbenden, wasserlöslichen Farbstoffe benützt werden.

Damit haben wir die verschiedenen Farbstoffe kennen gelernt und vermögen sie jetzt in etwa nachfolgende Gruppen einzutheilen.

I. *Lösliche Farbstoffe*, subjektive, direkte oder monogenetische (einfarbige) Farbstoffe, welche im Alkohol und Wasser löslich sind und die Faser unmittelbar, ohne jede Beize, aber nur in einer Farbe ausfärben:

a) Künstlich hergestellte Farbstoffe (Anilin- oder Theerfarbstoffe);

b) natürliche Farbstoffe (z. B. Curcuma, Orseille).

II. *Unlösliche Farbstoffe*, welche im Wasser und Alkohol unlöslich sind, dabei auf dem Leder aus zwei oder mehreren löslichen Verbindungen hergestellt werden müssen:

a) Beizenfarbstoffe, adjektive oder polygenetische (mehrfarbige) Farbstoffe, die kein direktes Färbevermögen besitzen, sondern erst durch Einwirkung eines geeigneten Beizmittels auf den färbenden Grundstoff einen Farblack bilden, der als eigentlicher Farbstoff betrachtet werden muss. Sie geben mit verschiedenen Beizen auch verschieden gefärbte Farblacke und können daher zu mehreren Farben verwendet werden (Farbhölzer).

b) Mineralfarbstoffe, welche durch Umsetzung ihrer löslichen Bestandtheile auf dem Leder selbst hergestellt werden (Bleisulfat, Berliner Blau, Chromgelb).

Wir wollen nun die hauptsächlichsten Farbstoffgruppen, wenigstens in den groben Umrissen, näher besprechen.

### 1. Theer- oder Anilin-Farbstoffe.

Der erste Anilinfarbstoff, das Fuchsin, wurde erst im Jahre 1858 gleichzeitig von A. W. HOFMANN in Berlin und VERGUIN in Paris erfunden. Aber in stauend kurzer Zeit wurden verschiedene Methoden zur Erzeugung äusserst mannigfaltiger und zahlreicher Theerfarbstoffe ausgearbeitet, so dass man jetzt fast 2000 verschiedene Theerfarbstoffe fabrizirt. Man verwendet sie besonders zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle, von Leder, Rauchwaaren, Papier, Stroh, Federn u. a. m., aber auch von Weinen, Konditorwaaren, Likören und vielen anderen Speisen und Getränken, obzwar sie hier wohl nicht am Platze sind. Ihre Benennungen stammen von dem Rohmateriale, dem Theer, und ihrer Stammverbindung, dem Anilin her.

Die in der ersten Zeit erzeugten Farbstoffe waren bis auf geringe Ausnahme ganz andere Verbindungen, als sie jetzt durch bessere Methoden und in einer besser geeigneten Zusammensetzung hergestellt werden; wir können uns auch aus der grossen Anzahl derselben leicht diejenigen auswählen, welche unseren Anforderungen am besten entsprechen. Dies

gilt auch hinsichtlich der Lichtechtheit: die früher hergestellten Anilinfarbstoffe waren ziemlich unecht und verblassten in verhältnissmässig kurzer Zeit, wogegen jetzt ziemlich lichtechte Anilinfarbstoffe erzeugt werden, deren Lichtbeständigkeit derjenigen der natürlichen Farblacke gar nicht nachsteht, sondern dieselben eher noch übertrifft.

Die meisten Anilinfarbstoffe werden von den verschiedenen Farbfabriken auch mit verschiedenen Namen belegt, so dass deren Verwechslung nicht ausgeschlossen ist. Ausserdem kommen die meisten Farbstoffe in mehreren Nüancen vor, welche mit den Anfangsbuchstaben der entsprechenden Farben bezeichnet werden, so mit G für gelben, mit B für blauen und R für rothen Stich. Die Buchstaben werden auch doppelt oder mehrfach angeführt, wodurch ausgedrückt werden soll, dass der betreffende Farbstoff jener Farbe noch stärker zuneigt; anstatt des mehrfachen Anführens eines und desselben Buchstabens werden demselben häufig die entsprechenden Zahlen vorgesetzt.

Die Anilinfarbstoffe werden in verschiedene Gruppen eingetheilt, von denen uns die nachfolgenden berühren:

*a) Substantive Baumwollfarbstoffe* finden in der Lederfärberei wegen ihrer Farbenechtheit eine zwar steigende aber im allgemeinen dennoch nur beschränkte Anwendung. Sie sind in Wasser vollständig löslich, aber die meisten werden durch hartes Wasser ausgefällt, sodass ein solches zu vermeiden oder weich zu machen ist. Von diesen Farbstoffen werden zumeist nur Bordeaux, Chrysophenin, Columbia-Blau, Congo-Echtblau, Congo-Orange, Curcumin und Diamin-Roth verwendet.

*β) Basische Farbstoffe* sind meist salzsaure (aber auch essigsäure, oxalsäure, schwefelsäure, salpetersäure u. a. m.) Salze künstlicher, organischer Basen; die freien Basen sind farblos, in ihnen ist aber eine farben-erzeugende Gruppe, das sog. Chromophor enthalten, welches sich mit Säuren in gefärbte Salze verbindet. Beim Färben zersetzen sich die Farbstoffsalze, die Säure verbleibt in der Flotte, das Chromophor verbindet sich dagegen mit der vorhandenen Säure (bei lohgarem Leder z. B. mit dem Gerbstoffe) und bildet einen wenig oder gar nicht löslichen Farblack, wodurch das Leder gefärbt wird.

Die zur Lederfärbung verwendeten Farbstoffe lösen sich im Wasser auf, aber durch Alkalien, alkalische Erden oder deren kohlen-säure Salze werden die freien Chromophore aus diesen Lösungen ausgeschieden, so dass man im Wasser mit beträchtlicherer vorübergehender Härte (S. 77) die Erdalkalien mit Essigsäure neutralisiren muss; geschieht dies nicht, so fällt die Färbung viel matter aus. Beim harten Wasser ist ein Essigsäurezusatz unerlässlich, dieser richtet sich nach der Härte des Wassers. Man rechnet für jedes Cubikmeter Wasser und für jeden deutschen Grad vorübergehender Härte 21·5 gr 90<sup>o</sup>/<sub>10</sub> iger Essigsäure; zur Korrektur von 10 m<sup>3</sup> eines Wassers mit 6·5<sup>o</sup> vorübergehender Härte wären also 21·5

$\times 10 \times 6.5 = 1397.5$  gr konzentrierter Essigsäure zuzusetzen. Aber auch bei weichem Wasser ist es häufig von Vortheil, der Flotte ein wenig Essig- oder Milchsäure beizufügen, da durch diese Säuren die Lederfasern in der Narbe ein wenig anschwellen und sie derart für die Farbe aufnahmefähiger machen, was besonders bei minder gekälkten Ledern in grösserem Maassstabe stattfindet als bei den stark gekälkten; hierzu genügen je nach der Farbe 3 bis 20 gr der betreffenden Säure.

In Deutschland werden zur Lederfärberei die basischen Farbstoffe überwiegend angewandt, und zwar nicht nur für lohbares, sondern auch für weisbares und manchmal auch für alaubares Leder. Dabei genügen aus der grossen Anzahl der basischen Farbstoffe nur einige wenige, um sämtliche Hauptnünancen herzustellen, so das Auramin, Rheonin A pat., Juchtenroth, Cerise, Baumwollblau, Diamantgrün, Vesuvium, Lederbraun und Corvolin; die übrigen Farbstoffe, besonders das Baumwollblau, werden zumeist nur zum Grundiren und Abtönen verwendet.

Die basischen Farbstoffe besitzen eine sehr grosse Farbkraft und zeichnen sich durch die Schönheit und Reinheit ihrer Farbentöne aus; da aber eine ziemlich geringe Farbstoffmenge zum Ausfärben genügt, so sind sie auch weniger luft- und lichtbeständig, wovon nur einige wenige (z. B. das Methylenblau) eine Ausnahme machen.

Wegen der besonders grossen Farbkraft genügen recht geringe Farbstoffmengen, um satte Töne zu erzielen, so erhält man zumeist schon mit 1 0/0 Farbstoff sehr dunkle, mit  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  0/0 mittlere Töne; für Dunkelblau und Tiefschwarz sind aber 3 0/0 und noch mehr Farbstoff nöthig. Aber aus demselben Grunde empfiehlt es sich, die Färbung in zwei oder drei Bädern auszuführen, damit ein gleichmässiges Anfallen des Farbstoffes erzielt wird. Auch muss die Farblösung völlig klar und keine ungelösten Farbstoff-Partikelchen schwebend enthalten, da sonst Flecke und Streifen entstehen.

Aber die basischen Farbstoffe zeigen noch andere Nachtheile. So fallen sie wegen ihrer grossen Verwandtschaft zu den Gerbstoffen schnell an und zeigen die Neigung, unregelmässig auszufärben, ohne dass sie das Leder genügend durchdringen. Ausserdem ist in den lohbaren Ledern der Gerbstoff nicht überall gleichmässig vertheilt und wird sich daher dort, wo sich mehr Gerbstoff vorfindet, auch eine grössere Menge von dem Farbstoff niederschlagen, als an denjenigen Stellen, wo im Leder weniger Gerbstoff vorhanden ist. Man muss deswegen den überflüssigen Gerbstoff durch tüchtiges Auswaschen, noch besser Walken, aus dem Leder zu entfernen trachten. Wird der lösliche Gerbstoff vor dem Ausfärben nicht völlig beseitigt, so „blutet“ er in die Farbflotte aus, verbindet sich dort mit dem Farbstoff und schlägt sich als unlöslicher Farbstofflack aus, welcher dann an der Oberfläche des Leders haften bleibt und sie fleckig ausfärbt. Da man aber voraussetzen kann, dass verschiedene

Gerbstoffe auch ungleich gefärbte Farblacke abgeben, so wird das ausgewaschene Leder noch mit Sumach nachgegerbt, damit die verschiedenen Häute einen und denselben Gerbstoff enthalten und dieser sich womöglichst gleichmässig in der Narbe vertheilt. Ausserdem trägt der Sumach auch zum Aufhellen der Farbe und zur Milde des Leders bei.

Die Unzukömmlichkeit der basischen Farbstoffe hinsichtlich ihres schnellen Anfallens kann zuweilen durch leichtes Ansäuern der Farbflotte durch eine schwache Säure, z. B. durch Essig- oder Milchsäure abgeschwächt werden, wie wir dies bereits früher empfohlen haben.

Aber das Auswaschen und Nachgerben mit süssen Sumachbrühen genügt nach HUMMEL und PROCTER<sup>1)</sup> keinesfalls zur völligen Unschädlichmachung des umgebenden Gerbstoffes und sie empfehlen daher die Leder in eine 45° warme Lösung von Brechweinstein zu bringen, wodurch der überschüssige Gerbstoff völlig ausgefällt wird; aber der Weinstein stumpft das Feuer der Farben beträchtlich ab und es treten dann auch beim späteren Stossen auf der Glänzmaschine die narbenbeschädigten Stellen noch stärker auf.

Eine andere Schattenseite der basischen Farbstoffe besteht in dem Auftreten eines eigenthümlichen Metallglanzes, dem sog. Bronziren. Dieser bekannte zweifarbige Effekt wird durch die Lichtreflektion mancher Farbstoffe hervorgebracht, indem ein Theil der Farbstrahlen die Farbschicht durchdringt, der andere komplementäre dagegen von derselben reflektirt wird. Das Bronziren ist zwar nicht bloss den basischen Farbstoffen eigenthümlich (auch die Eosine und Rhodamine bronziren ziemlich stark), sondern es macht sich hier im allgemeinen mehr bemerkbar als bei anderen, z. B. bei den säureziehenden Farbstoffen. Tritt das Bronziren infolge der Verwendung zu grosser Farbstoffmengen oder bei sehr satten Modetönen auf, so kann dasselbe in den meisten Fällen durch mehrmaliges Abwischen der getrockneten Felle mit Milchwasser (1 Th. Milch mit 9 Th. Wasser) behoben werden; auch das Durchziehen durch verdünnte warme Essigsäure (1 Th. Essigsäure mit 50 Th. Wasser) leistet nöthigenfalls gute Dienste.

*γ. Säureziehende Farbstoffe* stellen Verbindungen von anorganischen Basen mit organischen Säuren, den sog. Farbsäuren dar. Sie entstehen durch Einwirkung von starker Schwefelsäure auf verschiedene basische Farbstoffe; die Farbtöne der letzteren sind zwar den neugebildeten ähnlich, aber die Färbereigenschaften sind durchaus verändert, besonders ist auch die Farbkraft stark abgeschwächt. Dabei besitzen säureziehende Farbstoffe einen sauren Charakter und können nur aus angesäuerten Färbeflotten ausgefärbt werden.

Man verwendet zu diesem Ansäuern zumeist die Schwefelsäure

1) „Journal of the Society Chem. Industry“ 1894, 496.

von 66° Bé., wovon man der Farbflotte meist direkt ein Zehntel vom Gewichte der verwendeten Farbstoffmenge zusetzt. Aber gerade diese Säure ist die Ursache, dass besonders die modernen Buchbinder- und Tapezierleder so schnell verderben. Wenn man diese Säure auch vollständig beseitigt, so hat sie dennoch sämtliche in dem Leder vorhandenen Basen gesättigt, welche im Leder bereits von der Natur und zwar mit schwachen Säuren gebunden vorhanden sind und als ein sicheres Schutzmittel gegen die Schwefelsäure, welche sich beim Verbrennen von Leuchtgas u. d. bildet, entgegenwirken können. Aus diesem Grunde zieht man die Milchsäure und Essigsäure (4—5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Essigsäure von 8° Bé, 6—8 cm<sup>3</sup> Milchsäure auf 6 l Farbstoffe) der Schwefelsäure vor; wenn man sie dennoch verwendet, so ist dafür zu sorgen, dass sie vollständig beseitigt wird. Als ein vollständiger Ersatz hiefür kann das Natriumbisulphat dienen, dem unter anderen auch CHAS. LAMB<sup>1)</sup> das Wort spricht. Diese Verbindung, welche auch unter dem Namen „Weinsteinpräparat“ in den Handel kommt, wird der Flotte zu  $\frac{3}{10}$  vom Gewichte der verwendeten säureziehenden Farbstoffe direkt zugesetzt.

**Natriumbisulphat**, *saures schwefelsaures Natron*, SO<sub>4</sub>NaH, entsteht bei der Sodaerzeugung nach dem Leblancverfahren, wenn Kochsalz mit Schwefelsäure bei gewöhnlichen Temperaturen versetzt wird. Es krystallisiert mit 1 Mol. Wasser, über 50° erhitzt, wird es wasserfrei und schmilzt bei 315°. Es bildet ein weisses, im Wasser leicht lösliches Salz, welches unter dem Namen „Weinsteinpräparat“ in den Handel kommt. 100 kg kosten von der chemischen Fabrik Königswarter & Ebell in Linden vor Hannover, in Pulver 8 M., in Stücken 5 M. incl. Fass von 300 kg. Selbstverständlich hat dieses Salz mit dem Weinstein nichts als bloss den Namen und die Verwendungsart gemein, indem beide als Farbstoffbeizen benützt werden.

JAMES SYKES & Co. in Heckmondwicke (Yorks) empfiehlt als Ersatz für Schwefelsäure in der Lederfärberei, besonders für chromgares Leder, ein Präparat „Corinol“ genannt. Es soll ohne jede Mühe völlig gleiche Nüancen erzeugen, das Leder nicht schädigen und im Ueberschuss verwendet, sich leicht auswaschen lassen; auf die Fettbrühe soll es ohne jede Wirkung sein und besonders beim Färben mit hartem Wasser gute Dienste leisten. Alle seine Eigenschaften kommen auch dem Natriumbisulphat zu, mit welchem das „Corinol“ identisch sein dürfte.

In England zieht man die säureziehenden Farbstoffe den basischen vor, obwohl sie ein geringeres Farbvermögen besitzen, weil sie eben viel gleichmässiger anfallen; in Deutschland verwendet man sie besonders dann, wenn die Ausfärbungen mit basischen Farbstoffen nicht genügend lebhaft zu erzielen sind, z. B. für reine Gelb- und Orangetöne (Chinolingelb, Azoflavin, Orange II), für klare Scharlach (Ponceau, Baumwollscharlach), für lichte Blau (Methylwasserblau), ferner wenn die grösstmögliche Lichtechtheit verlangt wird.

Die säureziehenden Farbstoffe sind im Wasser löslich; die Härte

1) „The Leather Trades Review“ 1899.



schadet ihnen weniger, da sie ohnehin aus sauren Flotten ausgefärbt werden, aber dennoch ist auch hier weiches Wasser vorzuziehen: besonders bei Zusatz von Schwefelsäure zu hartem Wasser bildet sich das schwer lösliche Gyps, wodurch schmutzige Niederschläge entstehen. Die Farbstoffe löst man am besten in siedend heissem Wasser auf, und filtrirt die Färbeflotten sorgfältig vor dem Gebrauche.

Die säureziehenden Farbstoffe geben nämlich zumeist keine klaren Lösungen, man lässt sie daher nach dem Abkühlen genügend lange stehen, damit sich der Farbstoff absetzt, und filtrirt dann die klare Lösung noch sorgsam ab.

Wir besitzen eine bedeutend grössere Anzahl von säureziehenden als von basischen Farbstoffen, aber die Hauptnüancen lassen sich mittels einiger wenigen erzielen; es sind dies in erster Reihe: Azoflavin RS, Orange II, Echtblau R und Nigrosin WL, ausserdem werden noch viel verwendet: Ponceau, Baumwollscharlach, Orseilleroth, Wasserblau, Lichtgrün SF gelblich und bläulich.

δ. *Eosine* und *Rhodamine*, die bloss gelbe und rothe Töne liefern, zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Schönheit aus, dagegen zeigen sie auch das lästige Bronciren, welches ähnlich wie bei den basischen Farbstoffen beseitigt werden kann. In der letzten Zeit werden sie durch billigere basische oder säureziehende Farbstoffe ersetzt. Gegen das Licht sind sie ziemlich unecht. Sie lösen sich zumeist leicht in Wasser auf; die schwerer löslichen werden vorher mit Alkohol befeuchtet und erst dann in Wasser aufgelöst. Sie werden stets ohne Mineralsäure gefärbt, dagegen ist ein Vorbad mit Weinstein oder ein geringer Zusatz von Essigsäure oder Milchsäure zu empfehlen; man behandelt sie also ähnlich wie die basischen Farbstoffe.

Es mangelt uns an Raum, um die einzelnen Anilin-Farbstoffe besprechen zu können und müssen wir den Leser auf Specialwerke<sup>1)</sup> verweisen; hier wollen wir nur einige allgemeine Angaben über diese Farbstoffe anführen.

Will man ganz klare und egale Färbungen erreichen, so muss zunächst um ganz klare, von Niederschlägen völlig freie Lösungen gesorgt werden; dieser äusserst wichtige Umstand wird häufig aus Unachtsamkeit oder Bequemlichkeit übersehen, aber man darf sich dann nicht wundern, dass die Leder fleckig oder gestreift herauskommen. Niederschläge entstehen in den Farbflotten sehr leicht und aus sehr verschiedenen Gründen.

Werden verschiedene feste Farbstoffe oder deren Lösungen gemischt, so muss man darauf achten, dass stets nur Farbstoffe einer und

<sup>1)</sup> Z. B. auf „Das Färben des lohgaren Leders“ von Ing. JOS. JETTMAR.

derselben Gruppe zusammenkommen. Niemals dürfen z. B. basische und säureziehende Farbstoffe zusammentreffen, da sie einander ausscheiden und einen unlöslichen Niederschlag bilden; ebensolche Niederschläge entstehen auch beim Zusammenmischen von Farbholzabsuden und Lösungen basischer Farbstoffe.

Man kommt gemeiniglich mit den Farbstoffen einer und derselben Gruppe ganz gut aus; soll aber dennoch eine Färbung mit Farbstoffen, die verschiedenen Farbengruppen angehören, vorgenommen werden, so muss man mit jedem Farbstoffe für sich ausfärben, und zwar grundirt man zunächst mit einem säureziehenden Farbstoffe und färbt nach gründlichem Abspülen mit basischem Farbstoffe nach. Bei den Holzfarben kann mit den basischen Farbstoffen entweder grundirt oder erst nach dem Anfärben mit einem Holzfarbstoffe nachgeschönt werden.

Da man häufig nicht weiss, welcher Gruppe der vorliegende Farbstoff angehört, so bereitet man sich ein Reagens

durch Auflösen von 20 g Pikrinsäure und 50 g Natriumacetat in 1 l Wasser; zu der klaren, wässrigen Lösung des fraglichen Farbstoffes fügt man einige Tropfen des Reagens zu: basische Farbstoffe geben damit einen Niederschlag, während die Lösungen anderer Farbstoffe klar bleiben.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik empfiehlt bei Herstellung von Mischnuancen, besonders bei schadhafteren Ledern, dem Färbebad etwa  $2\frac{1}{2}$  g phosphorsaures Natron pro 1 l Färbeflotte zuzusetzen; durch diesen Zusatz sollen viel schönere, klare Töne erzielt werden.

**Phosphorsaures Natron**, *gewöhnliches Natriumphosphat*, einfach saures Natriumorthophosphat,  $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$ , wird im grossen dargestellt, indem man Phosphorsäure mit Soda bis zu einer schwach alkalischen Reaktion versetzt und das Filtrat zur Krystallisation eindampft. Es bildet monokline, leicht verwitternde Säulen, die sich in etwa 5 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur auflösen und alkalisch reagieren.

Das Auflösen der Anilinfarbstoffe selbst muss stets mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden. Man bereitet sich eine konzentrierte Lösung, die sogen. Stammlösung, indem man 5 g (nur bei einigen Farbstoffen muss etwas mehr, etwa 7.5 bis 15 g genommen werden) in 1 l Wasser auflöst. Man nimmt hierzu stets warmes Wasser, doch soll seine Wärme  $80^\circ$  nicht übersteigen; einige wenige Farbstoffe, wie z. B. Auramin und Vesuvin, dürfen nur im  $60^\circ$  warmen Wasser aufgelöst werden. Man wiegt den Farbstoff am besten in einem Holzbüttchen ab und giebt ihn in ein reines Gefäss, worin das abgemessene Quantum Wasser vorher, am besten durch Einleiten von Dampf auf die nöthige Temperatur erwärmt wurde. Der Lösungsprozess wird aber sehr beschleunigt, wenn man nach Dr. PÄSSLER den Farbstoff in ein Leinwandsäckchen bringt und dieses in das warme Wasser derart eintaucht, dass es eben nur unter den Wasserspiegel zu hängen kommt.

Zum Auflösen wird am besten destillirtes Wasser oder Regenwasser verwendet, auch Kondensations-Wasser, wenn nicht fettig, ist gut geeignet;

hartes Wasser zu verwenden, ist überhaupt weniger rathsam, wenn jedoch kein anderes vorhanden ist, so muss man es vorher durch Zusatz von Essigsäure oder durch Weichmachen vorbereiten. Zu dem letzteren Zwecke kocht man entweder das Wasser auf, wobei sich die doppeltkohlensauen Erdalkalien, welche die vorübergehende Härte des Wassers bedingen, ausscheiden, oder man setzt etwas Seife oder Soda zu dem aufgekochten Wasser zu, wodurch sämtliche Erdalkalien ausgeschieden werden können; zuletzt wird das Wasser durch dichte Leinwand filtrirt.

Auch zum Abspülen von gefärbten Ledern soll stets nur reines Wasser genommen werden, was man häufig übersieht: durch Spülen mit alkalihaltigem oder gar eisenhaltigem Wasser verändern sich nämlich die Farben, besonders in den hellen Tönen, nicht selten so bedeutend, dass das Leder manchmal gänzlich verdirbt.

Es wird nur selten mit einem einzigen Farbstoffe ausgefärbt, indem reine Farbtöne äusserst selten und nur für gewisse Specialsorten (Spaltleder, Maroquins etc., besonders für Galanteriewaaren) gewünscht werden, wo man dann mit blosser Verdünnung der Stammlösungen auskommt. Für Schuhleder und das meiste Leder überhaupt, sind bloss „gebrochene“ Farbtöne beliebt, und man muss daher die Farbflotten aus mehreren Stammlösungen zusammenstellen oder die Leder mit verschiedenen Farblösungen separat ausfärben. Man wird also die verschiedenen Stammlösungen abmessen, zusammenmischen und mit Wasser verdünnen.

Zum Abmessen von Flüssigkeiten verwendet man verschiedene Maassgefässe, am besten aus Porcellan oder Glas. Ausser den bekannten Flüssigkeitsmaassen, wie das Liter und das halbe Liter, werden auch die Messpipetten und die in Apotheken üblichen Messuren verwendet. Mit diesen Maassgefässen können dann sämtliche Farbstoffgemische vorgenommen werden. Die Vorschriften zu Farbstoffmischungen für verschiedene Farbtöne sind entweder für 1 l oder auch für 6 l Farbflotte angegeben, weil man mit 6 l Flotte zwei mittelgrosse Felle in der Mulde ausfärben kann.

Die Berechnung der einzelnen Volumina der Stammlösungen ist leicht auszuführen. Wollen wir z. B. ein mittleres Grün (mit 15 g Chromkali in 1 l Wasser als Grundirbad) mit

1	g	Ledergelb
0.165	„	Malachitgrün
0.65	„	Auramin und
0.6	„	Nigrosin

ausfärben, wozu noch 0.5 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von 66° Bé. (oder 1.5 g Natriumbisulphat) hinzukommen, so misst man für je 1 l Farbflotte, wenn die Stammlösungen je 5 g Farbstoff in 1 l enthalten:

1	× 1000 : 5 = 200	cm <sup>3</sup> der Stammlösung von	Ledergelb
0.165	× 1000 : 5 = 33	„	„
0.65	× 1000 : 5 = 130	„	„
0.6	× 1000 : 5 = 120	„	„

ab, und setzt noch 517 cm<sup>3</sup> reines Wasser zu. Wie die Abmessungen ausgeführt werden, ist wohl unnöthig auseinanderzusetzen.

Für jede Stammlösung soll ein besonderes Gefäß, am besten ein glasierter Thontopf, vorhanden sein, welcher stets eine Etikette mit dem Namen des Farbstoffes und der Menge desselben in 1 l Farblösung tragen soll.

## 2. Natürliche Beizenfarbstoffe.

Zu den natürlichen Beizenfarbstoffen gehören die sog. Holzfarbstoffe, weil sie aus verschiedenen Farbhölzern extrahirt werden. Doch sollten hierzu auch die verschiedenen vegetabilischen Gerbstoffe zugezählt werden; sie färben ja bekanntlich die rein weisse Blösse mehr oder minder braun, in mannigfaltigen Nüancen, wie gelb-, grünlich-, röthlich-braun, die beim Ausfärben die aufgetragene Farbe abtönen; ausserdem behalten die Gerbstoffe ihre Eigenschaften auch nach dem Ausbeizen und wirken beim Färben des Leders als saure Beizen mit.

Die Eigenschaften der Gerbstoffe haben wir bereits (in dem VI. Abschnitte) kennen gelernt und wollen wir uns daher den übrigen Holzfarbstoffen zuwenden. Diese wurden früher allgemein zum Lederfärben verwendet, sind aber jetzt fast gänzlich durch die Anilinfarbstoffe verdrängt worden, ausgenommen das Buntfärben von Glacéledern und das Schwärzen, aber auch dort dürften sie in nicht zu langer Zeit durch Anilinfarbstoffe ersetzt werden. Der noch am meisten verwendete Holzfarbstoff ist derjenige des Blauholzes.

**Blauholz**, *Blutholz*, *Campechholz*, (frz. Bois de campêche, engl. Logwood) ist das Kernholz eines grossen Baumes *Haematoxylon Campechianum* L., der auf den Antillen und in den Küstenländern von Südamerika wild wächst. Früher wurde das meiste Holz aus der Campeche-Bai ausgeführt (davon auch der Name), aber der dortige Vorrath ist fast ganz erschöpft.

Das Holz des 12–16 m hohen Baumes kommt, von der Rinde und vom Splint befreit, in grossen auswendig blauschwarzen, innen rothbraunen Blöcken von grobfaseriger Textur und bedeutender Schwere und Härte in den Handel. Es nimmt eine gute Politur an, hat einen herben, süsslichen Geschmack und einen schwachen, eigenthümlichen Geruch. Die besten Qualitäten sind Laguna und Yukatan, die Blöcke haben die Enden zugespitzt (spanischer Schnitt); Honduras ist ebenfalls gut, die Enden sind an den Blöcken quer gesägt (englischer Schnitt); schlechter ist Jamaica und Domingo, in meist zerklüfteten Scheiten von matter Farbe, deren Eisenfarblack einen Stich ins Braune zeigt.

Das frische Holz ist dunkelroth, im Innern heller, sehr fest und sinkt im Wasser unter. Zu Färbereizwecken wird das Holz entweder quer gesägt (Hirnschnitt) oder geraspelt (Längsschnitt); der Hirnschnitt ist besser, da das Holz dabei besser ausgekocht werden kann. Das zerkleinerte Holz wird eine

1) Die alte Stadt Kimpesch, jetzt San Francisco de Campeche, ist der Haupthafenplatz des mexikanischen Staates Campeche, liegt an der Mündung des Rio de San Francisco in den Mexikanischen Golf. Der Hafen, Campeche-Bai genannt, ist gut, aber nur für Schiffe von weniger als 3 m Tiefe zugänglich.

Zeit lang aufbewahrt, wobei sich das den Farbstoff enthaltende Glykogen zersetzt; die Späne erhalten dann gewöhnlich einen grünlich goldigen Anflug. Der wässrige Auszug ist desto dunkler, je mehr Farbstoff das Holz enthält.

Das Blauholz enthält als färbenden Grundstoff (Chromogen) das sog. Hämatoxylin, und zwar je nach der Güte 9—12 0/0. In reinem Zustande bildet das Hämatoxylin farblose Krystalle von süßlichem Geschmack, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, in einer Boraxlösung oder in Alkohol. Ammoniak enthaltender Luft ausgesetzt färbt es sich durch begieriges Anziehen des Sauerstoffs unter Bildung von Hämatein roth, auf Zusatz von Alkali werden seine Lösungen blau; bei Abschluss von Luft und anderer Oxydationsmittel färbt es sich nicht.

Das reine Hämatoxylin kommt in letzter Zeit auch in den Handel, so von der Firma J. E. ATTEAUX & Co. in Boston, Mass., U. S. A., 176 Purchase Street, J. RENNER & Co, A. G. in Hamburg, H. & M. OESINGER in Roztoky bei Prag; es wird seiner stets gleichmässigen Qualität wegen den übrigen Blauholzpräparaten vorgezogen.

Der eigentliche Farbstoff, das Hämatein, entsteht durch Oxydation des Hämatoxylin; es lässt sich aus dem Blauholzextrakte rein darstellen und erscheint dann als braunrothe Krystalle mit gelbgrünem Metallglanze. Es löst sich ziemlich schwer im warmen Wasser und zwar mit prächtigem Braunviolett auf, in konzentrierter Natronlauge mit blaupurpurner, in verdünnter mit lichtrother Farbe, welche an der Luft nach und nach roth und zuletzt braun wird.

Das sog. *Reifen* oder *Fermentiren* des Blauholzes bezweckt das Hämatoxylin in Hämatein zu überführen. Das fermentirte Holz besitzt ein schönes, sattes, Rothbraun oder dunkles Karminroth: es enthält ziemlich viel Wasser bis zu 30—40 0/0. Dem Käufer ist selbstverständlich daran gelegen, möglichst trockenes Holz zu bekommen, nicht nur weil für ihn das Wasser werthlos ist, sondern auch weil zu feuchtes Holz am Lager leicht überfermentirt und verbrennt. Eine Abkochung des fermentirten Holzes enthält sowohl Hämatein als auch Hämatoxylin, weil dieses nicht genügend oxydirt ist. Das beste fermentirte Holz giebt nur 3 0/0 seines Gewichtes an warmes Wasser ab, an kaltes bloss 1 0/0.

Die Blauholzabkochung wird stets bloss aus fermentirtem Holze hergestellt und zwar kocht man das Holz dreimal mit frischem Wasser aus; das dreimal ausgekochte Holz kann weggeworfen werden. Es wäre aber nicht vortheilhaft, sich einen allzugrossen Vorrath an Blauholzabsud herzustellen, da sich darin leicht der Schimmel entwickelt, durch welchen Zersetzungen eintreten und die Lösung an Farbkraft verliert.

Blauholzextrakte werden durch Auskochung des geraspelten Holzes und Eindampfen der Farbstoffbrühe im Vakuum hergestellt; sie sind entweder fest (amerikanisches von Sendford, Atteaux, französisches) oder flüssig (30° Bé., deutsches von Hamburg) und enthalten zumeist Hämatoxylin (50—54 0/0), weniger Hämatein (10—20 0/0), der Rest ist Wasser und fremde Stoffe. Ein guter Extrakt dürfte etwa die drei- bis vierfache Farbkraft wie ein gleiches Gewicht fermentirten Holzes besitzen.

Die reinen Blauholzextrakte werden häufig verfälscht, besonders mit verschiedenen Gerbstoffextrakten, namentlich mit Kastanienextrakt, aber auch mit Melasse u. a.; solche Extrakte können dem Lederfärber grossen Schaden verursachen.

Unter dem Namen „Hämatin“ oder „Hämatein“ verkaufen manche Fabriken Blauholzextrakte, welche fast ausschliesslich Hämatoxylin, aber kein wirkliches Hämatein enthalten; bei solchen müssen wir die Umwandlung selber vollführen, was durch Zusatz von ein wenig Ammoniak oder kohlenurem Ammoniak geschieht.

Wenn organische, stickstoffhaltige Körper in Fäulniss übergehen, oder mit einem Alkalihydrat erhitzt werden, so scheidet sich das **Ammoniak**,  $\text{NH}_3$ , als ein farbloses Gas, von stechendem und erstickendem Geruche, der Augen zu Thränen reizt. Das Ammoniakgas wird vom Wasser mit ausserordentlicher Begierde absorbiert: 1 Volumen Wasser nimmt bei  $15^\circ$  727 Vol. desselben auf. Man erhält so eine farblose, stark nach Ammoniakgas riechende, ätzend wirkende und schmeckende Flüssigkeit, von stark alkalischer Reaktion, 0.8358 spec. Gewicht, und einem Gehalte von 36% reinem Ammoniak. Diese Flüssigkeit wird **wässriges Ammoniak**, *Aetzammoniak* auch *Salmiakgeist* genannt und gewöhnlich anstatt des Ammoniakgases angewandt. Das Aetzammoniak wird aus Gaswasser, welches bei der Gasfabrikation und Erzeugung von Coaks abfällt, in Grosseem hergestellt. Salmiakgeist wird in verschiedener Stärke, von 16 bis  $30^\circ$  Bé. in Glasballons um 16—55 M. per 100 kg verkauft.

Mit Säuren bildet das Ammoniak verschiedene Ammoniaksalze; das Ammoniumchlorid, das sog. *Salmiak*, haben wir bereits S. 139 kennen gelernt.

Bei den übrigen Farbhölzern treffen wir ähnliche Verhältnisse wie bei dem Blauholze an und begnügen wir uns mit der blossen Aufzählung derselben, umso mehr, als sie stets weniger Verwendung finden.

Die *löslichen Rothhölzer*, besonders das Pernambukoholz und Sapanholz, geben mit den Metallsalzen rothe bis braune Farblacke; der darin enthaltene Farbstoff Brasileïn entsteht durch Oxydation des färbenden Grundstoffes Brasilin.

Das *Gelbholz* enthält zwei färbende Grundstoffe, das Maklurin und Morin, und giebt je nach den Metallsalzen lebhaft gelbe bis orangene, olive bis braunolive Färbungen. Die beste Sorte ist das kubanische Gelbholz, geringere Sorten sind Jamaika, Laguna, Marakaibo, Puerto Cabello u. a.

Das *Fisetholz* oder *Fustikholz* enthält das Glykosid Fustin, welches sich zu dem färbenden Grundstoffe Fisetin zersetzt; dieses Farholz giebt gelbe und olive Farblacke.

Aus den Farbhölzern gewinnt man die nöthigen Farbbrühen durch Auskochen derselben mit Wasser, am besten über freiem Feuer. Die Extraktion mit Dampf hat keinen Vortheil, weil man dadurch eine stärkere Flotte nicht gewinnt, aber den Nachtheil, dass die Farben stumpf werden. Man giebt auf 1 Th. Farholz 10 Th. Wasser und kocht 1— $1\frac{1}{2}$  Stunden aus; man erhält so bei guten Farbhölzern die richtige Stärke. Die Farbbrühe wird abgezogen oder abgegossen und das Farholz noch ein-

zweimal mit frischem Wasser je  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden ausgekocht; die so erhaltenen Brühen dienen zum Auskochen frischen Holzes. Die Farbflotte soll auf dem Holze nicht stehen bleiben, da dieses sonst wieder die Farbe aus der Brühe auszieht. Die Farbflotte von Blau-, Roth- oder Gelbholz wird erst nach 2—3 Tagen filtrirt; jene aus den Wurzeln des Sauerdornes kann man dagegen sofort durchsehen.

Beim Auskochen von Farbhölzern pflegt man Soda oder Pottasche zuzusetzen, um stärkere und intensivere Farbbrühen zu gewinnen. Bei dem Blauholze z. B. wird das letztere auch wirklich erreicht, aber die Farbkraft wird dadurch nicht erhöht, weil einfach die rothe Farbe der Farbbrühe ins Blauviolett übergeht; dagegen werden durch jenen Alkalizusatz viele Stoffe, besonders Harz, aus dem Blauholz ausgelaugt, welche später fleckige Färbungen verursachen können. Wenn nöthig, kann man diese Stoffe später der abgezogenen und filtrirten Brühe zusetzen.

### c) Die verschiedenen Färbeverfahren.

Nachdem wir so die Leder-Farbstoffe kennen gelernt haben, wollen wir kurz die verschiedenen Färbeverfahren besprechen, da sie uns vom theoretischen Standpunkte aus nur wenig bieten können. Man unterscheidet das Tauchverfahren, Bürstverfahren und Ausfärben vermittelst Maschinen.

1. Beim **Tauchverfahren**, *Färben in der Flotte, in der Mulde*, werden die Felle in der Farbflotte einige Minuten in verschiedener Weise bewegt. Dieses Verfahren wird bei den meisten Ledern angewendet, bei denen es nicht darauf ankommt, dass die Fleischseite durch einen gefärbten Rand verunziert wird; doch können hier auch die Leder durchgefärbt werden. Grosse Rindshäute kann man aber auf diese Art nicht färben, dies geschieht entweder mit der Bürste oder in einer Farbmaschine; in Nordamerika werden aber auch Vachetten in der Mulde ausgefärbt. Grössere Häute färbt man einzeln, indem man eine Hälfte auf die andere den Rücken entlang zusammenlegt, bei kleineren Fellen werden je zwei gleich grosse mit der Fleischseite aneinander mit einem Messingschlicker ausgestrichen und befestigt.

Das Färben wird in den sog. Farbtrögen ausgeführt; es sind dies länglich viereckige, in neuerer Zeit auch muldenartige Behälter. Für kleinere Felle sind sie 1—1.5 m lang, 50 cm bis 1 m breit und 15—25 cm tief; für Vachetten 1.6—2.3 m lang, 1.2—1.6 m breit und etwa 30 cm tief. Bei muldenartigen Trögen, mit zu einer Seite geneigtem Boden, wird die nämliche Länge beibehalten, die Breite jedoch um 20—30 cm schmaler gehalten.

Beim Ausfärben in der Mulde rechnet man auf ein mittelgrosses Fell

oder auf ein zusammengeschlicktes Fellpaar 6 l Farbflotte. Zur Erzielung von verschiedenen intensiven Farbentönen muss man entweder verschieden starke Farbbrühen verwenden oder die Leder darin längere oder kürzere Zeit eingetaucht lassen. Die Zeitdauer des Tauchens hängt von der zu erzielenden Nüance, von der Wärme und Konzentration der Farbbrühe, von dem Färbevermögen des betreffenden Farbstoffes, zuletzt auch von der stärkeren oder langsameren Bewegung der Leder in der Flotte ab. Die Konzentration soll man derart bemessen, dass der gewünschte Ton in 5, höchstens in 20 Minuten erzielt wird.

Um die Farbflotte besser auszunützen und einen rascheren, lebhafteren Ton zu erzielen, färbt man am besten in drei Mulden zugleich aus, und zwar in der ersten mit der zweimal, in der zweiten mit der einmal gebrauchten, in der dritten mit ganz frischer Farbflotte; die Leder werden dabei in der bereits gebrauchten Flotte angefärbt und in der frisch angestellten ausgefärbt. Nach dreimaligem Ausfärben wird die Farbflotte weggegossen und frisch angestellt. Dennoch wird bei dem Tauchverfahren mehr Farbstoff als bei einem irgend anderen Farbverfahren verbraucht, aber dies wird durch die Arbeitersparniss und durch den volleren und reineren Ton, den man durch dasselbe erzielt, reichlich aufgewogen.

Färbt man nach Muster, so wird das betreffende Ledermuster vollkommen nass gemacht und zum Vergleich neben das in der Flotte befindliche Leder hingehalten; man fährt unter fortwährendem Vergleich mit dem Tauchen so lange fort, bis der Ton des Musters erreicht ist. Da aber die Farbstoffaufnahme von sehr vielen Umständen abhängt, so kommen Nüancenunterschiede bei einzelnen Fellen in einer und derselben Partie häufig vor; dieselben können entweder durch Auftragen der Farbflotte mit der Bürste, oder durch Beimischen von Farbstoff beim Auftragen des Glanzes ziemlich ausgeglichen werden.

Ist der Färber im Ausfärben eines ihm vorgelegten Musters nicht ganz sicher, so geht er mit der sog. „Grundfarbe“, der vorherrschenden Farbe nämlich, vor und setzt die Nüancierungsfarbstoffe allmählich nach Bedarf zu; er stellt dabei die von diesen Farbstoffen verbrauchte Menge fest und berechnet daraus die anzustellende Farbflotte. Nach einigen Versuchen gelingt es einem geübten Färber gewöhnlich, ein neues Muster nachzufärben, wenn er die gewohnte Ledersorte dazu verwendet hat<sup>1)</sup>.

Färbt man mit einem Farbgemische aus, so kann mit einer Farbflotte nur einmal ausgefärbt werden, weil die Leder aus solchen Farblösungen die Farbstoffe in ungleicher Menge entnehmen, so dass sich dieselben in der bereits verwendeten Flotte nicht in demselben Verhältnisse vorfinden, wie vor dem Ausfärben.

---

<sup>1)</sup> Aus einem Aufsätze „Allgemeines über die Fabrikation von Luxus-Leder“ von R. RIEDER im „Schuh und Leder“, 1900, 25 und 26.



Wie die Färbung in der Mulde ausgeführt wird, muss praktisch gelernt werden, eine Beschreibung dürfte wohl unverständlich bleiben.

**2. Das Bürstverfahren, Streichverfahren oder Ausfärben auf der Platte** wird bei Glacéleder, bei grossen Häuten und dann bei solchen Ledern angewandt, wo die Rückseite gänzlich ungefärbt bleiben soll. Zum Ausfärben werden Färbetische oder für kleinere Felle Färbplatten angewendet.

Der Färbetisch wird aus festem Holz 2 m lang, 1 m breit und etwa 1 m hoch hergestellt und soll nach rechts hin um etwa 3 cm niedriger sein als links. Die Tischplatte wird mit 3—5 mm starkem Zinkblech belegt, welches an beiden Seiten bloss umgebogen, nicht angenagelt wird. An der rechten Schmalseite des Tisches bringt man eine Rinne an, welche an der Ecke in einen Ausfluss endigt, wo beim Ausfärben die wegfließende Farbbrühe in einem Holzbottiche angesammelt wird. Manchmal macht man den Tisch breiter und in der Mitte gewölbt, wo dann an beiden Seiten Rinnen angebracht werden müssen; diese Vorrichtung ist aber etwas unbequemer.

Für kleinere Felle werden Farbplatten (etwa 80 cm im Quadrat) aus Marmor hergestellt; sie sind von der Mitte nach beiden Seiten gebogen, haben an jeder Seite einen Ablass und sind ringsum etwa handhoch umrahmt, damit die Farbbrühe nicht weglaufen kann; sie werden gewöhnlich mehrere aneinander tischartig angeordnet.

Oberhalb des Tisches soll stets ein Kautschukschlauch angebracht sein, welcher mit einem federnden Hahne verschlossen ist und geöffnet einen daumendicken Wasserstrahl herausfliessen lässt, womit man die Tafel und die Leder abspült.

Das zu färbende Leder wird mit der Fleischseite nach unten unter gelindem Drucke mittels eines Holzschlickers flach ausgestrichen, damit die Ränder keine Falten ausweisen, welche sonst ungefärbt bleiben könnten. Hierauf wird die Beize oder Grundfarbe, dann die Farbbrühe selbst und zuletzt eventuell auch die Fixir- oder Abtönungsflüssigkeit mit einer Bürste aufgetragen. Die Bürste soll mittelgross und handlich, aus gutem, elastischen und ziemlich dichten Pferdehaare gearbeitet sein, damit sie das Leder nicht beschädigt und ziemlich viel Farbe aufnimmt.

Bei Zeugleder, Vachetten für Oberleder, manchmal auch bei Kalb- und Ziegenleder, wenn dasselbe auf der Platte gefärbt wird, geht man am besten so vor, dass man die lauwarme, klare Farbbrühe mit einer dichten Rosshaarbürste aufträgt, mit einer etwas steiferen gleichmässig verreibt und dann mit weichen Lappen gründlich auswischt. Diese Procedur wird, nachdem die Leder jedesmal kurze Zeit, etwa  $\frac{1}{2}$  -- 1 Stunde, abgelüftet sind, drei- bis fünfmal wiederholt, je nachdem eine helle oder satte Farbe ausgefärbt wird. Die Glacéleder werden nach dem Auftragen der Beize und dann mehrmals während des Auftragens der Farblösung mit dem

Holzschlicker leicht ausgestrichen und dadurch wieder aufnahmefähig gemacht.

Das Streichverfahren hat den Vortheil, dass bei demselben an Farbstoff gespart wird und dass die Fleischseite rein bleibt; jedoch ist bei demselben ein grosser Arbeitsaufwand erforderlich, und die Farbe fällt nicht so lebhaft und volltönig aus, als bei anderen Färbverfahren. Besonders bei Ledern mit hoher Narbe, als Bock-, Ziegen-, Schweins- und Seehundsleder färben sich die Grübchen nicht satt genug aus und vermindern so den Farbeffekt. Auch setzen sich bei völlig klarer Farbbrühe alle suspendirten Partikelchen in den Grübchen ab und lassen sich durch Abreiben mit weichem Lappen nicht beseitigen. Diese Uebelstände nehmen der Farbe den Glanz und das Feuer und benachtheiligen auch den späteren Stossglanz.

3. Zum Ausfärben **vermittelt Maschinen** können entweder die in Gerbereien üblichen Apparate, wie Walkfass und Haspelgeschirr oder besondere Farbmaschinen verwendet werden.

*Das Walkfass* kann nur dort zum Lederfärben dienen, wenn beide Seiten gefärbt oder die Leder durchgefärbt werden sollen, hauptsächlich bei chromgaren oder chromimitirten Kalb-, Schaf- und Ziegenfellen, dann auch bei verschiedenen Handschuhledern (Sämisch und Nappa), beim Juchten- und Sammetleder.

Die vorher tüchtig ausgewaschenen Leder werden in fortwährend laufendem Fasse bei ununterbrochenem Zufluss der Farbe flott ausgefärbt. Bei geschlossenen Walkfässern wird die Farbbrühe aus einem oder mehreren höher stehenden Behältern durch die hohle Achse zufließen gelassen. Jedoch ist hier die Kontrolle über das Fortschreiten des Färbens sehr erschwert, da man stets das Fass öffnen und schliessen muss, während welcher Zeit leicht Flecke entstehen. Man verwendet daher lieber Fässer mit seitlich ausgeschnittener Seitenwand, lässt solche auf zwei Leitrollen lagern und durch dieselben in Bewegung setzen.

Die *Eitner-Gläser'sche Farbmaschine* besteht aus einer Lattentrommel, die in einem hierzu passenden Troge, an welchem ein Zufluss-trichter und ein Ablasshahn angebracht sind, drehbar gelagert ist. Die Leder werden in die Lattentrommel eingebracht und dort etwa 10 Minuten in lauwarmem Wasser oder in gebrauchter Färbeflotte laufen gelassen, hierauf zapft man die Flüssigkeit durch den Hahn ab und lässt die Farbflotte durch den Trichter in schwachem Strahl ununterbrochen zufließen, oder giesst sie nach je 10 Minuten in etwa drei Partien zu. Das Ausfärben ist nach 40 Minuten beendet, wenn die Farbflotten nicht gewechselt wurden. Bei Verwendung dieser Farbmaschine kann man das Fortschreiten des Ausfärbens ununterbrochen kontrolliren, die Farbflotte wird dabei ziemlich gut ausgenützt, man erzielt eine egale Färbung und zwar nicht nur der einzelnen Leder, sondern auch der ganzen Partien, sowie einen

gleichmässigen Farbton bei einigen zusammengesetzten Theerfarbstoffen, z. B. bei Oliv, welcher bei dem Färben in der Mulde nur selten gut ausfällt<sup>1)</sup>.

Das zum Färben verwendete *Haspelgeschirr* soll mit einem am Boden angebrachten, ziemlich weiten Abflussstutzen, mit einem gleich starken Zufluss und mit Dampfleitung zum Anwärmen der Farbflotte versehen und frei aufgestellt sein. Zu Beginn des Färbens wird das Haspelgeschirr bis zur nöthigen Höhe mit Wasser gefüllt, dasselbe auf 40—45° angewärmt, dann die Stammlösung in vorher berechneter und abgemessener Menge zugelassen, die Haspel in Bewegung versetzt und die Fleischseite an Fleischseite gepaarten Leder so schnell wie möglich flach hineingegeben. Das Fortschreiten des Ausfärbens wird fortwährend beaufsichtigt und nach Bedarf der Nüancirungsfarbstoff zugesetzt. Sobald sich der gewünschte Ton am Leder zeigt, werden der Ablasshahn und der Zufluss von frischem Wasser geöffnet, damit der Färbeprocess nicht weiter fortschreitet. Die Haspel wird dann ausgerückt, die Leder herausgenommen und in frisches oder lauwarms Wasser gegeben.

Beim Färben im Haspelgeschirre kleben nicht selten auch die Narbenseiten zusammen und es bleiben dann lichte fast ungefärbte Flecke. Solche Felle müssen entweder bei der nächsten Partie noch einmal in das Haspelgeschirr kommen oder in der Mulde nachgefärbt werden; am besten wird in einer ähnlichen aber dunkleren Farbe ausgefärbt. Oft entsteht beim Haspeln ein dichter Schaum, welcher die Farbe beeinflusst und auch dem Färber dadurch lästig wird, dass ihm die Beaufsichtigung des Ausfärbens verhindert wird; dieser Uebelstand wird durch eine kleine Zugabe von Mineral- oder Leinöl beseitigt<sup>2)</sup>.

In dem Farbfasse sowohl, als auch in dem Haspelgeschirre bewegt sich die Färbeflotte sammt den Ledern, welche so durchgefärbt werden; dadurch wird viel Farbstoff verbraucht, aber die Leder werden viel gleichmässiger und satter ausgefärbt und die Farbflotte wird fast vollständig erschöpft. Aber trotz gleicher Behandlung und derselben Farbflotte werden nicht alle Leder derselben Partie in derselben Farbennüance herauskommen, weil eben die Hautsubstanz in verschiedenen Ledern kein einheitlicher Stoff ist. Diese Unterschiede sind beim chromgaren Leder geringer als beim lohlgaren, wo noch die Verschiedenheiten der mannigfaltigen Gerbstoffe und deren ungleiche Einlagerung hinzutreten, deren Folgen selbst bei einer Nachgerbung mit Sumach nicht völlig beseitigt werden können.

Die patentirte *Färbevorrichtung* von RICHARD RIEDER<sup>3)</sup> besteht aus

1) Die EITNER-GLÄSER'sche Farbmaschine ist in Ing. J. JETTMAR's „Das Färben des lohlgaren Leders“, 131 abgebildet.

2) Nach der bereits citirten Abhandlung von R. RIEDER.

3) In Ing. J. JETTMAR's „Das Färben des lohlgaren Leders“, 132 u. f. abgebildet und beschrieben.

dünnen Zinkplatten, auf welchen die zu färbenden Leder durch Aufschlickern oder Aufwalzen, wenn nöthig unter Mithilfe eines Klebestoffes, flach ausgebreitet und befestigt werden. Chromleder, welches sehr elastisch ist und den Farbstoff schwer annimmt, infolgedessen auch intensivere Erwärmung und Bewegung der Farbflotte benöthigt, muss mit sehr konsistenten Klebestoffen, als Leim, Dextrin u. d., bestrichen werden. Lohgare Leder nehmen den Farbstoff leicht an, bedürfen daher fast gar keine Bewegung der Farbflotte und bleiben auch leicht haften; sind sie dünn ausgearbeitet, so wendet man Stärkekleister, Karrageenmoos- oder Leinsamenabsud, die zugleich als Appretur der Fleischseite dienen. Grosse Häute kommen auf grössere, mit Charnieren versehene Zinkplatten, welche nach dem Befestigen der Häute zusammengeklappt werden.

Die Platten mit den Ledern hängt man mittels Haken in Holzrahmen ein, die oben mit je einem Ringe versehen sind; durch geeignete Hebevorrichtung werden die Rahmen sammt den Platten in Farbbehälter gebracht, welche auf irgend eine Art mit der Farbflotte beschickt und nach dem Ausfärben wieder entleert werden können; dabei kann man auch leicht Vorrichtungen treffen, wodurch die Farbflotte bewegt oder angewärmt werden kann.

Bei dieser Vorrichtung ist also das Tauchen mit der Hand durch eine Hebevorrichtung und mechanische Bewegung ersetzt, wodurch eine bedeutende Arbeitersparniss erzielt wird. Ausserdem werden die beim Tauchverfahren unvermeidlichen Nüancenunterschiede der einzelnen Fellpaare vermieden und die Aufsicht über das Ausfärben vereinfacht.

Für specielle Zwecke wurden auch besondere Farbmaschinen konstruirt, von denen aber nur einige wenige wirklich auch in der Praxis Verwendung gefunden haben; so die Vaughn verbesserte Batchelder Schwärzemaschine<sup>1)</sup>, die Centrifugal-Farbmaschine von JOH. KRISTEN<sup>2)</sup> besonders für Handschuhleder, u. a. m.

#### **d) Vorbereitung des lohgaren Leders zum Ausfärben.**

Die Operation des Ausfärbens der durch verschiedene Gerbeverfahren hergestellten Leder ist im ganzen eine ziemlich gleiche, aber völlig verschieden ist deren Vorbereiten zum Ausfärben, welches wir daher besprechen müssen.

Sämmtliche zum Ausfärben bestimmte Leder sollten bei der Herstellung besonders berücksichtigt werden, was hauptsächlich bei den lohgaren Ledern geschehen soll. Wollte man nämlich eine beliebige Partie

<sup>1)</sup> Ing. JETTMAR „Das Färben des lohgaren Leders“, 164.

<sup>2)</sup> S. KÄS „Lehrbuch der Lohgerberei“, 349.

von lohgaren Ledern ausfärben, so muss man darauf vorbereitet sein, dass sie sich überhaupt nicht egal ausfärben lassen, und jede Mühe in dieser Hinsicht wäre ganz vergeblich. Hier liegt auch die hauptsächlichste Ursache der häufigen Misserfolge beim Ausfärben des lohgaren Leders.

Die Anforderungen, welche man an das zu färbende Leder stellen muss, können folgenderweise zusammengestellt werden:

1. Der Gerbstoff soll im Leder gleichmässig vertheilt sein,
2. das Leder soll keine Unreinlichkeiten enthalten,
3. das Leder soll womöglich hell sein,
4. die Narbe des Leders, wenn sie gefärbt werden soll, muss gänzlich unversehrt sein.

Bei Häuten, welche zwecks des Färbens eine besondere Behandlung beim Ausgerben nicht erfahren haben, muss man daher zunächst tüchtig in lauwarmem Wasser auswaschen, damit sämtliche löslichen Stoffe, sowohl der überflüssige Gerbstoff, als auch andere Schmutzstoffe aus dem Leder entfernt werden; sodann giebt man ihnen eine Nachgerbung mit frischer, süsser Sumachbrühe. Dadurch soll in der Narbe eine dünne aber gleichmässige Schichte vegetabilischen Gerbstoffes niedergeschlagen werden, damit das Leder den Farbstoff gleichmässig und egal aufnehmen kann. Ausserdem wird dadurch das Leder aufgehellert und bekommt eine grössere Milde und Weichheit.

Sind die Leder schon im vorhinein zum Ausfärben bestimmt, so muss man beim Wässern und Aeschern besonders darauf acht geben, dass die Narbe keinen Schaden leidet; aus dem nämlichen Grunde muss auch nur mit frischer Kleienbeize oder besser noch mit Milchsäure gebeizt werden, weil in der Kothbeize oder in alter Kleienbeize die Narbe viel an ihrem Glanze verlieren kann. Das Ausgerben soll stets mit Gerbebrühen nicht mit festen Gerbmitteln geschehen, weil der Gerbstoff in letzterem Falle von den Häuten ungleichmässig aufgenommen wird, indem die Häute ihn an jenen Stellen, wo er sich ihnen in mehr zukommender Weise darbietet, auch in grösserer Menge aufnehmen. Eine ungleichmässige Vertheilung des Gerbstoffes hat aber üble Nachfolgen in zweierlei Hinsicht: zunächst werden diejenigen Stellen, welche grössere Gerbstoffmengen enthalten, viel dunkler gefärbt, sodann bindet auch ebendort der Gerbstoff grössere Mengen des Farbstoffes, so dass eine grössere Farblackmenge entsteht, was wieder auf die Intensität des Farbtones einwirkt.

Was die zu verwendenden Gerbstoffe anbelangt, so hat sich am besten die Weidenrinde bewährt, die bei uns leider nicht in ausreichender Menge erhältlich ist. An Stelle derselben sind Gambier und Japonika die besten Gerbstoffe und werden auch in Amerika für die feinen Oberleder am meisten verwendet. Doch kann man auch mit Eichen- oder Fichtenlohe und Quebracho brauchbare Leder erhalten: man nimmt

auf 1 Th. Quebracho, bei guter Waare 1 Th. Eichen- oder Fichtenlohe, bei geringerer 3 Th. Lohe, die man nur mit kaltem Wasser auszieht; zuletzt wird mit Sumach und mehr oder weniger Lohe, je nach dem Preise des fertigen Leders, nachgegerbt. Die Sumachgerbung führt man in rotierenden Gerbfässern oder in festliegenden Geschirren aus: jene Gerbungsweise ist besser und rationeller, weil dabei der Sumach besser ausgenützt wird. Die gegerbten Häute werden ab gespült und können dann sogleich gefärbt werden; sollen sie vor dem Färben einige Zeit lagern, so müssen sie stets gut ausgetrocknet und in gänzlich trockenem Raume gelagert werden, da sonst sumachgares Leder leicht schimmelt, wodurch schwere, nicht mehr entfernbare Flecke entstehen.

### e) Aufhellen und Bleichen der verschiedenen Ledersorten.

Lichte Farbennüancen können nur auf lichtem Leder ausgefärbt werden, und wir wollen daher bei der Zubereitung der Leder zum Färben zugleich auch das Aufhellen oder Bleichen der verschiedenen Ledersorten besprechen. Es sei zunächst bemerkt, dass vom Weissfärben keine Rede sein kann; das Weiss nämlich stellt eigentlich das Farblose dar, kann also durch irgend einen löslichen Farbstoff nicht hervorgebracht werden; wird aber dennoch ein weisser Farbstoff aufgetragen, so muss es ein im Wasser oder Alkohol unlöslicher Farbstoff sein und man kann nur vom Weissstünchen aber nicht vom Weissfärben sprechen. Dagegen können die im Leder vorhandenen Farbstoffe mehr oder weniger aufgehellt, die Leder gebleicht werden, wodurch manchmal zuletzt selbst die Farblosigkeit, also die Weisse herbeigeführt werden kann.

#### 1. Das Aufhellen und Weissstünchen des lohgaren Leders.

Beim lohgaren Leder zieht man auch bei dem sog. Naturleder, einerlei ob es Ober-, Blank-, Riemen- oder Sohlleder ist, stets das hellere Leder vor, und der Gerber bemüht sich daher, schon bei den Vorbereitungsarbeiten, sodann beim Gerben durch Verwendung geeigneter Gerbmittel, zuletzt beim Fetten und Façoniren womöglichst helles Leder zu erzielen. Das hellste Leder liefert die Weidenrinde und der Sumach, und aus diesem Grunde wird der letztere manchmal zu der Gerbung überhaupt (Saffianleder) oder wenigstens zum Nachgerben verwendet. Besonders dunkelt ein lohgares Leder dann stark nach, wenn es mit starken Brühen ausgegerbt und nach dem Herausnehmen sogleich an der Sonne getrocknet wird. Es empfiehlt sich daher, ein solches Sohlleder z. B. nach der Herausnahme aus der starken Brühe sogleich im Wasser oder in schwacher Brühe abzuspülen und darin entweder zu walken oder einen Tag zu belassen, damit die lose abgelagerten Gerbstoffe weggehen; hierauf trocknet

man das ausgewaschene Leder am besten in einer dunklen Trockenstube bei niedriger Temperatur, aber bei starkem Luftwechsel ab.

An der Sonne, besonders bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdämpfen, zersetzen sich nämlich die Gerbstoffe, dabei sind die gebildeten Zersetzungs-Produkte aber noch dunkler als die ursprünglichen Gerbstoffe selbst und das Leder dunkelt darum nach. Aber aus demselben Grunde kann bei lohgarem Leder weder die Sonnenbleiche, noch die Bleiche mittels Schwefligsäure, Ozon resp. Wasserstoffsuperoxyd, wie sie beim Sämisch- und Glacéleder üblich sind, angewandt werden.

Zum Bleichen von Persians, australischen Basils, ferner von Hemlock- und anderen Sohlledergerbungen soll man nach CHAS. LAMB<sup>1)</sup> die Natriumhypochlorit-Lösung, das sog. Javellewasser, „Eau de Javelle“, mit gutem Erfolge verwenden, indem dadurch die Farbe bedeutend aufgehellt werden kann. Diese Lösung wird leicht in folgender Weise hergestellt: Man rührt 1 kg Chlorkalk in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> l Wasser etwa 5 Minuten lang tüchtig durch, lässt absitzen und zieht die klare Lösung ab; sodann wird zu dieser Flüssigkeit eine Lösung von 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> kg Glaubersalz in 1 l Wasser gelöst zugesetzt. Es bildet sich dadurch ein Niederschlag von Calciumsulphat, welcher sich beim Stehen auf dem Boden absetzt; die obenstehende klare Lösung von Natriumhypochlorit wird abgezogen, mit hinreichendem Wasser verdünnt und die zu bleichende Waare darin auf etwa <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde hineingetaucht, dann herausgenommen und in einer verdünnten Lösung von Salzsäure (1 kg in 100 l Wasser) gewaschen, bis die Farbe des Leders, welche in dem Hypochloritbade etwas gedunkelt ist, hell wird. Nun wäscht man die Waare tüchtig im reinen Wasser aus und behandelt sie zuletzt leicht in einer frischen Sumachbrühe. Eine andere bequemere Verschrift zur Bereitung von Natriumhypochlorit lautet folgendermassen: Man rührt einen 1 Th. Chlorkalk in 12 Th. kaltem Wasser tüchtig durch und versetzt sie mit einer Lösung von 2 Th. Krystallsoda in 4 Th. Wasser; es entsteht ein Niederschlag von kohlen saurem Kalk, von welchem man die klare Lösung des Chlornatrons abfiltrirt.

**Chlorkalk** oder *Bleichkalk* wird durch Sättigen von gelöschtem Kalk, welcher in dünnen Schichten in einer Kammer ausgebreitet ist, mit feuchtem Chlorgas hergestellt, wobei man ein krümeliges, zerreibliches, trockenes, weisses Pulver erhält, das schwach nach Chlor riecht, da der Chlorkalk schon durch das in der Luft enthaltene Kohlendioxyd zersetzt wird und an der Luft langsam Feuchtigkeit anzieht. Der Chlorkalk scheint ein „Doppelsalz“ von unterchloriger Säure HOCl und Salzsäure HCl von der Formel OCl—Ca—Cl zu sein. Durch Säuren wird daraus alles aufgenommene Chlor entbunden und kann so zur Chlorbleiche oder Desinfektion wieder wirksam gemacht werden; doch kann man den Chlorkalk auch ohne Säurezusatz zur Bleiche verwenden, da er sich allmählich von selbst zersetzt. Der Chlorkalk muss vor dem Lichte geschützt, in verschlossenen Gefässen, in kühlen Räumen aufbewahrt werden, da er sich leicht zersetzt und werthlos

1) „The Leather Trades Review“ 1900, August.

wird, namentlich darf man ihn nicht erhitzen oder seine Lösung erwärmen. — Der gewöhnliche, käufliche Chlorkalk enthält eine ziemlich bedeutende Menge an Kalkhydrat, so dass er nur 20—28% wirksames Chlor liefert; 100 kg kosten etwa 20 M.

Das **Natriumhypochlorit**, auch *Chlormatron* genannt,  $\text{OCl-Na}_2\text{-Cl}$ , ist eine dem Chlorkalk analoge Verbindung, deren Lösung in der früher angegebenen Weise hergestellt werden kann.

Das *Glaubersalz* ist normales **Natriumsulfat**, *schwefelsaures Natron*,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Es wird durch Erhitzen von Kochsalz mit englischer Schwefelsäure gewonnen, krystallisirt in wasserhellen, monoklinen Prismen, welche beim Liegen an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers zu einem weissen Pulver, dem sog. calcinirten Glaubersalze, zerfallen. 100 kg des gewöhnlichen Glaubersalzes kosten 4—6 M. und mehr, das entwässerte 6—13 Mk. je nach dem Reinheitsgrade.

Die wässrige Lösung des Natriumhypochlorits, das sog. Javell'sche Wasser, auch Bleichwasser oder Bleichflüssigkeit genannt, kann auch fertig bezogen werden; 100 kg kosten incl. Ballon 18 M., doch kommt man billiger weg, wenn man sich dasselbe selber darstellt.

Wir haben aber auch noch einen anderen Weg, um das lohgare Leder zu bleichen. Wenn man nämlich ein solches zuerst in eine Alkalilösung einlegt, so werden die vorhandenen, dunkel gefärbten Phlobaphene und der in der Hautsubstanz frei abgelagerte Gerbstoff aufgelöst, ja auch der fester gebundene Antheil des letzteren wird nach und nach zersetzt und in löslichen Zustand überführt. Liesse man nun die so behandelten Leder austrocknen, so würden sie noch mehr nachdunkeln und ausserdem brüchig werden; legt man sie aber in schwache Säure ein, so wird das Alkali im Leder ventralisirt und die gelösten Phlobaphene und der Gerbstoff ausgelaut, wodurch das Leder aufgehellt wird. Dieses Aufhellen wird in folgender Weise ausgeführt:

Man bereitet sich drei Färbemulden vor und füllt sie zu zwei Dritteln mit Wasser: in die erste giebt man auf je 1 hl Wasser 1 kg gewöhnliche Krystallsoda (oder 300 g calcinirte oder Ammoniak-Soda) und erwärmt auf 45°, in der zweiten werden 2 kg Schwefelsäure von 66° Bé. oder 5 kg Oxalsäure (wenn wir dieselbe wegen der langsameren und nicht so gefährlichen Wirkung vorziehen, doch ist sie bedeutend theurer) aufgelöst. Man legt das Leder (etwa 6 Hälften oder Croupens) zuerst in die erste Kufe und belässt sie dort etwa 5 Minuten, dann nimmt man sie heraus und spült sie in der dritten, bloss mit Wasser gefüllten Kufe gut ab; hierauf werden sie ebenfalls 5 Minuten in der verdünnten Säure belassen, welche sich in der zweiten Kufe befindet. Zuletzt werden sie nochmals und zwar tüchtig in frischem Wasser abgospült, wozu das Wasser in der dritten Kufe häufig gewechselt werden muss. Die gründlich abgewaschenen Häute lässt man abtropfen, fettet sie leicht mit gutem Thran ein und hängt sie in der Trockenstube auf.

Die Sodalösung in der ersten Kufe soll stets 1% ig sein, und man



schärft daher nach Bedarf zu; jeden Abend wird sie abgelassen und am anderen Morgen frisch angestellt. Die Säurelösung kann man drei Tage belassen, aber man muss jeden halben Tag mit der Hälfte der Säure, also mit 1 kg Schwefelsäure oder 2 1/2 kg Oxalsäure zubessern.

**Oxalsäure** oder *Klecksäure*,  $C_2O_4H_2$ , ist eine der stärksten organischen Säuren, welche sich auch in vielen Pflanzen an Kali oder Kalk gebunden vorfindet. Sie wird im grossen durch anhaltendes Erwärmen von Zucker mit Salpetersäure oder durch Erhitzen von Sägespänen mit Natronlauge hergestellt. Sie krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser als  $C_2H_4O_2 + 2 H_2O$  in farblosen, wasserhellen, monoklinen Prismen oder kleineren nadelförmigen Krystallen; sie löst sich in 8 Th. kaltem und 1 1/2 Th. siedendem Wasser, ist geruchlos, aber von scharf saurem Geschmack und wirkt giftig. In der Technik wird sie häufig als Reduktionsmittel verwendet. 100 kg Oxalsäure tech. kosten 57 M.

Mit Metalloxyden setzt sie sich zu Oxalaten oder oxalsauren Salzen um: oxalsaurer Kalk z. B. ist ein weisses im Wasser völlig unlösliches Pulver.

Ausser diesem Aufhellen kann das lohgare Leder auch weissgetüncht werden; dazu benützt man entweder weisse Mineralien, wie Talk, Pfeiffenthon, Glanzerde (Kaolin) u. dergl. oder das Bleisulphat oder Zinnsalz; das letztere ist weniger empfehlenswerth, weil es bei stärkerem Auftragen das Leder brüchig macht.

Das *Weisstünchen mit Bleisulphat* wird entweder mit der Bürste oder in der Mulde ausgeführt; man bleicht das Leder entweder gleich aus der Grube weg, oder es wird vor dem Bleichen getrocknet. Jedenfalls muss das Leder gleich aus der Brühe tüchtig abgespült und in reinem Wasser gewalkt oder gestampft werden, damit der überflüssige Gerbstoff beseitigt wird: hierauf zieht man es durch ein mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser und walkt oder stampft wiederholt und so lange, bis das Waschwasser völlig säurefrei ist, was man schon durch den Geschmack erkennt. Dann nimmt man die Bleiche vor.

Grosse Häute werden im Rücken entlang zusammengeklappt, von leichteren Fellen bleicht man stets zwei Stück auf einmal. Man bereitet sich beim Tauchverfahren, eine Lösung von Bleizucker, indem man je 1/2 kg in 1 hl Wasser auflöst, und eine Schwefelsäurelösung durch Auflösen von 1/2 kg Schwefelsäure von 66° Bé. in 1 hl Wasser. Man zieht nun die Leder zuerst zwei bis dreimal durch das Bleizuckerbad und darauf ebenso vielmals durch das Schwefelsäurebad, und zieht nun abwechselnd durch beide Bäder so lange, bis die gewünschte Weisse eingetreten ist. Die Schwefelsäure schlägt aus dem Bleizucker das weisse, unlösliche Bleisulphat als feines Pulver aus, das auf dem Leder haften bleibt. Man kann in den Bädern mehrere Leder weissfärben, aber man bekommt ein reineres Weiss, wenn man bei jedem Leder die Flotten neu anstellt.

Beim Weisstünchen mit der Bürste löst man 100 g Bleizucker und 20 g Zinnsalz in 100 l Wasser und trägt die Lösung mit der Bürste

kräftig auf das Leder auf; hierauf bürstet man mit einer 2—3%igen Schwefelsäurelösung nach.

Die fertig gewiseiten Leder müssen stets tüchtig durch Walken oder Stampfen in reinem Wasser ausgewaschen werden, damit die überflüssigen Salze und besonders die Schwefelsäure völlig entfernt werden, da sie sonst später das gänzliche Verderben des Leders verursachen könnten.

**Essigsäures Bleioxyd** oder *Bleiacetat*, *Bleizucker*,  $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$ , wird durch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure und Verdunsten der Lösung hergestellt. Das Salz erscheint in grossen, säulenförmigen, glänzenden, farblosen, durchsichtigen Krystallen von unangenehm süsslich metallischem Geschmack, es löst sich in 2 Th. Wasser auf und ist giftig. 100 kg krystallisirten Bleizuckers kosten 55 M., des amorphen gelben 49 M., mit dem letzteren kommt man hier auch aus.

Gegen dieses Bleichverfahren wird zwar manches eingewandt (so dass es für die Arbeiter gesundheitsschädlich ist, dass es an der Luft — durch die darin enthaltenen Schwefeldämpfe — stark nachdunkelt u. a. m.), aber man hat bisher kein besseres gefunden.

Bei buntgefärbten Ledern wird das Weissen mit Bleisulphat, sowie das Weissstüchchen mit den weissen Erden, stets erst auf fertig gefärbtem Leder ausgeführt; man bekommt so einen weissen Anflug, welcher ziemlich hübsch aussieht. Einen solchen weissen Ueberstrich für hell gefärbte Leder erhält man auch, indem man 1 Th. Zinkvitriol in 100 Th. kochendem Wasser auflöst und hierauf 1 Th. Borax zusetzt; sobald sich der Borax auflöst, fällt das Zinkoxyd in weissen Flocken aus, man setzt nun nach und nach 0.6 Th. feingepulverten Weinstein zu und rührt um, wodurch die Flocken allmählich verschwinden und die Flüssigkeit ganz klar wird. Die Lösung wird dann auf das gefärbte Leder leicht und gleichmässig aufgetragen<sup>1)</sup>.

Damit haben wir sämtliche Methoden des Aufhellens und Weissstüchchens von lohgarem Leder kennen gelernt und wenden uns nun den übrigen Ledersorten zu.

## 2. Bleichen des sämisch- und glaçégaren Leders.

Bei dem sämisch- und glaçégaren Leder ist deren Vorbereitung zum Buntfärben mit dem Bleichen identisch, und gerade aus diesem Grunde haben wir mitten in das Färben die Lederbleiche aufgenommen. Die klare Weisse des Sämisch- und Glaçéleders ist nämlich die hauptsächliche und höchst nothwendige Bedingung, um ganz klare und lichte Farbtöne hervorzubringen, worin die französischen Handschuhlederfabrikanten so unerreicht dastehen. Die lichten Farbtöne können in vollendeter Reinheit und in schönstem Farbenfeuer nur auf absolut reinem und hochweissem Leder erreicht werden; jede fremde, schmutzigartige, scharfe oder

1) W. EITNER in „Der Gerber“ 1883, 18.

fettige Beimischung im Leder muss augenscheinlich die Brillanz solcher dünnen Farben stören, selbst bei Abwesenheit der blendenden Weisse würde eine gewisse Trübung des Farbentones herbeigeführt<sup>1)</sup>.

Was nun den Bleichprocess anbelangt, so vollzieht er sich bei dem Glaçé- und Sämischeder dadurch, dass der Sauerstoff, gleichviel in welcher Form er auftritt oder dargeboten wird, zersetzend auf die mit der Hautfaser verbundenen, die Weisse herabstimmenden färbenden Substanzen einwirkt. Wir wissen ja, dass die Hautfaser selbst ganz klar ist, und beim alaungaren Leder tragen noch Alaun und Kochsalz zum Erhöhen der Weisse bei. Bei lohgarem Leder würde aber die Oxydation einen gegentheiligen Effekt herbeiführen, indem die Zersetzungsprodukte der Gerbstoffe dunkel gefärbt sind und das Leder nicht heller, sondern bedeutend dunkler machen würden.

Das *sämischgare Leder* hat bekanntlich infolge der Thrangerbung eine gelbe Farbe; die Weisse wird entweder durch Sonnenbleiche oder durch chemische Prozesse, die sog. Schnell- oder Fixbleiche, erreicht. Aber bevor man bleicht, muss aus dem Leder das überschüssige Fett beseitigt werden. Zu diesem Zwecke bereitet man sich eine schwache Lauge, indem man 1 kg Pottasche oder 3 kg Krystallsoda in 1 hl warmem Wasser auflöst, welches man auf etwa 25<sup>0</sup> abkühlen lässt; diese Lauge wird für 150 Stück Schaffelle genügen. Man bringt die Felle sammt der Lauge in ein Brochirfass, oder lässt sie in einer Kufe durch zwei Arbeiter 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—2 Stunden gehörig austreten. Lassen sich die Felle nur schwierig entfetten, so lässt man das Bad ab und ersetzt es durch ein neues; das Entfetten wird in ganz schwierigen Fällen noch mehr befördert, wenn man <sup>1</sup>/<sub>2</sub> kg Aetznatron zusetzt. Es bildet sich die uns bekannte Weissgerberbrühe (S. 275), welche in einem Fass aufbewahrt wird. Die entfetteten Felle werden in lauwarmem Wasser ausgewaschen, darauf kräftig, ganz trocken ausgewunden, glatt auseinandergezogen und der Bleiche unterworfen.

Die Luftbleiche wird stets auf dem Rasen, event. auch auf dem Schnee durchgeführt. Das Sonnenlicht unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes bleicht die feuchten Leder von selbst; man begiesst die Felle tüchtig jeden Morgen früh. Das Leder schrumpft aber schon nach dem ersten Tage zusammen, und da die Starre das Bleichen behindert, so bringt man die Felle über die Nacht in die auf etwa 30<sup>0</sup> erwärmte Weissgerberbrühe, lässt sie dann über einen Bock geschlagen abtropfen, windet sie fest aus, zieht sie glatt auseinander, schwenkt sie noch kräftig auf und übergibt sie aufs neue der Rasenbleiche. Rauhe, dicke Felle kann man statt des Weichens in der Brühe darin 1—2 Stunden kräftig durchtreten, oder in einem Fettwalkfasse laufen lassen. Solche Felle, besonders

1) „Der Gerber“, 1891, 397, 62 u. f.

wenn sie noch hart sind, spannt man auch in Schlichtrahmen auf und streckt sie mit einem stumpfen Ausstrecker oder mit einer Reckkrücke kräftig aus und binst sie mit einem Bimssteine auf der rechten Seite ab; diese Manipulation wird bei jedesmaligem Aufheben von dem Rasen ausgeführt. In etwa 8 Tagen ist dann die Bleiche vollendet. Zum letzten Einfetten verwendet man ein Seifenwasser aus feiner weisser Seife, am besten Ricinus- oder Olivenölseife, was der Weisse mehr Klarheit und dem Leder Molligkeit und Nahrung verleiht. Nach diesem letzten Auswaschen werden die Felle direkt an der Luft getrocknet, danach wieder gestreckt und gebimst. Felle, welche zu weisser Waare verarbeitet werden, bekommen noch einen Ueberstrich mit in kaltem Wasser zerrührtem Stärkemehl oder Pfeifenerde mittels einer weichen Bürste.

Die Luftbleiche ist aber stets nur begrenzt und hat man sich daher schon zeitig nach einer Kunstbleiche umgesehen. Eine solche wurde früher gleich derjenigen bei der Garnbleiche angewandt, und man erhält damit recht günstige Resultate. Man giesst in einen Bottich so viel frisches Wasser ein, dass die zu bleichenden Felle darin genügend Platz finden; in dieses giebt man so viel von einer Lösung von Kaliumpermanganat (man löst zu diesem Zwecke 1 kg Hypermanganat in 20 l Wasser auf) ein bis das Bad eine dunkel violette Färbung annimmt. Man legt nun die Felle einzeln in das auf etwa 40° erwärmte Bad, während zwei andere Arbeiter dieselben mit Holzstösseln 10—20 Minuten lang gleichmässig bearbeiten; oder man belässt darin die Felle etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde untergetaucht. Nachdem die Felle von dem Bleichmittel völlig durchdrungen sind, werden sie herausgenommen und leicht in kaltem Wasser abgespült; hierauf giebt man die Felle in einen zweiten mit Wasser gefüllten Bottich, in welchen man entweder schweflige Säure als Gas aus einem Stahlylinder einleitet oder wässrige schweflige Säure so lange beifügt (S. 99), bis die braune Farbe völlig verschwunden und der Weisse Platz gemacht hat; dabei werden die Felle ähnlich wie vorher mit den Stössern etwa 10 Minuten lang bearbeitet. Zuletzt werden die Felle noch in kaltem Wasser tüchtig ausgespült, damit sämmtliche schweflige Säure weggeht, die sonst durch den Luftsauerstoff in Schwefelsäure oxydirt werden könnte. Die gebleichten Felle werden wieder wie nach der Rasenbleiche ausgewunden, getrocknet, mit der Seifenbrühe gefettet, gestollt, in Schlichtrahmen bearbeitet und eventuell mit Stärkemehl bestrichen.

**Kaliumhypermanganat**, *übermangansaures Kali*,  $\text{MnO}_4\text{K}_2$ , auch *mineralisches Chamäleon* genannt, bildet nadelförmige oder spiessige fast schwarze Krystalle mit metallischem, lebhaft violetter Schimmer, die sich in 16 Th. kaltem (leichter in warmem) Wasser mit prächtig purpurner, bis dunkelvioletter Farbe auflösen. Diese Lösung mit organischen Körpern in Berührung gebracht, zersetzt sich unter Abscheidung von fein vertheiltem, braunen Mangansuperoxyd. Leinwand oder Haut, mit der Lösung des Kaliumpermanganats betupft, bekommen infolgedessen braune Flecken, welche sich nicht gewaschen lassen, jedoch augenblicklich ver-

schwinden, sowie man sie mit Schwefelsäure haltendem Wasser befeuchtet. 100 kg rohen Kaliumpermanganats kosten 40 M.

Die schweflige Säure kann auch aus Natriumbisulfit und irgend einer Säure entwickelt werden. Zu diesem Zwecke löst man 7 kg Natriumbisulfit in 30 l Wasser auf und setzt 3 kg gewöhnlicher Salzsäure, mit 10 l Wasser verdünnt, nach und nach zu. Die mit Kaliumpermanganat behandelten Felle legt man in die Bisulphitlösung ein und setzt die Säure langsam zu, bis die Felle durch und durch weiss gebleicht sind. Dann nimmt man sie heraus und wäscht sie in reinem Wasser tüchtig aus.

Neuerdings wird in der Bleicherei das Wasserstoffsperoxyd in grossem Maasse angewandt, welches auch beim Bleichen sämisch- und glaçégarem Leder gute Dienste leistet; doch ist die Bleiche noch ziemlich zu theuer. Man giebt in einen Bottich 40 l Wasserstoffsperoxyd mit 10 bis 12 Vol. Sauerstoff und soviel Salmiakgeist ein, dass das Bad völlig neutral (auf das rothe und blaue Lackmuspapier) reagirt; von dem 16<sup>o</sup> Bé. starken Wasserstoffsperoxyd wird etwa 1 l ausreichen, von dem stärkeren verhältnissmässig weniger, dann wird die Brühe am besten vermittelt einer Bleischlange auf 35<sup>o</sup> erwärmt. Die tüchtig ausbrochirten Leder werden in die vorgewärmte Brühe eingelegt und darin unter öfterem Bewegen etwa 24 Stunden belassen; das gebleichte Leder wird dann herausgenommen und wie üblich behandelt. Wenn ununterbrochen gebleicht wird, so kann man die Bleichbäder durch systematische Anwendung besser ausnützen. Man kann jedoch auch die in der Bleichflüssigkeit einige Zeit eingetauchten Leder ausdrücken und an der Luft zum Trocknen aufhängen, was je nach Bedarf noch einmal oder zweimal wiederholt wird. Das gebleichte Leder fettet man wieder ein und behandelt wie vorher.

**Wasserstoffsperoxyd**,  $H_2O_2$ , wird jetzt im Grossen durch Einwirkung von schwachen Säuren auf Metallsperoxyde, besonders aus Baryumsperoxyd mit Schwefelsäure, dargestellt. In den Handel kommt es als eine sauer reagirende Flüssigkeit mit 10–12 Vol. Sauerstoff (bei KÖNIGSWARTER & EBELL, chem. Fabrik in Linden vor Hannover, kosten 100 kg 26 M.) in einen Exsiccator. Über Schwefelsäure getrocknet stellt es eine syrupöse wasserklare Flüssigkeit dar, die an der Luft verdunstet. Die Farbe ist in grösseren Schichten blau.

Das wenig beständige Wasserstoffsperoxyd wird unter dem Einflusse zahlreicher Substanzen leicht in Wasser und Sauerstoff zersetzt; es zerfällt sogar durch blosses Anwesenheit von fein zertheilten, völlig inaktiven Stoffen, wie z. B. Gold, Braunstein, Kohle. Der dabei entweichende Sauerstoff vermag, wo ihm dazu Gelegenheit geboten wird, energische Oxydationen auszuführen. Aber in einer Anzahl von Fällen ruft das Wasserstoffsperoxyd nicht Oxydations- sondern Reduktionserscheinungen hervor, ja unter Umständen wechseln Oxydationen und Reduktionen nach einander ab.

Auch die *glaçégaren Leder* werden von der Bleiche gründlich ausbrochirt, damit Alaun und Salz und zwar schon aus dem Grunde entfernt werden, da sonst der Nähzwirn in kurzer Zeit mürbe wird und die Nähte schon an ganz neuen Handschuhen auseinander gehen. Aber es müssen

auch sämtliche zwischen den Fasern lagernde, ungebundene Stoffe, wie Mehl, Alaun, Salz und Schmutz, weggehen, damit die Lederfasern möglichst frei liegen und der Einwirkung der bleichenden Elemente zugänglicher werden. Aber auch das zu färbende Leder muss tüchtig ausbrochirt werden, und zwar auch für die Schwarzfärbung; man ist häufig der falschen Meinung, dass es sich bei Schwarz nicht um einen reinen Farbenton handelt, dass vielmehr je trüber die Farbe erscheine, desto tieferes Schwarz resultire. Aber bei verschmierten, mit Alaun ungleichmässig beschwerten Häuten kann von einer gleichmässigen Tiefe, Feuer und gewisser Klarheit des Schwarz keine Rede sein. Ausserdem soll bei schwarzem Glacéleder die Rückseite ganz rein und ebenso hell weiss aussehen, wie die Narbenseite tiefschwarz und klar ist, und das ist nur dann möglich, wenn das Brochiren mit derselben peinlichen Genauigkeit ausgeführt wird wie für weisse Waare.

Beim Ausbrochiren werden die Felle entweder im Brochirfass gewalkt oder in einer Kuffe tüchtig im lauwarmen Wasser ausgetreten, wobei das Wasser zweimal gewechselt wird. Beim ersten Auswaschen sollen sich an der Narbe keine weisse Pünktchen zeigen, namentlich auch am Kopfe, damit die Felle gänzlich erweicht sind. Sobald die völlige Durchnässung erreicht ist, giesst man das Wasser weg und giebt ein frisches Bad, worin man die Felle wiederholt etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde bearbeitet. Auch dieses Bad hat Mehl und Alaun, weniger Kochsalz, aufgenommen, jedoch ist von diesen Stoffen viel weniger vorhanden, als in der ersten Brühe. Dann wird das Wasser nochmals gewechselt und die Felle solange behandelt, bis sie keine Spur von gelöstem Alaun mehr zeigen, was man leicht durch Geschmack konstatiert. Bei jedem Wasserwechsel soll das Wasser aus den Fellen (mit den Füssen) womöglichst ausgepresst werden; nach dem letzten Austreten werden die Felle handvollweise, 2—4 Stück je nach der Grösse, in den Händen kräftig ausgedrückt, glatt ausgezogen, aufgeschwenkt und glatt auf einen Bock geschichtet. Die Glacéfelle dürfen aber nicht ausgewunden werden, weil durch die Ringfalten Fehler in die Felle kommen, welche sowohl die Weisse als auch die Farbe stark beeinträchtigen. Die Felle sind nun für die Bleiche gehörig vorbereitet.

Bei der *Naturbleiche* werden die Felle entweder auf dem Rasen ausgebreitet, oder mit Klammern auf Leinen, Kordeln, aufgehängt; auch im Winter kann auf dem Schnee oder an sonnigen Tagen in der Luft eine hübsche Weisse erzielt werden; jedoch auch bei bedecktem Himmel bleicht immer noch das Tageslicht, nur bedarf es dann einige Tage mehr. Die Felle werden stets nass gehalten und bei eintretender Trocknung mit Wasser bespritzt. Da aber die innewohnenden Unreinigkeiten nach einigen Tagen Bleiche wieder hervortreten, so werden die Felle nochmals ausbrochirt, dann getrocknet und aufgestollt, sodann wieder weiter gebleicht. Nach beendigter Bleiche werden die Felle zuerst in lauwarmem, dann in

kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis alle Schmutzflecke entfernt sind. Zuletzt werden sie gebläut. Zu diesem Zwecke löst man ein wenig Nachtblau (von der Badischen oder Basel'schen Anilinfabrik), etwa 5 g in 1 l Wasser, filtrirt durch Filz und setzt davon einem Wasserbade etwas zu, jedoch so wenig, dass weder das Wasser noch die Felle blau aussehen; nur in Vergleich mit nicht geblauten Fellen darf der Effekt sichtbar sein. Es ist ein kleinerer Fehler, zu wenig als zu viel zu blauen, weil ein Stich in's Blaue widerlich aussieht und die Felle für Weiss unbrauchbar macht.

Bei der *Kunstbleiche* werden die Glaçéfelle der Einwirkung von schwefliger Säure entweder in Dämpfen oder in wässriger Lösung unterworfen.

Die trockene Kunstbleiche erheischt eine besondere gemauerte und gewölbte, aber nicht zu grosse, sondern möglichst enge Bleichkammer; ein kleines Fenster zur nothdürftigen Erhellung des Raumes und eine nicht zu grosse, gut schliessende Thür genügen, damit ein luftdichter Verschluss der Kammer erleichtert wird. In der Decke sind einige versperrbare Oeffnungen angebracht, um den beim Abbrennen von Schwefel abgeschiedenen Stickstoff entweichen zu lassen; am Boden ist in der Mauer eine kleine Oeffnung, um weitere Schwefeldämpfe zuführen zu können. Die Felle hängt man mit Hacken an Latten auf, spannt durch den Raum unterhalb der Felle eine Schutzdecke aus Packleinen aus, um die Felle gegen Verunreinigung, welche beim Verbrennen von Schwefel entstehen könnte, zu schützen. Man schliesst die Thüre, steckt den Schwefel in Brand und sobald sich die Schwefligsäure durch die Deckenöffnungen zu entweichen beginnt, schliesst man die Oeffnungen und überlässt die Felle etwa 18 Stunden der Einwirkung von Schwefeldämpfen. Für 100 Dutzend Felle genügen etwa 5 kg Schwefel.<sup>1)</sup> Nach dieser Zeit öffnet man zuerst die Deckenöffnungen, dann erst die Thüre und nimmt die Felle heraus; dann wäscht man sie zuerst in frischem, dann in lauwarmem Wasser ab und lässt sie trocknen, wozu aber die gewöhnliche (auch für Farbleder verwendete) Trockenstube nicht benützt werden darf. Zuletzt werden die Felle, wie vorher angegeben, gebläut.

Bei der nassen Kunstbleiche wird ein mit Schwefligsäure gesättigtes Wasserbad zum Bleichen angewendet. Die schweflige Säure wird hierzu nicht durch Verbrennen von Schwefel, sondern aus Schwefelsäure mit Holzkohle (S. 100) erzeugt, jedoch kann man auch die komprimirte Säure verwenden; die konzentrirte wässrige Lösung von Schwefligsäure wird mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt und so zum Bleichen verwendet. Die Ausführung der Bleiche ist gar nicht so einfach und muss durch längere Erfahrung und mehrere Versuche gelernt werden.

---

<sup>1)</sup> 100 kg Schwefel in Brocken kosten 14, in Stangen 16 M.

Die Schwierigkeit liegt darin, dass das Bad sauer ist, und jeder weiss, wie empfindlich das glaçégare Leder den Säuren gegenüber ist: ist die Bleichflüssigkeit zu schwach, so ist der Bleicheffekt zu gering, ist dagegen die Flüssigkeit zu stark, so schwillt das Leder auf und wird brüchig und hart. Aehnlich verhält es sich auch bezüglich der Wärme und der Zeitdauer des Bleichbades; auch die Textur der Felle selbst ist nicht ohne Einfluss. Die Konzentration muss durch Versuche gelernt werden, da sie von der Wärme, dem barometrischen Drucke und anderen Faktoren im grossen Maasse abhängt; die Wärme des Bleichbades soll nie 30° übersteigen, sondern lieber viel niedriger sein. Jedenfalls wird man stets beobachten müssen, ob die Felle an Weisse zunehmen oder ob sie trüber werden, weiter ob kein schädlicher Effekt, wie etwa Schwellung, Brüchigwerden u. d. auftreten.

Zur Ausführung des Prozesses wird häufig eine besondere Bleichtrommel angewandt, welche dem Brochirfasse ähnlich konstruirt ist; es ist eine Trommel aus Tannenholz von 1 m Höhe, 40 cm Breite und drehbar auf einem Gestelle ruhend. Die gründlich ausbrochirten Felle werden durch Drücken (nicht Auswinden) vom Wasser befreit, dann breit auseinandergezupft und locker in das Fass eingegeben, in welches vorher die Bleichflüssigkeit eingegossen wurde. Man schliesst die Thüre zu und setzt die Trommel in langsame Umdrehung. Ueber die Zeitdauer lässt sich nichts Bestimmtes sagen, da sie von zu vielen Faktoren abhängt.

Doch kann man das Bleichen auch in einer Kufe ausführen, wo dann die Felle häufig durch Holzstangen umgerührt werden.

Ist die gewünschte Weisse erzielt, so werden die Felle wie früher getrocknet, gestollt, dann nochmals in lauwarmem Wasser ausgewaschen und gebläut. Es sei noch bemerkt, dass sich in diesem sauren Bleichbade das Ledergefüge verdichtet und speciell die Narbe noch besonders zusammengezogen und geglättet wird, wodurch auch der Glanz bedeutend gewinnt. Wegen der nöthigen besonderen Einrichtungen eignet sich die Kunstbleiche mehr für grosse Fabriken als für kleinere Anlagen, und auch schon deshalb, weil immerhin mehrfache, oft nicht wohlgerathene Versuche riskirt werden müssen.

Die gebleichten sämischgaren und glaçégaren Felle sind nun auch zum *Buntfärben* vorbereitet, gleichfalls wie lohgare Leder vor dem Ausfärben aufgehellt werden. Die Grundsätze des Ausfärbens und die verschiedenen Ausfärbemethoden haben wir bereits besprochen: in die Einzelheiten einzugehen, trotzdem sie für den Praktiker von grossem Werth sind, können wir hier aber nicht und müssen daher auf die ebenfalls schon theilweise angeführten Specialwerke verweisen<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Es seien hier noch angeführt: N. BELLER, „Praktisches Handbuch der Glaçéfärberei“ (Leipzig, B. F. Voigt), II. Aufl.; F. WIENER, „Lederfärberei“ (Wien-Hartleben,



In chemischer Beziehung ist nur wenig zu bemerken. Besonders die Färbung des fettgaren Leders wurde bisher nur spärlich wissenschaftlich behandelt, wie sie auch in praktischer Hinsicht nur eine geringe Wichtigkeit besitzt.

Beim alaungaren Leder ist das Fixationsvermögen der ursprünglichen Hautfaser viel weniger durch die Ausgerbung berührt worden, denn es steht unzweifelhaft fest, dass dabei die physikalischen Kräfte viel mehr wirksam sind als die chemischen. Dasselbe gilt auch von glaçégarem Leder. Beim chromgaren Leder dagegen bleiben stets Säurereste so fest mit dem Chromoxyd verbunden, dass sie selbst durch Auswaschen von Leder mit alkalischen Lösungen nicht völlig beseitigt werden können.

Daraus können wir schon wohl die Ausfärbungsergebnisse dieser Leder vorhersagen. Gewöhnliches Alaun- und Glaçéleder absorbiert ganz leicht sowohl basische als auch säureziehende Farbstoffe; das Chromleder dagegen hat für die ersteren nur eine geringe Zuneigung und muss daher hierfür durch Nachgerbung mit vegetabilischen Gerbstoffen geeigneter gemacht werden. Aber diese Nachgerbung hat auch ihre Schattenseiten, indem dadurch das Leder an Milde und Zügigkeit verliert, was besonders beim Handschuhleder sehr wichtig ist.

Die Holzfarbstoffe werden sowohl von alaungaren als auch chromgaren Ledern leicht aufgenommen, ebenso wie diese Leder auch die vegetabilischen Gerbstoffe leicht aufnehmen; dabei entstehen selbstverständlich Alaun- oder Chrom-Farblacke der betreffenden färbenden Grundsubstanz. Aber auch der in den Farbhölzern enthaltene Gerbstoff schwächt die Zügigkeit des Chromleders merklich ab.

### f) Schwarzfärben des Leders.

Wir wollen jetzt dem Schwärzen unsere Aufmerksamkeit zuwenden, weil dasselbe einige Besonderheiten aufweist, und ausserdem das schwarze Leder neben dem weissen und naturfarbenen am meisten verwendet wird.

Ebenso wie das Weiss wird auch das Schwarz von der Farbenlehre nicht als eine besondere Farbe angesehen: ein Körper, welcher sämtliche Lichtstrahlen verschluckt, erscheint schwarz. Aber auch das Schwarz kann einen verschieden farbigen Stich, so in's Gelbe, Grüne oder Blaue zeigen; das blautichige Schwarz ist angenehmer, doch werden jetzt durch verschiedene schwarze Anilinfarbstoffe auch tiefdunkle, ganz reine Schwarz erzielt.

---

1896); LINDES & BRÄUTIGAM, „Handbuch der Saffianfabrikation“ (Berlin, J. Springer, 1860). Eine schöne Abhandlung über das Färben des Leders hat neulich CHAS. LAMB unter dem Titel: „The application of Aniline Dyestuffs to Leather“ (Separat-Abdruck aus dem „Journal of the Society of Dyers“, 1900, July) herausgegeben.

Sämmtliche Leder werden schwarz gefärbt, das lohgare Leder allein wird auch schwarz getüncht, gewichst. Zum Schwarzfärben oder Schwärzen werden noch jetzt häufig Holzfarbstoffe, und zwar das Blauholz entweder allein oder mit anderen Holzfarbstoffen gemischt, angewandt, da man lange keine guten schwarzen Anilinfarbstoffe herzustellen vermochte.

### 1. Die Eisenschwärzen.

Die Gerbstoffe geben mit den Eisensalzen schwarze oder wenigstens dunkelgefärbte Farblacke; man könnte so daraus schliessen, dass zum Schwärzen von lohgarem Leder ein Anstrich mit gelösten Eisensalzen genügen dürfte. Es ist auch wirklich der Fall, nur müsste man hierzu eine ziemlich grosse Menge von Eisensalzen anwenden; wird weniger Eisen aufgetragen, so resultirt keine schwarze, sondern nur eine graue Färbung. Benützt man aber stärkere Eisenlösungen, so dringen dieselben nicht nur das ganze Leder durch, sondern die mit dem Eisen verbundenen Säuren, besonders die Mineralsäuren, machen das Leder brüchig. Die Eisensalze darf man also niemals im Ueberschuss anwenden, auch müssen die darin enthaltenen starken Säuren stets mit beständigen Alkalien gesättigt und womöglich ausgewaschen werden. Die Lederoberflächen mit Eisensalzen geschwärzt, verlieren nach einiger Zeit die schwarze Farbe, und es tritt die braune Färbung von den angewandten Gerbstoffen und dem Blauholze hervor, wo zugleich die Narbenschichte brüchig und bröckelig wird. Es ist dies die Folge der weiteren Einwirkung des Eisenoxyds als Sauerstoffüberträgers. Dem Lichte ausgesetzt, werden die Eisensalze zu Eisenoxydulsalzen reducirt und zwar auf Kosten der organischen Substanz, mit welcher jene verbunden waren; im Dunkel werden sie wieder zurückoxydirt und der Process wiederholt sich von neuem. Es ist also unbedingt nöthig, dass ein Ueberschuss von dem vegetabilischen färbenden Grundstoffe vorhanden ist und dass man das Eisen in nur möglichst geringer, aber dennoch ausreichender Menge verwendet. Dabei müssen wir auch stets beachten, was früher bereits (S. 298) von der Bildung von Farblacken gesagt wurde. Werden nämlich zum Schwärzen Verbindungen von Eisen mit anorganischen Säuren (so z. B. Eisenvitriol, Eisenaun, MOHR'sches Salz, Eisenchlorid, Eisennitrat) verwendet, so muss stets ein Alkali (Ammoniak, Soda, Hirschhornsalz) vorhanden sein, aber nicht im Ueberschuss, da sonst das rothbraune Eisenoxydulhydrat entsteht, welches dem Leder eine hässliche, rostige Färbung beibringen würde. Bei Verwendung von Eisensalzen mit den schwächeren organischen Säuren (essig- und holzessigsaures Eisen, milchsäures Eisen u. d.) ist ein Zusatz von Alkali unnöthig.

Zum Lederschwärzen werden zumeist schwefelsaures und holzessigsaures Eisen angewendet.

**Ferrosulfat**, *schwefelsaures Eisenoxydul* <sup>1)</sup>,  $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ , gewöhnlich *grüner* oder *Eisen-Vitriol* genannt, wird durch Auflösen von Eisenstücken oder Schwefelkiesabbränden in Schwefelsäure hergestellt; doch werden auch grosse Mengen beim Verwittern von Eisenkiesen und Gewinnung von Kupfer aus den sog. Cementwässern gewonnen.

Es kommt in bläulich-grünen Krystallen in den Handel, welche leicht verwittern und durch Oxydation braun werden; man muss es daher stets in gut verschlossenen und luftdichten Gefässen aufbewahren. Es löst sich zwar besser im warmen, aber auch genügend in kaltem Wasser auf: 100 Th. Wasser lösen

bei 10 15 25 35 45 60 90 100° C.  
 „ 60 70 115 180 227 260 370 333 Th. auf.

Eisenvitriol darf nie im warmen Wasser aufgelöst werden, weil sich dann unlösliche basische Salze ausscheiden, wodurch die Lösung getrübt wird. Grosse Krystalle schliessen oft freie Säure aus den Mutterlaugen ein, und ist aus diesem Grunde klein krystallisiertes Salz vorzuziehen.

Aus dem Kupfervitriol enthaltenden Grubenwasser, dem sog. Cementwasser, wird das sog. Salzburger Vitriol gewonnen, welches neben Eisenvitriol auch Kupfervitriol, manchmal auch Zinkvitriol enthält; dieses ist dem gewöhnlichen Eisenvitriol vorzuziehen. 100 kg Eisenvitriol technisch in Krystallen kosten 6 M. oder 4 K.

**Holzessigsäures Eisen**, *Ferro-Pyrolignit*, auch *Schwarzbeize*, *Eisenbeize*, wird durch Auflösen von Eisenabfällen in der rohen, der sog. Holzessigsäure dargestellt. Es kommt in den Handel als olivbraune Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und metallischem Geschmack, gewöhnlich 30° Bé (mit 12 1/2 % Eisenoxyd), aber auch nur 15 oder 20° Bé, stark. Diese Lösung muss stets vorher verdünnt werden, zweckmässig geschieht dies auf etwa 15° Bé, um damit bequemer arbeiten zu können; zum Schwärzen wird sie aber stets nur etwa 1·5° Bé stark angewendet. Man kann sich dieselbe auch selbst herstellen, indem man 5 l Wasser mit 250 g roher Holzessigsäure von 6° Bé vermischt und 1/2 kg Eisen, am besten rostfreies Band Eisen oder reine Eisenspäne zufügt; man rührt 5 Tage lang täglich einmal um, lässt dann ruhig stehen, bis sich die klare Eisenlösung absetzt und giesst diese dann vorsichtig ab, sie wird 1·5° Bé zeigen, gerade wie sie zur Lederfärberei verwendet wird. Man kommt aber billiger weg, wenn man die Beize fertig ankauft. 100 kg holzsaurer Eisenbeize von 30° Bé kosten inkl. Barrel 19 M.

Holzessigsäures Eisen enthält hauptsächlich Ferroacetat (essigsäures Eisenoxydul) neben etwas Ferriacetat (essigsäures Eisenoxyd) und verschiedenen Destillationsprodukten, besonders Brenzkatechin, welches gerade dem Ferro-Pyrolignit seine dunkle Farbe und die für den Gerber recht erwünschte Beständigkeit ertheilt.

1) Man unterscheidet Eisenoxydul- oder Ferrosalze von Eisenoxyd- oder Ferrisalzen. Die ersteren enthalten das Ferro-Oxyd oder Eisenoxydul  $\text{FeO}$ ; sie sind, wenn wasserhaltig, grün gefärbt. Das Ammoniak erzeugt in ihren Lösungen eine weisse Fällung von Eisenoxydulhydrat (Ferro-Hydroxyd), welches an der Luft rasch braun wird, indem es in das Eisenoxydul-Oxyhydrat übergeht. Ihre Lösungen der Luft ausgesetzt trüben sich, indem sie Sauerstoff aufnehmen und basische Eisenoxydsalze in Gestalt bräunlicher, flockiger Niederschläge ausscheiden.

Ferrisalze enthalten das Ferrioxyd oder Eisenoxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; sie sind, wenn wasserhaltig, gelb bis röthlichbraun gefärbt. Ihre wässrigen Lösungen sind bräunlichgelb, beim Erhitzen röthlichgelb; das Ammoniak schlägt darin das braune Eisenoxydhydrat nieder.

Das Eisenvitriol allein giebt keine schöne Schwärze, aber man kann es durch Zusatz von Essig- oder Weinsäure theilweise in essig- oder weinsaures Eisen überführen, wo es dann ein besseres Schwarz liefert. Die an organische Säuren gebundenen Eisenverbindungen haben leider den Nachtheil, dass sie keine konstante Verbindungen sind, sondern ihre Zusammensetzung, d. i. ihr Verhältniss zwischen Eisenoxyd und Säure schwankt recht stark. Hieraus folgt, dass die Eisensalze stets abweichend einwirken, und die zur verschiedenen Zeit bereiteten Schwärzen, auch bei Anwendung derselben Gewichtsmengen, können sehr verschieden ausfallen. Aber es tritt noch eine Schattenseite hinzu. Die mineralische Säuren enthaltenden Eisensalze sind unter den gewöhnlichen Verhältnissen nur dann löslich, wenn sie sauer reagiren, also einen Ueberschuss von Säure enthalten; doch darf dieser Ueberschuss nur gerade so gross sein, um die Salze gelöst zu erhalten, die zu stark saueren Schwärzen schlagen nämlich leicht durch. Die etwa überschüssige Säure darf man aber nicht direkt mit Alkali neutralisiren, da sonst Alkalisalze entstehen, welche sich dann in der Narbe ablagern, dieselbe brüchig machen und auch zum Fettausschlag beitragen. Der letztere Nachtheil wird bei dem holzessigsäuren Eisen vermieden, aber auch dieser greift die feineren Ledergattungen an, wie dies besonders bei der Bearbeitung mit den Glänzemaschinen zum Vorschein kommt.

Chromsalze werden neben den Eisensalzen zu den Schwärzen ziemlich häufig verwendet, damit zusammengesetzte Farbblacke entstehen, welche viel schöner aussehen und auch dauerhafter sind. Es wird hierzu gewöhnlich das Kaliumbichromat angewendet.

Das Schwärzen wird entweder mit nur einer Lösung, der sogen. „Schwärze“ oder „Tinte“, oder mit zwei Lösungen, von denen die eine einen Farbholzabsud, die andere das Metallsalz enthält, ausgeführt; in der Tinte oder Schwärze sind schon beiderlei Lösungen zusammengemischt.

Dabei muss auch auf gute Holzbrühe geachtet werden. Man kann zwar auch fertiges Hämatoxylin ankaufen und dieses verwenden, doch thut man besser, gutes zerkleinertes (Hirnschnitt) Laguna- oder Yukatan-Blauholz selbst auszukochen und zwar ohne den üblichen Zusatz von Soda- oder Pottasche.

Eine gute Eisenschwärze wird in folgender Weise bereitet: Man löst in 50 l kaltem Wasser 7 kg Salzburger Eisenvitriol (oder 6 kg Eisenvitriol und 1 kg Kupfervitriol) und 250 kg Weinsäure unter Umrühren auf; die erhaltene Lösung wird einige Tage zum Abklären stehen gelassen, wobei sich ein rothbrauner Niederschlag am Boden absetzt, von dem die klare Lösung abgezogen wird.

Weiter bereitet man sich einen Absud von 10 kg bestem zerkleinerten Laguna-Blauholz, 2 kg Kuba-Gelbholz und  $\frac{1}{2}$  kg Knoppem oder Gallen, die man durch 1— $\frac{1}{2}$  Stunden in 250 l Wasser auskocht. Die so erhaltene

Brühe wird noch heiss durch ein Tuch oder durch Leinwand geseiht, die klare Lösung wird mit 1 kg Traubenzucker versetzt und mit der Vitriollösung gemischt. Ein tieferes Schwarz erreicht man durch Zusatz von 150 g Anilinschwarz (bläulich) zu dem filtrirten Farbholzabsude vor dem Vermischen mit dem Eisenvitriol.

Aber häufig werden der Blauholzabsud und die Eisenlösung nicht zusammen, sondern separat aufgetragen. Wird in dieser Weise geschwärzt, so trägt man zunächst den Blauholzabsud mit einer Bürste oder auch in der Mulde, im Walkfasse, Farbhaspel u. dergl. auf, und zwar geschieht das letztere in dem Falle, wenn auch die Rückseite gefärbt, resp. das Leder durchgefärbt werden soll. Die Schwärze, eigentlich die Eisenlösung, wird erst dann mit einer anderen Bürste aufgetragen, wenn sich der Blauholzabsud in das Leder vollständig eingezogen hat. Würde man die Eisenlösung früher auftragen, so würde der schwarze Blauholz-Eisenlack ausserhalb des Leders entstehen und dann theilweise als Russ auf der Narbe fest sitzen bleiben, theilweise wird er von der Bürste aufgenommen und verunreinigt dann bei neuem Eintauchen der Bürste auch die Schwärze selbst. Von der Eisenlösung darf man nicht zu grosse Mengen in die Bürste aufnehmen und auf die Narbe aufschwemmen, sonst schlägt sie an den loseren und dünneren Flämentheilen durch und verursacht auch die unliebsame Eisennachgerbung des Leders. Man nimmt daher mit der Bürste nur wenig Schwärze auf und vertheilt sie gleichmässig mit der Narbe. Die geschwärzte Narbenschichte soll möglichst dünn sein, keinesfalls die ganze Narbe durchschwärzen, noch weniger darf die Schwärze über die Narbe hinaus bis in den Kern des Leders eindringen.

## 2. Das Schwärzen gefetteter Leder.

Beim Schwärzen von gefetteten Ledern muss die Narbenschichte vor dem Auftragen der Eisenbrühe von Fett befreit werden, weil die saure Eisenlösung das gefettete Leder nicht ohne weiteres angreift. Gewöhnlich setzt man einfach der Blauholzabkochung etwas Soda oder Pottasche zu und wird so grundirt. Die Alkalisalze ziehen auch wirklich etwas Fett aus der Narbenschichte heraus und bilden damit eine Emulsion, die sich als Schaum über die Narbe ausbreitet. Wird jetzt, wie dies gewöhnlich geschieht, die saure Schwärze aufgetragen, so kann sie auch wirklich in die Narbe eindringen und schwärzt sie; aber zugleich neutralisirt die in dem Eisensalz vorhandene Säure das Alkalisalz in dem ausgeschiedenen fettigen Schaume, wodurch das Fett frei wird und auf der Narbe als schmierige Kruste sitzen bleibt. Dadurch russt auch das Leder schmierig ab und muss dann von dem ausgeschiedenen Fette mit ziemlicher Gewalt befreit werden.

Man beugt aber diesem Uebelstande leicht vor, wenn man einfach nach dem Anstrich der alkalischen Blauholzabkochung die ausgeschiedene

Fettemulsion durch Wegspülen mit Wasser oder mit einem Narbeneisen entfernt; ist dadurch das Fett beseitigt, so kann auch keine russende Schichte entstehen. Bei stark fetthaltigem Blankleder wird die Narbe auf die Art gründlicher entfettet, dass man 1 kg kohle-sauren Ammoniak in 50 l warmem Wasser auflöst, in diese Lösung 5 kg Walkerde oder gemahlene Pfeifenerde einrührt und mit diesem dünnen, warmen Brei das Leder abreibt. Das Alkali zieht aus der Narbe das Fett heraus, das von der Erde sogleich aufgenommen wird. Dagegen ist das Einstreuen von Asche und Abwischen der Narbe mit derselben völlig zu verwerfen.

Die Beständigkeit des Blauholz-Eisenlackes kann durch Auftragen einer Sumach- oder Gambierbrühe auf das bereits geschwärzte Leder erhöht werden; noch besser hat sich die Verwendung von Schmierseifen (z. B. von Olivenöl- oder Ricinusöl-Kaliseife) bewährt, da die Eisenverbindungen mit Seifen, welche s. Z. KNAPP zum Gerben verwenden wollte, sehr beständige Verbindungen sind. Besonders beim Schwärzen von Alaunleder werden diese Seifen mit gutem Erfolge verwendet.

### 3. Schwarze Anilinfarbstoffe.

Die grossen Nachtheile, welche die Eisensalze beim Schwärzen nach sich ziehen, hat die immer grössere Anwendung von schwarzen Anilinfarbstoffen entweder allein, oder mit der Eisentinte zusammen, zur Folge gehabt. Noch vor kurzem wurden diese Farbstoffe nur mit unzureichenden Eigenschaften erzeugt; sie besaßen entweder nur geringe Licht- und Reibechtheit, waren gelb- oder blautichig, oder gar nur grau u. dergl. In der letzten Zeit werden aber auch zufriedenstellende schwarze Theerfarbstoffe erzeugt, und hoffentlich werden uns die Farbenfabriken noch bessere Präparate zu liefern vermögen. Am meisten werden Corvolin B und G der badischen Anilinfabrik, Lederschwarz B, C, T und V von Bayer & Co., Direktschwarz 40066 von der Berliner, Naphtylaminschwarz 4 B und für Chromleder Chromlederschwarz C von Casella, Lederschwarz und Kohlschwarz von Dahl, Noir français und Schwarz von Weiler ter Meer, Schwarz C und L von Claus & Ree verwendet. Manche von diesen Farbstoffen sind auch fettlöslich, und werden in Benzin oder Vaseline gelöst unter verschiedenen Phantasienamen im Handel angeboten. Man kann sich diese „Fettschwärzen“ leicht auch selber bereiten; beim Nachschwärzen von fehlerhaft geschwärzten oder verblassten Ledern dürften sie gute Dienste leisten.

### 4. Dicke oder gebrochene Schwärzen.

Für gebufftes Leder, d. h. für solches, von welchem die Narbe abblanchirt wurde, werden gewöhnlich die sog. „dicken“ oder „gebrochenen Schwärzen“ verwendet, welche der gebufften Narbenseite eine gleichmässige

glatte und geschlossene Oberfläche geben sollen. Bei uns wird die dicke Schwärze in etwa folgender Weise zubereitet: Man löst 4 Th. Blauholzextrakt in 100 Th. warmem Wasser auf und lässt abkühlen (oder man nimmt 100 Th. eines Blauholzabsudes), dann rührt man 8 Th. Weizen-, Mais- oder Kartoffelstärke ein und kocht, bis die Stärke verkleistert; zuletzt wird noch eine Lösung von 5 Th. Eisenvitriol in 25 Th. Wasser zugesetzt und tüchtig durchgemischt.

Eine amerikanische Vorschrift lautet folgendermassen: In 10 l gewöhnlicher Blauholzabkochung löst man 10 g Kaliumbichromat auf und setzt dann 1 l Essig und 75 g Glycerin zu; zuletzt wird 350 g Tischlerleim eingelegt und 24 Stunden quellen gelassen. Darauf erwärmt man ein wenig, bis der Leim verflüssigt, fügt 500 g Eisenvitriol zu und rührt so lange, bis derselbe aufgelöst ist.

---

## X. Abschnitt.

# Empirische und wissenschaftliche Beurtheilung des Leders. — Calculation bei der Ledererzeugung.

---

Die wissenschaftliche Untersuchung wurde bisher nur beim lohgaren Leder geübt, nur ausnahmsweise wurden z. B. auch die verschiedenen Riemenleder oder Chromleder auf die Bruchfestigkeit geprüft. Bei den übrigen Ledersorten, besonders bei den Feinledern, wie den Handschuhledern, feineren Schuhoberledern und Galanterieledern, begnügt man sich mit deren empirischen Beurtheilung, wobei die Gleichmässigkeit, Schönheit und Zartheit der Narbe, die Milde, Zügigkeit und Festigkeit des Leders, bei gefärbtem Leder ausserdem die Gleichmässigkeit der Ausfärbung und Schönheit des Farbtones in Betracht kommen. Solche Leder richtig zu beurtheilen, kann nicht aus Büchern, sondern nur aus der Praxis gelernt werden.

Das sämischgare Leder soll sich mollig, tuchartig angreifen, dabei ausser einem gewissen Zuge auch grosse Zähigkeit aufweisen; die Festigkeit wird in der Weise geprüft, dass man nahe an der Schweifstelle rechts und links mit der Scheere oder einem scharfen Messer 5—6 cm tief „tangentiell“ einschneidet und die Stückchen abzureissen versucht<sup>1)</sup>.

Bezüglich der Beurtheilung des Glacéleders hat seiner Zeit W. EITNER das Wissenswerthe im „Gerber“ (1878, 85, 65 u. f.) zusammenzustellen einen Versuch gemacht.

Beim lohgaren Leder hat uns die Wissenschaft einige recht erwünschte Wege zu dessen Untersuchung gezeigt, welche wir hier, soweit sie die Praxis direct berühren, besprechen wollen. Auf die Untersuchungsmethoden selbst einzugehen, vermögen wir hier aber nicht und müssen den Leser auf das vorzügliche und bereits mehrmals citirte Buch von

---

1) FERD. SIMAND in BÖCKMANN'S „Chem. tech. Untersuchungsmethoden“ (Berlin Springer, 1893) II., 554.



PROCTER-PÄSSLER „Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen“ (Berlin, Springer 1901) verweisen, wo er alles Wissenswerthe finden wird.

Ist kein bereits fertiges Muster vorhanden und müssen wir selber ein Muster dem vorhandenen ganzen Leder entnehmen, so ist sorgfältig darauf zu achten, dass ein wirkliches Durchschnittsmuster erzielt wird. Dies ist gar nicht so leicht, denn die einzelnen Theile ein und desselben Leders können eine wesentlich verschiedene chemische Zusammensetzung und auch abweichende physikalische Eigenschaften aufweisen. Man schneidet daher thunlichst mehrere Stücke aus verschiedenen Theilen, wie Hals, Kern und Bauch aus; geht dies nicht an, so wird das Muster dem Hals entnommen, weil dieser Theil dem Durchschnitt am ehesten nahe kommt.

## a) Physikalische Prüfung des Leders.

Bei der physikalischen Prüfung wird zuerst die Farbe und die Struktur des Schnittes berücksichtigt, dann das spezifische Gewicht und eventuell auch die Zugfestigkeit bestimmt.

### 1. Beurtheilung des Lederschnittes.

Die Farbe des Schnittes gilt bei den Sohlledern in der Praxis als ein wichtiges Criterium der Ausgerbung; besonders früher hat man einen gleichmässig dunklen Schnitt gefordert, welcher keine zur Oberfläche parallele Schichten aufweist. Die dunkler und heller gefärbten Schichten wiesen nämlich auf eine ungleichmässige Ablagerung des Gerbstoffes hin<sup>1)</sup>, da man früher fast ausschliesslich nur mit der Fichten- und Eichenlohe gearbeitet hatte. Jetzt werden aber auch der Eichenholzextrakt, Rowe u. a. verwendet, welche einen hellen Schnitt verursachen und wenn sie für die späteren Gruben oder bei Extraktgerbung allein verwendet werden, so können ganz leicht lichte Streifen entstehen, obwohl das Leder gut durchgegerbt sein kann.

Ein richtigeres Resultat erhält man durch Einlegen eines Lederstreifens in Essigsäure. Man schneidet im Kern, aus dem Rücken, oder an den Kratzen ein 2—3 cm langes und etwa  $\frac{1}{2}$  mm dickes Stückchen Leder durch die ganze Dicke ab und legt es in 20%ige Essigsäure. Ist das Leder vollständig gar, so quillt es zwar in der Richtung der Lederdicke etwas auf, aber der Schnitt behält sein gleichmässiges Aussehen bei; ist es dagegen nicht völlig durchgegerbt, so quellen die noch nicht sattgegerbten (in der Regel die inneren) Partien auf und werden nach 15 Minuten

<sup>1)</sup> Um die verschieden gefärbten Schichten besser hervortreten zu lassen, feuchtet man bekanntlich den Schnitt etwas an.

durchscheinend; das trockene Leder zeigt dann einen ungleichen Schnitt und von den Seiten dunklere, im inneren einen lichterem Streifen.

Zu diesen Untersuchungen haben VON SCHRÖDER und PÄSSLER einen besonderen Lederschneideapparat und ein Spaltrohr konstruirt, die bei den deutschen Militärbeleidungsämtern eingeführt sind <sup>1)</sup>.

Mit dem *Lederschneideapparat* (Fig. 45) können Lederschnitte von beliebiger Dicke bis zu 0·1 mm Stärke hergestellt werden. Das Leder wird in einer vermittels Schraube beweglichen Klammer befestigt, sodann die gewünschte Stärke fest eingestellt und der Lederschnitt abgetrennt.

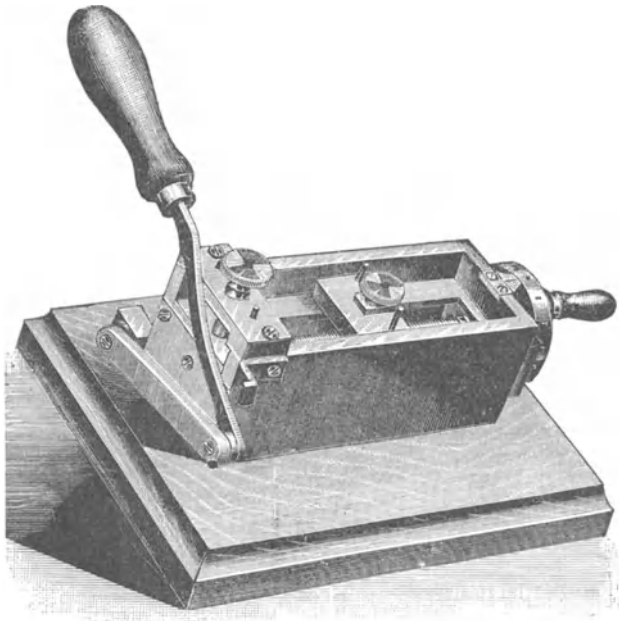


Fig. 45.

Lederschneideapparat für die Essigsäureprobe des lohgaren Leders.

Das *Spaltrohr* (Fig. 46) dient zur Durchsicht der in Essigsäure behandelten Lederschnitte. Man klemmt die Schnitte unter die beiden auf der Vorderseite befindlichen Federklammern und setzt dann eine beliebige Stelle des Leders dem Lichte aus. Schlecht durchgegerbtes Leder wird dann stets durchscheinend sein und man kann durch das Beobachtungsrohr leicht die lichterem und dunklerem Streifen des ungleichmässig gegerbten Leders bemerken.

Auch ein Leder, welches trocken einen gleichmässigen Schnitt aufweist, kann in der Essigsäure Ungare zeigen, besonders solche Leder, die

<sup>1)</sup> Beide Apparate werden von ARTHUR MEISNER in Freiberg (Sachsen) hergestellt und können von dem Chemischen Laboratorium in Königgrätz (Böhmen) bezogen werden. Der Schneideapparat kostet 50 M. gleich 62 K., das Spaltrohr 25 M. gleich 31 K.

in verhältnissmässig kurzer Zeit mit schwach sauren oder gänzlich süssen Lohebrühen ausgegerbt sind; diese Leder werden gewöhnlich stark gerollt oder gehämmert, um ein halbwegs festes Produkt zu erzielen.

Was die Faserstruktur des Schnittes anbelangt, so soll der Schnitt glatt, geschlossen und dabei entsprechend gehoben sein; ein grober, faseriger Schnitt weist auf Ueberäscherung, ein wenig gehobener Schnitt auf ungenügende Schwellung und Ausgerbung hin.

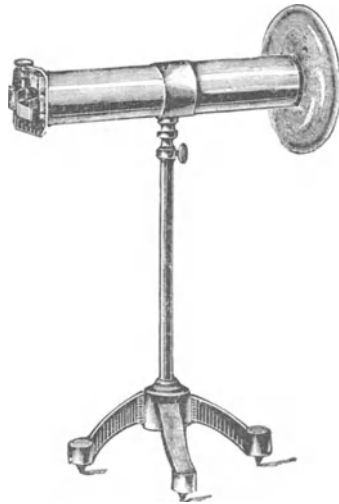


Fig. 46.

Spaltrohr von SCHRÖDER-PÄSSLER zur Durchsicht der in Essigsäure behandelten Lederschnitte.

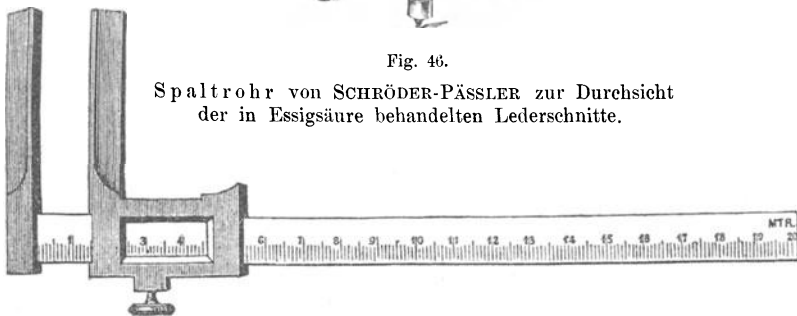


Fig. 47.

Schubleere.

## 2. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Für die Beurtheilung der Riemen- und Sohlleder ist das specifische Gewicht eine sehr wesentliche Eigenschaft, worauf W. EITNER schon im Jahre 1876<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht hatte. Das spec. Gewicht bestimmt man am bequemsten und auch ziemlich genau nach der von Simand angegebenen Methode.

<sup>1)</sup> „Der Gerber“ 1876, 55.

Man schneidet mit einem scharfen Messer aus dem gleichstarken Kerne genau rechteckige Stücke von beiläufig 10 cm Seitenlänge und bestimmt, indem man an 3—4 Stellen mittels einer Schubleere misst, deren Länge und Breite. Die Dicke ermittelt man an 8—10 Stellen am besten mit Hilfe eines besonderen Lederdickenmessers, obwohl man auch mit einem Mikrometer, wie es für Pappe verwendet wird, auskommt. Man multiplicirt die Länge, Breite und Dicke (alles in cm) mit einander und erhält das Volumen des Lederstückes; dasselbe wird dann abgewogen und das Gewicht (in Grammen) durch das Volumen (in Cubiccentimetern) dividirt. Der Quotient giebt das specifische Gewicht an.

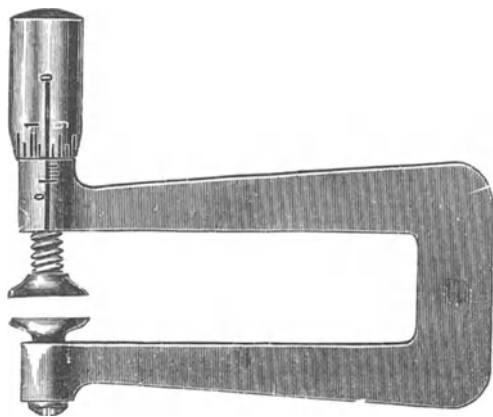


Fig. 48.

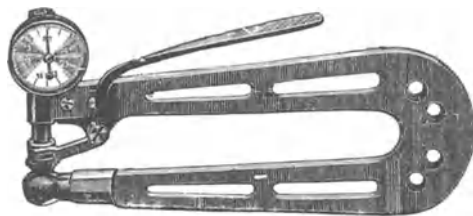


Fig. 49.

Lederdickenmesser von ARTHUR MEISSNER in Freiberg (Sachsen).

*Schubleeren* (Fig. 47) zu diesem und ähnlichen Zwecken aus Stahl, auch vernickelt, oder aus Messing, mit Nonius, genau Zehntelmillimeter angehend, liefert zum Preise von 2—4·5 M., 2·5—5·5 K. das Chemisch-bakteriologische Laboratorium in Königgrätz (Böhmen).

Das *Mikrometer* (Fig. 48), dessen Konstruktion aus der Abbildung zu ersehen ist, giebt direkt  $\frac{1}{20}$  mm an und wird mit verschiedener Bügeltiefe (von 20 bis 50 mm) konstruirt, der Preis schwankt zwischen 5—10 M., 6—12 K.

*Lederdickenmesser* werden in verschiedener Konstruktion ausgeführt, jedoch sind die amerikanischen sehr theuer und bieten keine besonderen Vorzüge. Dasjenige von ARTHUR MEISSNER in Freiberg (Fig. 49) giebt direkt Zehntelmillimeter

an, wobei noch Bruchtheile abgeschätzt werden können; es wird mit einer Bügeltiefe von 10, 16 und 45 cm Tiefe gebaut und kostet 22, 26 resp. 35 M., oder 26·5, 31·5 resp. 43 K.

Bei Berechnung des spec. Gewichtes muss aber auch der Wassergehalt berücksichtigt werden, weil eine Aenderung von 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub> in demselben eine Differenz von etwa 0·01 in der Dichte ergibt, wenn man bei der Berechnung von der gleichzeitigen, aber nur sehr geringen Volumveränderung absieht. Man rechnet daher das spezifische Gewicht auf den mittleren Wassergehalt von 18<sup>o</sup>/<sub>o</sub> um. Ausserdem machte VON SCHRÖDER auch auf die Schwankungen des spezifischen Gewichtes infolge des Fettgehaltes aufmerksam und empfiehlt daher die spezifischen Gewichte nicht nur auf den mittleren Wassergehalt umzurechnen, sondern auch den Fettgehalt des betreffenden (bei 100<sup>o</sup> getrockneten) Leders zu berücksichtigen, indem er für jeden Fettgehalt einen normalen Wassergehalt annimmt, zu dessen Berechnung er eine besondere Formel angegeben hatte<sup>1)</sup>.

Das rechtwinklige Abschneiden von dicken Sohl- oder Riemenledern ist nicht mühelos, man kann daher die Volummessung auch indirekt im Quecksilber ausführen und zwar in nachfolgender Weise:

Ein 1·5—2 cm breiter und bis zu 30 cm langer, an einem Ende zugeschrägter Streifen des Leders wird in ein mit in  $\frac{1}{2}$  cm getheiltes und theilweise mit Quecksilber gefülltes Messrohr mit Hilfe einer Nadel (an welcher das Leder angesteckt wird) unter Quecksilber getaucht und auf diese Weise sein Volumen ermittelt. Man kann auf  $\frac{1}{4}$  cm genau abschätzen, was je nach der Grösse der Probe den Fehler von  $\pm 0\cdot004$ — $0\cdot01$  bedingt. Der Streifen wird noch vor dem Eintauchen abgewogen und gleichzeitig auch der Wassergehalt des Leders bestimmt.

Wenn z. B. ein aus Blankleder ausgeschnittenes Rechteck

eine durchschnittliche Länge von 12·675 cm,	
" " Breite " 8·2 " und	
" " Dicke " 0·74 "	

aufweist, so ist sein Volumen gleich  $12\cdot675 \times 8\cdot2 \times 0\cdot74 = 76\cdot912$  cm.

Das betreffende Stück wiege 75·392 g, das Leder hätte einen Wassergehalt von 17·65<sup>o</sup>/<sub>o</sub> und einen Fettgehalt (bei 100<sup>o</sup> völlig getrocknet) von 31·5<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

Die Trockensubstanz des Lederstückes beträgt demnach:

$$75\cdot392 \times (100 - 17\cdot65) : 100 = 62\cdot085.$$

Das Lederstück würde also mit 18<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Wasser wiegen:

$$(62\cdot085 \times 100) : (100 - 18) = 75\cdot714 \text{ g.}$$

Das spezifische Gewicht des Lederstückes beträgt daher:

$$75\cdot392 : 76\cdot912 = 0\cdot98035.$$

Dasselbe auf den normalen Wassergehalt von 18<sup>o</sup>/<sub>o</sub> berechnet beträgt:

$$75\cdot714 : 76\cdot912 = 0\cdot98452.$$

Die SCHRÖDER'sche Formel lautet:  $W = 100 \times \frac{18(100 - F)}{8200 + 18(100 - F)}$ , worin  $W$  den mittleren Wassergehalt des gefetteten Leders,  $F$  den gefundenen Fettgehalt des bei 100<sup>o</sup> getrockneten Leders bedeutet.

<sup>1)</sup> Siehe J. VON SCHRÖDER „Untersuchungen über den Wassergehalt des luft-trockenen lohlgaren Leders“ im DINGLER's „Polytech. Journal“, 1894, **293**, 139 u. f.

Wenn wir in diese Formel unsere Werthe einsetzen, so finden wir

$$W = [100 \times 18 (100 - 31.5)] : [8200 + 18 (100 - 31.5)] = 13.07\%.$$

Dem betreffenden Blankleder entspricht also ein normaler Wassergehalt von 13.07 %.

Wird dieser Wassergehalt in Rechnung gebracht, so finden wir, dass das von uns ausgeschnittene Lederstück mit 13.07 % Wasser

$$(62.085 \times 100) : (100 - 13.07) = 71.88 \text{ g}$$

wiegen würde.

Das spezifische Gewicht beträgt dann bei dem (einem Fettgehalte von 31.5 % entsprechenden) normalen Wassergehalte 71.82 : 76.912 = 0.93470.

Die drei verschiedenen spezifischen Gewichte des geprüften Blankleders betragen also: 0.98035, 0.98452, 0.93470; wir sehen daraus, welchen Einfluss der Wasser- und Fettgehalt auf das spezifische Gewicht ausüben können.

Jedoch übt auch die Stelle, von welcher die Probe am ganzen Leder entnommen ist, auf das spec. Gewicht einen ziemlich grossen Einfluss aus. Der Rücken ist stets dichter als die Flanken, namentlich bei gewalzten Ledern, und es können Differenzen bis zu einer Einheit in der ersten Decimale vorkommen; hieraus folgt, dass man thunlichst viel Proben von verschiedenen Stellen des Leders auf das spec. Gewicht prüfen muss, wenn man danach das Leder beurtheilen will.

Nach A. BARTEL, welcher nach J. von SCHROEDER u. a.<sup>1)</sup> eine grosse Reihe von Lederanalysen publicirt und daraus beachtenswerthe Schlüsse deducirt hat<sup>2)</sup>, kann als mittleres spec. Gewicht mit dem Normalwassergehalte von 18 % 1.012, mit den Grenzen von 0.700—1.207, je nach Zurichtung und Gehalt des Leders an Extraktstoffen, angenommen werden. Für gefettete Leder wird im Allgemeinen ein niedrigeres spec. Gewicht anzunehmen sein, da die Fette specifisch leichter sind und die gefetteten Leder weniger Wasser enthalten.

Beim Sohlleder wurde constatirt, dass je grösser bei gleicher Zurichtung und sonst gleichem Verhalten das spec. Gewicht ist, sich das Leder desto besser bewährt habe. Nun besitzen aber die nach neuem System gegerbten Unterleder meist grösseres spec. Gewicht als die mit alter Eichengrubengerbung hergestellten. Es wurde die Meinung ausgesprochen, dass es die Folge der ausländischen, specifisch bedeutend schwereren Gerbstoffe sei; aber diese Ansicht ist nicht begründet: der wasserfreie Quebrachoextrakt, welcher doch in erster Reihe in Betracht kommt, besitzt fast das gleiche spec. Gewicht wie der Fichtenextrakt, und ein geringeres als der Eichenholz-, Eichenlohe- und Kastanienholzextrakt. Das spec. Gewicht der wasserfreien Gerbextrakte schwankt zwischen 1.45

1) A. M. VILLON in dem bereits citirten Buche „Traité pratique de la fabrication des cuirs“; FERD. JEAN „Industrie des cuirs et des peaux“ (Paris, GAUTHIER-VILLARS et fils); G. MASSON; J. JETTMAR „Handbuch der Chromgerbung“; W. EITNER, F. SIMAND im „Gerber“; J. P. COURTIER in der „Deutschen Gerber-Zeitung“, 1892, 43 u. f.; H. R. PROCTER in seinem „Laboratory-Book“.

2) In DINGLER's „Polytech. Journal“ 1897, 305, 65 u. f.

und 1·58, dasjenige der Lederfaser beträgt aber nach W. EITNER 1·40 bis 1·47; es muss also ein Leder bei sonst gleicher mechanischer Bearbeitung ein um so höheres spec. Gewicht haben, je mehr Gerbstoff es zwischen den Lederfasern eingebettet enthält. Demgemäss finden wir bei den in starken Lohbrühen ausgegerbten und weniger sorgfältig ausgewaschenen Ledern, die verhältnissmässig höchsten spec. Gewichte, namentlich wenn noch eine kräftige, mechanische Bearbeitung hinzutritt. Durch die modernen Walzwerke und Klopfhämmer werden nämlich auch die dicksten Unterleder kräftig zusammengedichtet und erhalten demnach ein bedeutend grösseres spec. Gewicht. „Die spec. Gewichte der als Primawaare geführten Sohlleder alter Gerbung, namentlich aus grösseren Lederfabriken, stehen deshalb auch kaum denen der neuzeitlichen Konkurrenzprodukte viel nach, wenn dieselben eine gleich gute Zurichtung haben bekommen können.“

Unterschiede im spec. Gewichte, welche durch eine mehr oder minder gute Durchgerbung oder Anwendung verschiedener Gerbstoffe verursacht werden, sind wahrscheinlich auch vorhanden, doch sind dieselben gegenüber den durch die genannten Faktoren bewirkten jedenfalls so gering, dass sie durch letztere bei weitem überwogen werden und deshalb auf eine besondere Berücksichtigung keinen Anspruch machen können. Umgekehrt lässt sich daher aus der Höhe des spec. Gewichtes eines Leders auch kein Rückschluss auf dessen Durchgerbung oder die Natur des zur Gerbung angewandten Gerbstoffes machen.

Das soeben für Sohlleder Angeführte gilt auch für Vache- und Riemenleder. Dabei scheint auch eine unreelle, mit fremden organischen oder anorganischen Substanzen ausgeführte Beschwerung keinen besonders merkbaren Einfluss auf die Höhe des spec. Gewichtes auszuüben.

### 3. Prüfung der Zug- und Bruchfestigkeit.

Von den physikalischen Prüfungsmethoden ist noch die Festigkeitsprüfung hervorzuheben. Man kann hierzu verschieden konstruirte Maschinen verwenden, wie sie zur Prüfung von Metalldrähten dienen; am besten scheint dazu aber die Zerreiissmaschine von der Maschinenfabrik FECKEN-KIRFEL in Aachen geeignet zu sein.

Die zu prüfende Lederprobe H (Fig. 50), welche man in der (Fig. 51) abgebildeten Form am besten von der Kratze und zwar quer der Haut (um dieselbe möglichst zu schonen) ausstanzt, wird in die feste Backe K und die vermittelst Schraube bewegliche Backe L eingespannt. Alsdann wird das Handrad A soweit angedreht, bis der Zeiger des Dynamometers G sich eben bewegt, worauf die Skala C gegen den Zeiger D gerückt wird, damit man nachher ablesen kann, um wie viel das Leder sich gedehnt hat. Nun wird das Handrad A ganz langsam weiter angedreht; gleichzeitig ist auch die Schraube E anzudrehen, um mit dem Hebel F

in Berührung zu bleiben, damit dieser beim Zerreißen des Leders zur Schonung des Dynamometers den Rückschlag aufnimmt. Der rothe Zeiger des Dynamometers, welcher vom Hauptzeiger mitgeschleppt wird, bleibt beim Zerreißen des Leders stehen und zeigt an, bei wieviel kg Spannung das Zerreißen erfolgte, während der Zeiger D die Dehnung bis

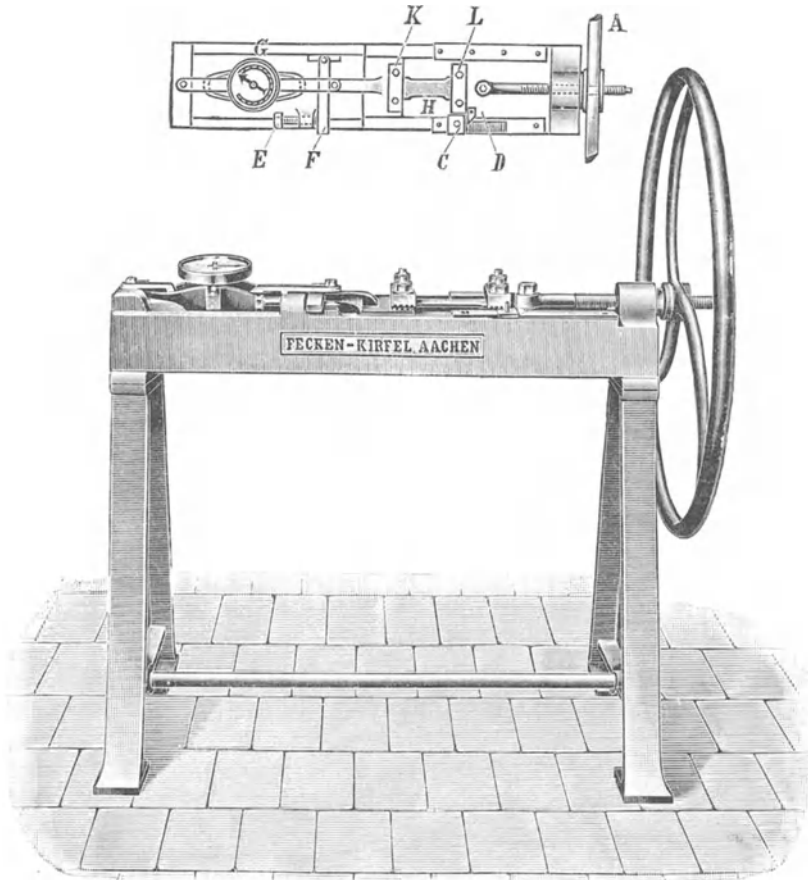


Fig. 50.

Die Zerreißmaschine von der Maschinenfabrik FECKEN-KIRFEL in Aachen.

zu diesem Punkte in mm angiebt. Zuletzt wird die Schraube E zurückgedreht, bis der Hauptzeiger auf den Nullpunkt zurückgegangen ist.

Die Lederprobe muss man stets einer und derselben Hautstelle entnehmen, damit die Resultate verglichen werden können. Auch die Dauer des Zerreißens muss immer die gleiche sein und soll durchschnittlich 3 Minuten betragen; dabei ist das Knistern zu beobachten, dann zum Schlusse, ob die Narbe springt, ob das



Leder kurz- oder langfaserig zerreisst u. d. Die Resultate der Festigkeitsprobe werden in kg pro 1 cm Querschnitt berechnet; die Dicke des Leders wird stets auf der schmalsten Stelle gemessen, da das Leder dort immer reisst.

Die grösste Zugfestigkeit weist fettgares Riemenleder auf. W. EITNER hat bei einem Muster alaun-garem Rawhidleder die enorme Zugfestigkeit von 921 kg bei 31·4% Dehnung festgestellt. W. BÖGH hat eine solche von 451 und 618 kg, bei einer Dehnung von 35 resp. 50%, beobachtet. Bei einer Probe gefetteten Alaunleders wurde eine Zugfestigkeit von 835 kg bei einer Dehnung von 38·25% konstatiert.

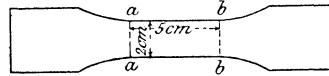


Fig. 51.

Die Form der zur Zugfestigkeits-Bestimmung verwendeten Lederprobe.

Gut gegerbtes Chromleder zeigte eine Zugfestigkeit von 740 kg bei 32·5% Dehnung; ein unrichtig, d. h. zu satt gegerbtes besass dagegen eine Zugfestigkeit von nur 234 kg bei 23% Dehnung. V. BÖGH hat bei verschiedenen Mustern von Chromleder eine Zugfestigkeit von 392, 429 und 526 kg bei einer Dehnung von 77, 58 und 52 mm vorgefunden.

Bestgegerbtes lohbares Riemenleder, nach altem System in Gruben ausgegerbt, besass nach W. EITNER eine Zugfestigkeit von 283 kg bei einer Dehnung von 25%, nach DURIO gegerbtes 298 kg und 21·4%; W. BÖGH fand bei verschiedenen Mustern 238, 316, 358 und 382 kg bei einer Dehnung von 22·5, 31·25, 37·5 und 20% vor.

Das Chromleder besitzt also dem lohbaren Leder gegenüber mehr als die doppelte Zugfestigkeit, wenn es richtig, d. h. nicht zu satt, gegerbt ist; mit der intensiveren oder auch fehlerhaften Gerbung sinkt seine Festigkeit recht bedeutend. Dem richtig gegerbten Alaunleder gegenüber steht es darin weit zurück, und besonders das Rawhidleder zeichnet sich durch grosse Festigkeit aus; dagegen ist es gegen äussere Eingriffe viel weniger widerstandsfähig als das Chromleder, welches in dieser Hinsicht sämtliche Ledersorten weit übertrifft<sup>1)</sup>.

Ausser der Zugfestigkeit ist nicht selten auch die Bruchfestigkeit von grosser Wichtigkeit. Die Leder können darauf auf die Art geprüft werden, dass man daraus runde Scheiben ausschneidet und dem Druck einer hydraulischen Presse aussetzt. Bei solchen Versuchen hat z. B. FR. VESELY konstatiert, dass chrombares, mit Paraffin imprägnirtes Leder bei einem Druck von 15 Atmosphären Wasser nur tropfenweise durchlässt und erst bei 90 Atmosphären platzt; es ist daher für Lederschläuche sehr geeignet.

<sup>1)</sup> Ing. J. JETTMAR „Handbuch der Chromgerbung“, 221.

## b) Chemische Untersuchung des lohgaren Leders.

### 1. Bestimmung des Wassergehaltes.

Bei der chemischen Untersuchung wird zunächst der *Wassergehalt* des Leders bestimmt, und zwar geschieht dies doppelt, einmal in der bloss zerschnittenen, das zweitemal in der fein zermahlenden, zur chemischen Untersuchung bestimmten Lederprobe. Aber die Analysenergebnisse werden auf keinen der beiden Wassergehalte, sondern bei ungefetteten Ledern auf den durchschnittlichen Wassergehalt von 18·00 % umgerechnet, wie ihn VON SCHROEDER ermittelt hat<sup>1)</sup>. Beim gefetteten Leder ist der Wassergehalt von dem Fettgehalte abhängig und wird nach der bereits früher (S. 341) angeführten Formel berechnet.

Handelt es sich bei der Wasserbestimmung eines Leders um die Feststellung, ob das Leder reell getrocknet und gelagert worden ist, so muss dafür gesorgt werden, dass sich der Wassergehalt von der Probeziehung bis zum Abwägen nicht ändert; man soll aus diesem Grunde, wenn das Leder bis zur Untersuchungsstelle länger transportirt werden muss, die Lederproben in völlig luftdichten Glasflaschen u. dergl. aufbewahren. Ausserdem soll auch die Jahreszeit und das Wetter berücksichtigt werden, weil der allein richtige Massstab für eine reelle Trocknung sowohl im Sommer, als auch im Winter nur der Lufttrockenzustand sein kann, wie er dem Stande der Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit nach der jeweiligen Jahreszeit entspricht.

J. VON SCHROEDER hat auch in einer grossen Anzahl von völlig lufttrockenen lohgaren Ledern, welche in einem trockenen, gegen Norden liegenden und genügender Durchlüftung ausgesetzten Raume gelagert waren, den Wassergehalt bestimmt. Die so erhaltenen Durchschnittszahlen sind nachfolgend zusammengestellt:

	Sohl- und Vacheleder:	Riemenleder: wenig gefettet:	Oberleder: nicht gefettet:	Oberleder: gefettet:	Horn- leder:
Januar . . . . .	19·88	19·49	19·01	15·31	27·67
Februar . . . . .	20·30	19·94	19·35	15·72	27·79
März . . . . .	18·95	19·10	18·09	15·14	24·05
April . . . . .	15·92	17·06	15·29	13·26	20·34
Mai . . . . .	16·04	15·75	15·77	12·74	19·75
Juni . . . . .	15·64	15·36	15·65	12·45	19·34
Juli . . . . .	16·12	15·74	15·88	12·90	20·35
August . . . . .	16·69	16·38	15·38	13·50	21·55
September . . . . .	17·21	17·06	16·67	13·85	22·22
Oktober . . . . .	17·70	17·36	17·11	14·29	23·17
November . . . . .	18·37	18·01	17·62	14·82	24·74
Dezember . . . . .	19·29	18·84	18·35	15·55	26·60
Im Durchschnitt:	17·76	17·51	17·17	14·29	23·13

<sup>1)</sup> DINGLER's „Polytechnisches Journal“, 1894, **293**, Heft 6, 7 und 8; „Deutsche Gerberzeitung“ 1894, Nr. 123—138; J. v. SCHRÖDER „Gerbereichemie“, 548.

Aus diesen Zahlen leitet nun J. VON SCHROEDER einige wichtige Schlüsse ab. Die ungefetteten Sohl-, Riemen-, Vache- und Geschirrlleder enthalten durchschnittlich 17—18<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Wasser, die gefetteten Oberleder dagegen bloss 14<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. In den warmen Sommermonaten hält das Leder um 2—3<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>10</sub> Wasser weniger, in den kalten Wintermonaten dagegen um ebensoviel mehr, als der Durchschnitt beträgt. Die Aenderungen in dem Wassergehalte von Monat zu Monat sind ziemlich gering; tritt aber plötzlich ein Witterungswechsel ein, so können auch bei reeller Waare Differenzen im Gewicht bis zu 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> eintreten. Ein reell getrocknetes Sohlleder z. B., von 15—16 kg Gewicht, verliert in vier Wochen in der Regel etwa 0·15 kg, tritt aber plötzlich grosse Hitze ein, so kann es bis <sup>1</sup>/<sub>2</sub> kg verlieren; ist die Gewichts-differenz grösser, oder ist kein Witterungswechsel eingetreten, so kann auf unreelle Abtrocknung geschlossen werden.

Der Wassergehalt des Leders ist für den Käufer von grosser Wichtigkeit und muss daher auch bei dem Fabrikanten Beachtung finden; er kann nur analytisch bestimmt werden, auch der geübteste Griff und das beste Auge lassen einen Unterschied von einigen Procenten nicht erkennen. Die Wassergehalte der gefetteten Oberleder schwanken dabei in ziemlich weiten Grenzen, sie pflegen 10, 20 und auch noch mehr Procent Wasser zu enthalten, ohne sich feucht anzufühlen. Sicherlich werden sich dabei die bloss mit Fetten oder mit Seifen geschmierten Leder verschieden verhalten.

## 2. Der Aschengehalt des Leders.

Der Aschengehalt des lohgaren und reell bearbeiteten lohgaren Leders ist ziemlich gering, er entstammt theilweise der eingearbeiteten Blösse, zum Theil ist er aus dem Gerbmateriale mit aufgenommen. Seine Menge schwankt zwischen 0·3 bis 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, und beträgt im Mittel 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; die geschwitzten Leder enthalten stets weniger Asche als die geäscherten, besonders wenn sie nicht genug rein gemacht waren. Sobald die Aschenmenge 1·5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> übersteigt, so ist das Leder entweder nicht genügend rein gemacht worden oder es wurde durch Einreiben mit Mineralstoffen (Talg, Pfeifenerde u. d.) appetirt; über 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> liegt schon ein Verdacht vor, dass das Leder in unreeller Absicht eine künstliche Beschwerung erhalten hatte.

## 3. Künstliche Beschwerung des Leders.

Die künstliche Beschwerung des Leders kann zwar auch mit dem vegetabilischen Gerbstoffe selbst erfolgen, doch wird sie zumeist mit organischen Stoffen (Stärke-zucker) oder Mineralsalzen (Chlorbaryum, welches sich theilweise von selbst, aber nur zum geringen Theile, zu Baryumsulfat umsetzt), ausgeführt. In den letzteren Fällen wird dann auch ein grösserer Aschengehalt, und zwar von 3, 5, ja bis zu 15<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, vorgefunden. In

solchen Fällen ist dann nöthig, zu wissen, womit das Leder beschwert wurde, was durch die betreffenden analytischen Methoden festgestellt werden kann.

Von der normalen Asche löst sich etwa die Hälfte bis zwei Drittel auf; beträgt also dieser lösliche Antheil mehr als 1·5 % des Ledergewichtes, so kann auf eine künstliche Beschwerung geschlossen werden; aber die Beschwerung mit organischen Stoffen (Stärkezucker) kann man aus der Asche nicht erkennen, weil sie mit verbrennen.

**Baryumchlorid** oder *Chlorbaryum*,  $\text{BaCl}_2$ , wird zumeist nicht als wasserfreies, sondern als wasserhaltiges Salz, auch „English splate“ genannt, in klaren (weisslichen) rhombischen flachen Tafeln, mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt, ( $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) angewandt, welches das Wasser erst bei  $200^\circ$  verliert. Das spec. Gewicht beträgt 3·05; bei  $15^\circ$  lösen sich in 100 Th. Wasser 43·5, in siedendem Wasser 70·36 Th. Baryumchlorid auf. Chlorbaryum ist vom bitteren Geschmack und ein starkes Gift. 100 kg Chlorbaryum kosten 15 M., in kleinen, grauen Krystallen, incl. Fass bloss 13·15 M.; es wird auch calcinirt (mit etwa 95 %) zu 14 M. verkauft, dieses stellt sich also bedeutend billiger; jedoch löst es sich etwas schwieriger auf.

Die wässerige Lösung des Chlorbaryums dient als Reagens auf Schwefelsäure und deren wasserlösliche Salze, indem es in mit Salzsäure angesäuerten Lösungen einen weissen, fein krystallinischen Niederschlag von *schwefelsaurem Baryum*, auch Baryumsulphat  $\text{SO}_4\text{Ba}$  bildet; dieses kommt in der Natur als Schwerspath vor und wird häufig als Beschwerungsmittel (besonders für Papier) angewandt.

Ausser durch Chlorbaryum werden die Leder ausnahmsweise auch mit Bittersalz, Kochsalz, Bleinitrat, Bleiacetat u. a. m. beschwert<sup>1)</sup>. Viel häufiger ist jedoch die Beschwerung mit Traubenzucker, wozu gewöhnlicher, unreiner Stärkezucker oder Stärkesyrup verwendet wird, worauf wir noch später bei Besprechung des Auswaschverlustes zurückkommen werden.

#### 4. Kalk- und Schwefelsäuregehalt des Leders.

In der Asche sind auch die übrigen Mineralbestandtheile der Haut, besonders auch Kalk, Schwefelsäure, Chlor etc. vorhanden.

Der Kalkgehalt der geschwitzten Leder beträgt im Mittel 0·13 % Calciumoxyd und steigt nur selten bis zu  $\frac{1}{4}$  %. Bei gekälkten und dann mit Schwefelsäure geschwellten Häuten steigt der Kalkgehalt bis zu  $\frac{1}{2}$  %, gekälkte und dann in Sauerbrühen ohne Schwefelsäure geschwellte Leder weisen dagegen keinen grösseren Kalkgehalt als die geschwitzten Häute auf; dieser Umstand erklärt sich dadurch, dass beim Schwellen mittels Schwefelsäure der schwer lösliche Gyps entsteht, während in den Sauerbrühen der Kalk als essigsaures und milchsaures Salz völlig weggeht.

<sup>1)</sup> Dr. R. KOCH in der „Deutschen Gerberzeitung“ 1891, Nr. 101 u. f.; W. EITNER im „Gerber“ 1887, 317 u. f.

Der normale Schwefelsäuregehalt (wobei auch der Schwefelgehalt als Schwefelsäure berechnet wird) beträgt etwa nur 0·12 % und steigt selten über 0·30 %. Wird Schwefelsäure bei nicht gekälkten oder völlig von Kalk befreiten Ledern angewendet, so steigt der Gehalt derselben bis auf 0·6 %, anderenfalls kann er bis 1, ja 1·25 % des Ledergewichtes betragen, wo er dann sicherlich dem Leder nicht zum Vortheil gereicht.

Bei den geäscherten oder mit Schwefelsäure geschwellten Häuten pflegt daher eine Bestimmung von Kalk oder Schwefelsäure erwünscht zu sein. Besonders ist auch die Bestimmung von freier Schwefelsäure z. B. bei den gefärbten Buchbinderledern sehr wichtig, da hiervon ihre Dauerhaftigkeit in hohem Maasse abhängt.

Der Kalk wird in folgender Weise quantitativ bestimmt: 20 g des zermahlenden Ledermusters werden in einem Literkolben mit 750 ccm 1 %iger Salzsäure begossen (30 ccm Salzsäure vom spec. Gew. = 1·125 und 720 ccm Wasser) und bei 30—40° Wärme 24 Stunden belassen; hierauf kühlt man ab, füllt auf das Liter auf und filtrirt. In  $\frac{1}{2}$  l wird der Kalk in gewöhnlicher Weise bestimmt.

In demselben Auszuge kann auch die Schwefelsäure bestimmt werden, indem man sie in  $\frac{1}{4}$  l mit Baryumchlorid niederschlägt. Zur Bestimmung von freier Schwefelsäure und anderen Mineralsäuren im Leder haben H. R. PROCTER und A. B. SEARLE eine Methode ausgearbeitet, welche in der „Wissenschaftlich-technischen Beilage des Ledermarkt“ II., 1901, 65, abgedruckt ist.

## 5. Der Fettgehalt des Leders.

Der natürliche Fettgehalt des nicht geschmierten Leders rührt von den Blössen her, er ist ziemlich gering und beträgt etwa nur 0·2 bis 1·5 %; nur einige Häute enthalten einen ziemlich grossen Fettgehalt, wie Schaffelle, Wildschwein- und Wallrosshäute, deren Leder dann 3—6 % Fett aufweisen. Bei den übrigen ungefetteten, aus dem gewöhnlichen Rohmaterial hergestellten Ledern ist aber ein Fettgehalt von 3 % ein ausserordentlich hoher, da er normal nur etwa 0·8 % beträgt und selten über 1·5 % hinaufgeht. Doch weisen amerikanische und englische Sohl- und Vacheleder, auch Blank-, Zeug- und Geschirrleder, einen Fettgehalt von etwa 3 % auf, der aber von einer leichten Abölung bei der Zurichtung her stammt.

Jedoch schwankt der Fettgehalt auch bei den gefetteten Ledern recht bedeutend, und zwar auch schon bei Berücksichtigung der verschiedenen Ledersorten. Es wurde in den Ledern bei dem normalen Wassergehalte von 18 % sogar ein Fettgehalt von 40 % vorgefunden, der aber als eine thatsächliche und unreelle Beschwerde angesehen werden muss.

Riemenleder enthalten durchschnittlich 12 % Fett, als Maximum etwa 30 %; in Sattlerleder wurden rund 10—40 % vorgefunden, jedoch ist als ein mittlerer Gehalt 20—30 % anzusehen. Die Oberleder enthalten manchmal bis 35 % Fett, doch ist 20 % als Mittel anzusehen. Nach A. BARTEL kann man etwa folgende Fettungsstufen aufstellen:

Ledersorte:	Grad der Fettung in Procenten:			
	Schwach:	Mittel- mässig:	Stark:	Sehr stark bis über- mässig:
Riemenleder . . . .	2—8	8—15	15—20	20—30 und noch mehr
Oberleder . . . .	5—15	15—25	25—30	30—35 „ „ „

Was nun die Natur des extrahirten Fettes anbelangt, so hat Prof. VON SCHROEDER schon lange nachgewiesen<sup>1)</sup>, dass beim Schmieren von Leder mit einem Gemische theils flüssiger, theils fester Fette eine Entmischung eintritt, wobei die flüssigen und leichter schmelzbaren Fette leichter in das Leder eindringen, während die schwer schmelzbaren, wie Talg und Paraffin, in den Aussenschichten verbleiben und mit den Blanchirspänen wieder entfernt werden. Das kann man ganz leicht auf die Art beweisen, dass man den Schmelzpunkt der aus dem Leder selbst und aus den Blanchirspänen extrahirten Fette bestimmt. A. BARTEL hat z. B. aus einem Kalbleder ein festes Fett von gelber Farbe und mit dem Schmelzpunkte von 31° gewonnen, während das aus den dazu gehörigen Blanchirspänen extrahirte Fett rein weiss war und den Schmelzpunkt von 46·5° C. hatte, sich also als fast reiner Talg erwies. Diese Fettentmischung tritt auch bei der Fassschmiere ein, wenn auch nicht in einem so hohen Maasse.

Nicht weniger wichtig ist der Umstand, auf welchen W. EITNER und namentlich auch F. SIMAND<sup>2)</sup> aufmerksam macht, dass nämlich bei dem mit echtem Dégras geschmierten Leder, der Fettgehalt stets etwas zu gering gefunden wird, da sich der Dégrasbildner nach und nach an die Lederfaser so fest bindet, dass er mit dem Extraktionsmittel nicht mehr weggeht; aus demselben Grunde findet man auch in dem aus dem Leder extrahirten Fette nur selten grössere Mengen vom Dégrasbildner.

## 6. Bestimmung des Auswasch- und Auslaugeverlustes.

In dem vom Fett befreiten Lederpulver wird der Auswaschverlust bestimmt, d. h. die Menge der in Wasser bei gewöhnlicher Zimmertemperatur löslichen Bestandtheile, und zwar sowohl des auswaschbaren Gerbstoffes als auch der Nichtgerbstoffe.

Dr. J. PÄSSLER bestimmt den Auswaschverlust in der folgenden Weise<sup>3)</sup>:

Das vom Fett befreite Lederpulver (welches 20 g des ursprünglichen Leders entspricht) wird 12 Stunden mit Wasser eingeweicht und dann bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 1½—2 Stunden in irgend einem Extraktionsapparate (Dr.

1) „Gerberei-Chemie“ 437 u. f.

2) BÖCKMANN's „Chem. tech. Untersuchungsmethoden“, (Springer, 1893), III. 555.

3) Siehe seine „Untersuchungsmethoden des lohgaren Leders“, 11 u. f.

PÄSSLER verwendet hierzu den KOCH'schen Extraktionsapparat) mit Wasser genau auf 1 l extrahirt. Das im Extraktionsapparate befindliche Lederpulver wird herausgenommen, zuerst mit Filtrirpapier, dann bei Zimmertemperatur, am besten in einem Exsiccator getrocknet.

400 ccm der extrahirten Flüssigkeit werden auf weniger 200 ccm eingedampft, dann genau auf 200 ccm aufgefüllt. Die Hälfte davon (entsprechend 4 g lufttrockenen Leders) wird zur Bestimmung des Gerbstoffes und der Nichtgerbstoffe verwendet, während in 50 ccm (welche 2 g des ursprünglichen Leders entsprechen) der Gesammtrückstand und der Aschengehalt bestimmt wird.

F. SIMAND unterscheidet einen Auslauge- und einen Auswaschverlust<sup>1)</sup>. Zu deren Bestimmung übergießt er die mit Petroläther von Fett befreiten Lederstückchen vom beiläufigen Gewichte 0.2—0.3 g mit warmem Wasser von 60° C., bis keine nennbaren Stoffe sich mehr lösen, und bezeichnet die Menge der so gelösten Stoffe als Auswaschverlust. Legt man gemessene und gewogene Lederstücke 4 Tage in destillirtes Wasser von Zimmertemperatur, das man oftmals wechselt, ein und trocknet die ausgelaugten Lederstückchen wieder, so giebt der Gewichtsverlust (selbstverständlich auf trockenes Leder bezogen) den Auslaugeverlust.

Der Auswaschverlust beträgt 4—16½%, der Auslaugeverlust 2½—15%; liegen beide Zahlen nahe aneinander und sind sie dabei ziemlich gross, so ist in dem Leder nur unnützer, das Gewicht vermehrender Gerbstoffextrakt vorhanden.

Der Auswaschverlust selbst, sowie die Natur der ausgewaschenen Stoffe belehren uns in mancher Hinsicht von dem Gerbungsverfahren, ja wir können daraus sogar auch hinsichtlich der zur Gerbung verwendeten Gerbstoffe einige Schlüsse ziehen, besonders wenn wir auch die übrigen Eigenschaften des verwendeten Leders berücksichtigen. Die gelösten Bestandtheile bestehen zum geringen Theile aus Mineralstoffen, zum grössten Theile enthalten sie Gerbstoff und Nichtgerbstoffe, welche das Leder aus dem Gerbmaterial entnommen hatte. Ueber die löslichen Mineralstoffe wurde schon früher bei der Asche des lohgaren Leders gesprochen: sie betragen im normalen Leder bloss einige Zehntelprocente, ausnahmsweise bis zu 1.5% des lufttrockenen Leders. Wird dieser Gehalt überstiegen, so kann mit Gewissheit eine unreelle Beschwerung des Leders, oder wenigstens ein Versuch desselben angenommen werden und man muss dann die Untersuchung in dieser Richtung ausdehnen.

Die der Feuchtigkeit ausgestellten Leder sollen einen nur geringen Auswaschverlust aufweisen, da nur solche sich als haltbar ausweisen können. Dadurch erklärt man sich, warum man trotz der jetzigen, sehr starken Konkurrenz von Seiten der durch Schnellgerbverfahren hergestellten Leder und trotz der ziemlich hohen Lederpreise noch jetzt den eichenloh- und grubengaren Sohlledern den Vorzug giebt, welche weder von den österreichischen Terzen und Pfundledern noch von den norddeutschen Sohlledern verdrängt werden können.

Die Menge der organischen auswaschbaren Stoffe schwankt nach A. BARTEL zwischen 3.5—9% und beträgt im Durchschnitt 6%; die nach

1) BÖCKMANN's „Untersuchungen“ III. 556.

den modernen Schnellgerbeverfahren mit Extrakten oder nach dem österreichischen Verfahren mit gerbstoffreichem Material gegerbten Leder, weisen einen Auswaschverlust von 5—17 % auf; durchschnittlich beträgt der Auswaschverlust bei diesen Ledern 10 %, bei den österreichischen Sohlledern 11·4 %.

Aehnliche Verhältnisse kommen auch bei den Vache- und Riemenledern vor. Auch bei diesen Sorten besitzen diejenigen Leder, welche nach dem neuen Gerbungsverfahren mit starken Gerbebrühen gegerbt sind, einen grösseren Auswaschverlust als die grubengaren: bei den ersteren beträgt der Auswaschverlust im Mittel 9·8 % (4—20 %), bei den letzteren 6·5 % (3·4—10·4 %); die grösste Zahl wurde nebst einigen anderen bei einem amerikanischen Leder vorgefunden, wo infolgedessen eine Beschwerung mit Gerbstoffen anzunehmen ist.

Bei Blank-, Zeug- und Geschirrledern schwankt der Gehalt an organischen Extraktstoffen ungefähr in denselben Grenzen und beträgt im Mittel etwa 6·5 % wie bei den Vacheledern alter Gerbung.

Bei den Oberledern wurde im Mittel 5·5 % (2·5—12 %), im ungefetteten Zustande 7·5 % Auswaschverlust vorgefunden; bei gefetteten Ledern sinkt diese Zahl auf 5 % im Mittel und übersteigt nur selten 10 %.

Mit diesen Zahlen stehen die EITNER'schen Resultate, die wir später noch anführen werden, im Widerspruch; aber wir müssen bedenken, dass bei den verschiedenen Gerbeverfahren, wie sie mit den starken Gerbebrühen ausgeführt werden, ganz gewiss eine grosse Reihe von bedeutenden Unterschieden besteht. Sicherlich können wir auch mit starken Extraktbrühen die Blösse ganz richtig, das heisst derart ausgerben, dass sich der Gerbstoff mit der Hautmasse fest bindet, aber es kann sich wieder bei einem anderen Schnellgerbe-Verfahren viel Gerbstoff zwischen den Faserbündeln ablagern; diese verschiedenen Resultate können ja schon durch verschiedene Grade der Schwellung erzielt werden. Selbstverständlich ist aber die Aufklärung dieser Widersprüche höchst dringend.

Mit der Menge der auswaschbaren organischen Verbindungen ist auch der Gehalt an auswaschbaren Gerbstoffmengen grossen Schwankungen unterworfen. Nach A. BARTEL schwankt derselbe bei ungefettetem Leder zwischen 0·8—10·8 % und beträgt im Mittel 4·66 %, bei gefettetem Leder 3·46 % (0·9—6·9 %). Sind grössere Mengen solchen auswaschbaren Gerbstoffes vorhanden und zeigt das betreffende Leder keinen hohen Durchgerbungsgrad, so kann sich, nach A. BARTEL's Meinung, vielleicht bei längerem Lagern ein Theil derselben mit der Ledersubstanz noch nachträglich fester binden, obwohl dies bisher noch nicht experimentell bewiesen wurde.

Das Verhältniss des nicht gebundenen Gerbstoffes zu den Nichtgerbstoffen schwankt in zu weiten Grenzen, selbst bei reiner Eichenlohegerbung (von 40—88 %), so dass es nicht zur Bestimmung des angewandten



Gerbmaterials verwendet werden kann, wie dies F. SIMAND versucht hatte. Dabei zeigte sich bei allen untersuchten lohgaren Ledern, dass von den organischen Extraktstoffen in den weitaus meisten Fällen über zwei Drittel gerbende Substanzen sind; selten sinkt deren Menge unter die Hälfte, nie wurde weniger als ein Drittel der Gesamtmenge vorgefunden. Ist letzteres der Fall, so ist mit Sicherheit, namentlich wenn die Menge der auswaschbaren Stoffe an und für sich hoch ist, eine Beschwerung des Leders mit organischen Materien anzunehmen, was zumeist mit dem Stärkezucker geschieht.

Bei den Oberledern beträgt die Gerbstoffmenge 60 % sämtlicher auswaschbaren Stoffe, bei Sohlledern etwa 70 %, was man sich wohl dadurch erklären kann, dass man beim Auswaschen nicht nur die mechanisch abgelagerte Gerbstoffmenge dem Leder entzieht, sondern auch einen gewissen Theil des locker gebundenen Gerbstoffes, wovon das Leder desto mehr enthält, je mehr Gerbstoff der Blösse dargeboten wurde und je kürzer die Gerbedauer gewesen ist. Doch zeigen die häufigen Ausnahmen, dass dieser Satz nicht als eine Regel angesehen werden darf.

### 7. Beschwerung des Leders mit Stärke- und Rübenzucker.

Wird in dem Extrakte eine zu grosse Menge Nichtgerbstoff vorgefunden, so besteht der Verdacht einer künstlichen Beschwerung, besonders mit dem Stärkezucker. Eine geringe Zuckermenge stammt auch von den Gerbebrühen her, und auch normale, nicht beschwerte Ledersorten enthalten nach Prof. VON SCHROEDER etwa 0·25 % Zucker, welche Menge zwischen kaum merkbaren Spuren bis zu 1·4 % schwanken kann. Dazu sei aber gleich bemerkt, dass wir hier unter „Zucker“ sämtliche die FEHLING'sche Lösung reducirende Stoffe verstehen.

Wir können hier nicht die Methode der Zuckerbestimmung ausführlicher besprechen. Es sei bloss angeführt, dass hierzu zwei Lösungen verwendet werden, von denen die eine das Kupfersulfat, die zweite das sog. Seignettesalz, das Natrium-Kaliumsulfat und Kaliumhydrat enthält. Die Bestimmung wird entweder nach der SCHROEDER'schen<sup>1)</sup> oder besser nach der SIMAND'schen Methode ausgeführt<sup>2)</sup>.

Eine qualitativ sehr empfindliche Methode für Zucker ist diejenige von H. MOLISCH, doch werden wir damit im Wasserextrakte des Leders stets den Zucker konstatiren können: Zu  $\frac{1}{2}$  ccm der zu prüfenden Flüssigkeit setzt man zwei Tropfen einer alkoholischen 15–20 %igen  $\alpha$ -Naphthol-Lösung, sodann zwei Tropfen

<sup>1)</sup> „Gerberei-Chemie“ 587, auch v. SCHRÖDER, BARTHEL und SCHMITZ-DUMONT im DINGLER's „Polytech. Journal“ 1894, **293**, 10 u. f. Zuerst hat sich mit den Zuckerbestimmungen B. KOHNSTEIN befasst, siehe „Der Gerber“ 1885, 229 und ebendort 1886, 253.

<sup>2)</sup> „Zeitschrift für analytische Chemie“ 1892, **22**, BÖCKMANN's „Untersuchungen“ III, 568 und H. R. PROCTER's „Laboratory book“ 215.

konzentrierter Schwefelsäure zu; ist Zucker zugegen, so entsteht eine schön violette Färbung; wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein schön blau-violetter Niederschlag aus.

Setzt man zu 300 ccm der Auslaugebrühe, wie sie durch Auswaschen von Leder gewonnen wird, 3–4 g Magnesiumoxyd zu und erwärmt, bis die Flüssigkeit zu kochen beginnt, so scheiden sich Gerbstoffe und die ihnen verwandten Stoffe aus. Wenn man darauf nach dem Abkühlen die Flüssigkeit filtrirt, zur Trockene abdampft und den Abdampfrückstand abwägt, so erfährt man die Menge der mit Magnesiumoxyd nicht niedergeschlagenen Stoffe; wenn man den Trockenrückstand veräschert und nochmals abwägt, und den Aschengehalt von dem Gesamtrückstande abzieht, so erhält man annähernd die Menge fremder organischer Stoffe, besonders des Zuckers.

Die Leder, besonders englische und belgische Riemenleder, werden nicht gerade selten mit Traubenzucker, eigentlich mit unreinem Stärkezucker und gewöhnlich nur mit dem Stärkesyrup, der sogen. Glykose beschwert. Wird also durch die Analyse die Menge des Stärkezuckers bestimmt, so müssen wir beachten, dass die Glykose bloss etwa ein Drittel ihres Gewichtes an Traubenzucker enthält, und man muss daher die durch Analyse gefundene Menge Traubenzucker mit drei multipliciren, um die Menge der zugesetzten Glykose zu erfahren.

**Glykose**,  $C_6H_{12}O_6$ , oder *Dextrose*, auch *Traubenzucker*, *Stärkezucker*, *Krämelzucker* (*Brustzucker*) genannt, wird gewöhnlich aus Stärkemehl durch anhaltendes Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser dargestellt; die saure Flüssigkeit wird mit gemahlenem Marmor oder Kreide neutralisirt, von ausgeschiedenem Gyps abfiltrirt und eingedampft. Wird das Eindampfen zur Syrupdicke ausgeführt, so erhält man den sog. *Stärkesyrup*; wird er noch weiter eingedampft, so erstarrt er zu weisser, undurchsichtiger Masse, welche gewöhnlich in quadratische, aber auch in Hut-Formen eingegossen wird und so als feste, etwas klebrige Masse in den Handel kommt; manchmal wird er vorher auch geraspelt. Solcher Traubenzucker enthält gewöhnlich 60–70% reiner Glykose, im übrigen Dextrin und dextrinartige unvergärbare Stoffe, Wasser und fremde Körper. 100 kg kosten 35 M.

F. SIMAND führt in BÖCKMANN'S „Untersuchungs-Methoden“ die nachfolgende Erwägung an: „Auf 100 Theile aschenfreien Auswaschverlust kommen höchstens 50 Theile von mit Magnesiumoxyd nichtfällbaren Stoffen (bei 5% Beschwerung mit Stärkesyrup ist dieses Verhältniss schon 100 : 63) oder Gerbstoff etc., ist mit den letzteren in gleichen Mengen vorhanden; schlägt man sonach zu den fällbaren Körpern die gleiche Menge oder, wenn man die Gerbung deutlich erkennt, die denselben entsprechenden, von Magnesiumoxyd nicht fällbaren Körper dazu und zieht diese Summe von dem genannten Auswaschverlust ab, so ist der Rest mindestens die Beschwerung mit Traubenzucker. Weiter muss man bedenken, dass jedes Leder FEHLING'SCHE Lösung reducirende Körper enthält, im Mittel 0.75%; vermindert man die ohnehin schon etwas zu niedrige Traubenzuckerzahl um diese Konstante und verdreifacht den Rest, so giebt das Produkt auch die Beschwerung an. Liegen beide Zahlen nahe aneinander, so war das Leder mit Traubenzuckersyrup beschwert; ist letztere Zahl beträchtlich grösser, so enthielt das Leder entweder festen Traubenzucker oder einen Syrup mit beträchtlich mehr Gehalt an Traubenzucker. Zu entscheiden, ob ein Leder beschwert ist oder nicht, ist nach dem Vorstehenden nicht schwer; schwieriger ist es zu entscheiden, wie viel Beschwerung ein Leder enthält.“

In so beschwerten Ledern wurde bis 16<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Traubenzucker vorgefunden, wozu noch zu bemerken ist, dass bei sorgfältiger Ausführung selbst ein erfahrener Fachmann eine solche Beschwerung mit blossem Auge nicht erkennt; jedoch kann, da der natürliche Zuckergehalt des Leders nur in äusserst seltenen Fällen 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> übersteigt, schon eine Beschwerung mit 1 oder 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Zucker vermittelst der chemischen Analyse ganz genau festgestellt werden.

Manchmal wird das Leder mit der *Melasse* beschwert, die neben dem Rübenzucker auch noch viel Alkalisalze enthält; die Gegenwart des Rübenzuckers, welcher in der Melasse etwa die Hälfte ihres Gewichtes ausmacht, wird nach SIMAND's Methode leicht erkannt; die Menge wird bestimmt, indem man den Zucker durch Inversion in den Invertzucker (ein Gemisch von gleichen Theilen von Trauben- und Fruchtzucker) überführt und dann wieder mit der FEHLING'schen Lösung quantitativ bestimmt.

Nicht selten werden die Leder mit Mineralsalzen (Baryumchlorid, Magnesiumsulfat) und Zucker zugleich beschwert: dann erkennt man die Menge der mineralischen Zusätze aus der Asche, die Menge des Zuckers in dem wässrigen Extrakte.

## 8. Stickstoffgehalt der Hautsubstanz und seine Bedeutung für das Lederrendement.

Das Lederpulver, wie es nach der Extraktion verblieben ist, wird zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes verwendet, aus welchem wir die Menge der Hautsubstanz und indirekt auch den Gehalt an gebundenem Gerbstoff berechnen können. Wenn wir nämlich von 100 die Gesamtsumme von dem Gehalte an Wasser, Fett und Auswaschverlust abziehen, so verbleibt die Menge der Hautsubstanz und des gebundenen Gerbstoffes, welche beide wir als Ledersubstanz auffassen.

Die von Fett und Mineralstoffen freie Blösse, also die reine Hautsubstanz, besteht aus vier Elementen, nämlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, zu welchen noch ein wenig Schwefel beitrifft (S. 25). Für den Gerber ist besonders der Gehalt an Stickstoff sehr wichtig, da er nämlich auch die Menge des Gerbstoffs in dem Leder festzustellen ermöglicht; er ist so zum Ausgangspunkt für eine richtige Beurtheilung geworden, ob die Blössen durchgegerbt sind, und giebt auch eine Grundzahl ab, mit welcher man für die Praxis recht werthvolle theoretische Berechnungen ausführen kann.

Diese grosse Bedeutung des Stickstoffgehaltes ist darauf begründet, dass er konstant und bei allen Blössensorten ganz gleich ist und auch bei den verschiedenen Thierarten nur geringe Schwankungen aufweist. Sämmtliche, für den Gerber wichtige Blössen, namentlich diejenigen vom

Rind, Kalb, Kips, Ross, Schwein und Kameel haben in der reinen Hautsubstanz den angegebenen durchschnittlichen Stickstoffgehalt von 17·8 0/0. Bereits MUNTZ hat empfohlen, den Stickstoffgehalt des Leders zu ermitteln und aus diesem die Menge der von der Blösse aufgenommenen gerbenden Stoffe zu berechnen; dabei ging er von der Ansicht aus, dass die Blösse auf asche- und fettfreie Trockensubstanz berechnet, einen ganz konstanten Stickstoffgehalt, u. z. 18·16 0/0, besitze, also einen etwas höheren, als tatsächlich der Fall ist. Bei den Einzelanalysen, welche Prof. VON SCHROEDER mit seinen Mitarbeitern ausgeführt hatte, schwankt die Zahl 17·8 bei den angeführten Blössen in der Regel nur um ein Zehntel Procent. Bei den übrigen Blössen ist der Stickstoffgehalt ebenfalls konstant, aber ein wenig niedrigerer: er beträgt bei der Ziege, beim Hirsch und Reh 17·4, beim Schaf, Hund und der Katze 17·1 0/0<sup>1)</sup>.

Dass man diese Stickstoffzahl zu verschiedenen Berechnungen und zur Beurtheilung des lohgaren Leders verwenden kann, ist wohl jedem einleuchtend. Die Ledersubstanz unserer lohgaren Leder entsteht ja durch Verbindung der Hautmasse mit dem Gerbstoff. Die Hautsubstanz weist einen konstanten Stickstoffgehalt von 17·8 0/0 (resp. von 17·4 und 17·1 0/0) auf, der Gerbstoff ist aber stickstofffrei. Die Ledersubstanz muss also unbedingt auch Stickstoff enthalten, aber sie hält desto weniger davon, je mehr Gerbstoff die Blösse aufgenommen hatte. Man kann daher aus der Stickstoffmenge der Ledersubstanz direkt die ursprüngliche Menge der Hautsubstanz berechnen, während die Differenz von 100 uns die Gerbstoffmenge angiebt. Man kann derart leicht berechnen, wie viel Hautsubstanz und wie viel Gerbstoff das betreffende Leder enthält. Je mehr Gerbstoff in einem Leder vorhanden ist, desto stärker ist es durchgerberbt. Aber es wurde niemals ein Leder vorgefunden, in welchem die Hautsubstanz mehr Gerbstoff gebunden hätte, als ihr eigenes Gewicht beträgt; das ist das theoretische Maximum, die höchste Grenze, über welche die Gerbung nicht hinausgehen kann. Wir können diese Thatsache auch in der Weise ausdrücken, indem wir sagen: es giebt kein Leder, dessen Ledersubstanz weniger als 8·9 0/0 Stickstoff enthalten würde, denn bei diesem Gehalte enthält das Leder die gleichen Mengen Hautsubstanz und Gerbstoff.

Schon dieses Ergebniss ist für die Gerbereipraxis von grosser Bedeutung, denn wir sind demnach im Stande, den Durchgerbungsgrad verschiedener Leder zu vergleichen; ausserdem können wir in jedem einzelnen Falle beurtheilen, ob das Maximum der Durchgerbung erreicht worden ist, oder wie weit sich die Durchgerbung demselben nähert. Wir können

1) Prof. VON SCHROEDER in DINGLER's „Polyt. Journal“, 1893, 287, 258, 283, 300; sodann in einer Abhandlung: „Unsere neuen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Blössen, der Leder und die Theorie der Lederbildung“ im 5. Jahresberichte der Deutschen Gerberschule zu Freiberg in Sachsen.

aber daraus noch weitere für die Praxis sehr wichtige Thatsachen deduciren, wie wir noch später erfahren werden; hier wollen wir zunächst nur darauf aufmerksam machen, dass, wie übrigens leicht ersichtlich, 1 0/0 Stickstoff in den verschiedenen Blössen, resp. Ledersorten einem ganz bestimmten Gehalte an Hautsubstanz entspricht, so

bei Rinds-, Pferde- und Schweinehäuten	5·62 0/0,
bei Ziegen- und Rehfellen . . . . .	5·75 0/0, und
bei Schaffellen . . . . .	5·85 0/0 Hautsubstanz.

Da nun der Gerbstoff eine stickstofffreie Substanz ist, so können wir in irgend einem Leder, wenn wir dessen Stickstoffgehalt kennen, ganz einfach die Menge der Hautsubstanz dadurch berechnen, wenn wir jenen Gehalt mit dem betreffenden Faktor multipliciren. Weil sich aber die soeben angeführten Zahlen auf die wasser-, fett- und aschenfreie Substanz beziehen, das betreffende Leder aber stets jene sämtlichen Stoffe enthält, so müssen auch diese Lederbestandtheile bestimmt und die gefundene Stickstoffmenge auf die wasser-, fett- und aschenfreie Substanz umgerechnet werden. Hierzu sei bemerkt, dass die Stickstoffsubstanz während der Gerbung nicht aufgelöst wird und dass man aus dem Leder dieselben Resultate wie aus der ursprünglichen Blösse erhält.

Der Stickstoffgehalt wird nach der KJEHLDAHL'schen, den Chemikern best bekannten Methode bestimmt, die aber bloss in einem chemischen Laboratorium ausgeführt werden kann; dabei führt man wegen der Wichtigkeit und auch wegen der ziemlich minuciösen Ausführungsweise die Bestimmungen stets doppelt aus: der Unterschied zwischen den beiderlei Resultaten soll bloss etliche Zehntelprocente betragen.

Der Stickstoffgehalt des lohgaren und lufttrockenen Leders schwankt bei ungefetteten Ledersorten zwischen 6—10·5 0/0, bei gefetteten Ledersorten zwischen 4·5—9·5 0/0; bei Sohlledern beträgt er im Mittel 7·5 0/0, bei Oberledern 8·5 0/0, während bei Blank-, Geschirr- und Sattlerledern der Stickstoffgehalt etwa 8 0/0 beträgt. In ungefetteten Ledern sind im Mittel 7·8 0/0 Stickstoff enthalten, in den gefetteten halten die Oberleder mit 6·8 0/0 die Mitte: die Riemenleder pflegen den höchsten, die zugerichteten Blank- und Sattlerleder den geringsten Stickstoffgehalt zu besitzen; seine Grösse ist selbstverständlich von der Stärke des Einfettens abhängig. Die Blanchirspäne, welche aus den am stärksten gefetteten Aussenschichten herrühren, enthalten nur 7 0/0 Stickstoff.

In den ungefetteten, lohgaren Ledersorten beträgt der Gehalt an Ledersubstanz durchschnittlich 73 0/0 (in den Grenzen von 59—79 0/0). Oberleder und Sohlleder, das nach dem alten Verfahren in Gruben ausgegerbt wurde, enthält im Verhältniss zu den auswaschbaren Stoffen den grössten Gehalt an reiner Ledersubstanz, einen grösseren, als die mit starken Gerbbrühen ausgegerbten Ledersorten. Bei dem gefetteten Leder hängt die Menge der Ledersubstanz in erster Reihe von dem Fettgehalte

## Mittelwerthe für

Bezeichnung der Ledersorte	Berechneter normaler Wassergehalt	Rohasche	Fett	Organische Extraktstoffe		Leder-
				Gerbstoff	Nichtgerbstoffe	Gebundener Gerbstoff
<b>A. Sohlleder:</b>						
1. Reine Eichengrubengerbung . . . . .	18 00	0.50 0.33-0.74	0.36 0.13-1.34	3.48 1.94-5.01	2.27 1.16-4.22	30.50 27.78-32.39
2. Wenig fremde Gerbstoffe . . . . .	18 00	0.62 0.45-1.28	0.36 0.16-0.54	3.43 1.25-5.73	2.56 1.42-4.03	29.77 26.31-33.48
3. Brühengerbung . . . . .	18 00	0.76 0.47-1.44	0.63 0.17-1.76	5.57 2.52-7.95	2.92 1.56-4.34	31.16 26.93-34.57
4. Norddeutsche Sohlleder	18 00	0.58 0.47-0.73	0.44 0.16-0.83	5.27 4.56-6.72	4.03 2.47-5.12	32.55 30.68-34.26
5. Oesterreichische Terzen- und Pfundleder .	18 00	1.15 0.33-2.38	0.78 0.16-2.97	6.15 3.40-8.91	5.24 2.87-8.44	28.32 24.31-34.65
6. Verschiedene . . . . .	18 00	0.81 0.19-2.35	0.87 0.17-2.94	4.83 1.34-9.17	3.30 0.89-7.19	28.66 21.88-34.73
A. 1. bis 6. . . . .	18 00	0.76 0.19-2.38	0.63 0.13-2.97	4.74 1.25-9.17	3.28 0.89-8.44	29.77 21.88-34.73
<b>B. Vacheleder und unzugerichtete Riemenleder:</b>						
1. Alte Grubengerbung .	18 00	0.63 0.32-1.09	0.82 0.26-2.80	4.22 2.16-6.22	2.25 1.17-4.68	30.43 26.01-35.55
2. Brühe oder kombinierte Gerbung . . . . .	18 00	0.82 0.19-2.07	1.19 0.16-3.19	5.93 1.57-10.80	3.91 0.57-8.96	28.89 23.16-34.47
3. Verschiedene . . . . .	18 00	0.84 0.31-1.47	0.69 0.07-1.72	4.87 2.10-8.10	3.04 1.02-7.63	30.21 24.98-35.06
B. 1. bis 3. . . . .	18 00	0.78 0.19-2.07	0.97 0.07-3.19	5.24 1.57-10.80	3.28 0.57-8.96	29.62 23.16-35.55
<b>C. Blank-, Zeug- und Geschirrleder . . .</b>						
	18 00	0.67 0.21-1.18	1.29 0.15-2.92	4.33 0.81-8.31	2.13 0.98-6.01	29.51 24.94-32.34
<b>D. Oberleder:</b>						
1. Rindsleder . . . . .	18 00	0.76 0.37-1.62	0.82	5.06 3.47-6.40	2.44 1.02-3.53	27.04 21.22-32.09
2. Kipse . . . . .	18 00	0.63 0.31-1.10	0.82	3.36 1.74-4.42	1.88 1.21-3.18	28.47 25.10-32.61
3. Fahleder . . . . .	18 00	0.54 0.22-1.28	0.77 0.24-0.82	3.86 1.07-7.36	1.85 0.88-4.86	23.97 15.70-31.01

## ungefettete lohbare Leder.

substanz	Extrakt- asche	Zucker	Gesamt- Gerbstoff	Stickstoff im Leder	Stickstoff in trockener, aschefreier Ledersubstanz	Durch- gerbungszahl	Rendement- zahl	Dicke in mm
Haut- substanz								
44·89 41·74-49·02	0·36 0·23-0·57	0·13 0·00-0·39	33·97 30·98-36·44	7·99 7·43-8·73	10·60 10·05-11·26	68·0 55·1-77·1	2·23 2·04-2·40	5·4 4·0-7·5
45·26 41·76-49·88	0·40 0·28-0·49	0·13 0·02-0·27	33·20 29·52-37·37	8·05 7·43-8·88	10·73 9·97-11·62	65·9 53·2-78·5	2·21 2·01-2·40	4·4 3·1-8·2
40·96 36·73-45·36	0·49 0·28-0·71	0·13 0·05-0·25	36·73 32·20-41·16	7·29 6·54-8·07	10·11 9·17-11·17	76·1 59·4-94·1	2·44 2·21-2·72	5·5 2·8-7·4
39·13 35·68-41·34	0·50 0·40-0·59	0·23 0·16-0·36	37·82 35·44-39·99	6·96 6·35-7·36	9·71 9·21-10·19	83·3 74·8-93·3	2·56 2·42-2·80	5·2 3·2-6·2
40·36 34·19-45·56	0·77 0·16-1·24	0·63 0·08-1·39	34·47 29·83-40·49	7·17 6·09-8·11	10·44 8·92-11·57	70·5 53·8-99·6	2·48 2·20-2·93	5·0 3·2-8·1
43·53 36·08-54·33	0·57 0·19-1·61	0·29 0·00-1·39	33·49 24·46-41·77	7·74 6·42-9·67	10·72 9·07-12·69	66·0 40·3-96·3	2·30 1·84-2·77	5·3 2·9-8·2
42·82 34·19-54·33	0·52 0·16-1·61	0·26 0·00-1·39	34·51 24·46-41·77	7·62 6·09-9·67	10·50 8·92-12·69	69·5 40·3-99·6	2·34 1·84-2·93	5·2 2·8-8·2
43·65 38·39-47·61	0·40 0·24-0·88	0·17 0·00-0·67	34·65 30·34-40·53	7·77 6·83-8·48	10·49 9·40-11·26	69·7 56·7-89·4	2·29 2·10-2·61	5·2 2·9-7·7
41·26 34·79-49·15	0·58 0·11-1·47	0·36 0·00-1·84	34·82 25·62-40·34	7·34 6·19-8·75	10·47 9·19-12·02	70·0 48·1-93·7	2·42 2·04-2·87	4·8 1·8-8·1
42·35 35·95-48·58	0·48 0·21-0·88	0·37 0·00-1·39	35·08 29·83-38·80	7·54 6·40-8·65	10·39 9·55-11·61	71·3 53·3-86·4	2·36 2·06-2·78	4·07 2·1-8·0
42·11 34·79-49·15	0·51 0·11-1·47	0·31 0·00-1·84	34·86 25·62-40·53	7·50 6·19-8·75	10·45 9·19-12·02	70·3 48·1-93·7	2·38 2·04-2·87	4·8 1·8-8·1
44·07 39·53-48·65	0·42 0·19-0·93	0·19 0·00-0·48	33·84 30·20-37·22	7·84 7·05-8·70	10·66 10·08-11·72	67·0 51·9-76·6	2·27 2·05-2·53	3·6 1·4-5·4
45·88 42·98-49·65	0·30 0·15-0·54	0·19 0·07-0·25	32·10 27·47-35·56	8·17 7·65-8·84	11·20 10·19-12·47	58·9 42·7-74·7	2·18 2·01-2·33	1·8 0·7-3·1
46·84 44·59-52·45	0·29 0·20-0·42	0·27 0·00-1·22	31·83 26·84-34·36	8·34 7·94-9·34	11·07 10·28-12·04	60·8 47·8-73·2	2·14 1·97-2·24	1·7 0·5-2·27
51·01 42·70-58·55	0·33 0·12-0·95	0·09 0·00-0·31	27·83 21·83-35·95	9·08 7·60-10·42	12·11 10·34-13·67	47·0 30·2-72·1	1·96 1·71-2·34	1·5 1·1-4·2

Bezeichnung der Ledersorte	Berechneter normaler Wassergehalt	Rohasche	Fett	Organische Extraktstoffe		Leder-
				Gerbstoff	Nichtgerbstoffe	Gebundener Gerbstoff
4. Kalbleder . . . . .	18·00	0·73 0·24—1·40	0·79 0·33—0·82	4·05 1·16—6·15	1·59 0·66—2·53	28·59 22·57—37·09
5. Juftenleder . . . . .	18·00	0·45 0·28—0·62	0·82	2·28 2·00—2·56	0·61 0·35—0·87	23·10 21·04—25·17
6. Rossleder . . . . .	18·00	0·87 0·29—1·25	0·77 0·29—1·25	3·12 1·76—8·03	1·60 1·04—3·08	30·98 25·15—35·92
D. 1. bis 6. . . . .	18·00	0·68 0·22—1·62	0·79 0·24—1·00	3·79 1·07—7·36	1·72 0·35—4·86	27·48 15·70—37·09
Mittlere Zusammensetzung eines ungefetteten lohlgaren Leders . . .	18·00	0·74 0·19—2·38	0·81 0·07—3·19	4·66 0·81—10·80	2·86 0·35—8·96	29·18 15·70—37·09

## Mittelwerthe für

E. Riemenleder:	15·92 12·72—17·55	0·59 0·18—1·36	11·55 2·48—29·33	4·01 1·93—6·92	2·29 0·48—5·23	26·34 17·83—32·19
F. Blank- und Geschirrleder . . .	13·48 10·61—16·39	0·35 0·31—0·41	25·22 8·92—41·62	3·89 1·98—5·59	1·43 0·88—1·89	21·90 17·39—27·46
G. Oberleder:						
1. Rindsleder . . . . .	13·79 12·05—15·99	0·55 0·33—1·09	23·39 11·16—33·03	3·92 2·35—4·84	1·91 0·70—2·73	20·93 16·42—27·93
2. Kipse . . . . .	14·14 12·73—15·45	0·49 0·27—0·79	21·35 14·19—29·28	2·66 1·33—3·67	1·50 0·86—2·56	22·63 20·64—25·63
3. Fahleder . . . . .	14·67 12·69—15·88	0·46 0·19—0·98	18·58 11·75—23·96	3·26 0·88—5·65	1·57 0·79—3·73	19·99 12·06—25·36
4. Kalbleder . . . . .	14·58 12·90—15·81	0·61 0·20—1·11	18·98 12·15—28·33	3·29 1·01—5·01	1·31 0·59—2·06	23·56 18·12—31·66
5. Juftenleder . . . . .	17·05 17·00—17·10	0·43 0·27—0·60	5·27 4·99—5·55	2·18 1·91—2·45	0·58 0·33—0·83	22·10 20·07—24·16
6. Rossleder . . . . .	13·20 11·69—14·65	0·80 0·59—1·02	26·66 18·62—35·04	2·27 1·44—3·31	1·29 0·69—2·02	22·97 20·67—25·25
G. 1. bis 6. . . . .	14·43 11·69—17·10	0·56 0·19—1·11	19·85 4·99—35·04	3·09 0·88—5·65	1·42 0·33—3·73	22·32 12·06—31·66
Mittlere Zusammensetzung eines gefetteten lohlgaren Leders . . .	14·91 10·61—17·75	0·56 0·18—1·36	17·18 2·48—41·62	3·46 0·88—6·92	1·73 0·33—5·23	23·68 12·06—32·19



substanz	Extrakt- asche	Zucker	Gesamt- Gerbstoff	Stückstoff im Leder	Stückstoff in trockener, aschefreier Ledersubstanz	Durch- gerbungszahl	Rendement- zahl	Dicke in mm
Haut- substanz								
46·25	0·34	0·14	32·64	8·33	11·00	61·8	2·16	1·2
39·67—51·98	0·14—0·68	0·00—0·48	25·92—38·54	7·06—9·25	9·20—12·41	43·4—93·5	1·92—2·52	0·4—2·9
54·74	0·26	Spur	25·38	9·74	12·52	42·2	1·83	3·1
52·48—56·99	0·18—0·34		23·04—27·73	9·34—10·14	12·03—13·00	36·9—48·0	1·76—1·91	2·0—4·6
44·66	0·43	0·11	34·10	7·95	10·51	69·4	2·24	1·8
38·86—50·21	0·26—0·76	0·00—0·17	28·44—38·42	6·92—8·94	9·25—11·86	50·1—92·4	1·99—2·57	0·7—4·7
47·54	0·34	0·15	31·27	8·46	11·28	58·4	2·13	1·7
38·86—58·55	0·12—0·95	0·00—0·48	21·83—38·54	6·92—10·42	9·20—13·97	30·2—93·5	1·17—2·57	0·4—4·7
43·75	0·47	0·25	33·84	7·79	10·68	66·7	2·29	4·2
34·70—58·55	0·11—1·61	0·00—1·84	21·83—41·77	6·09—10·42	8·92—13·67	30·2—99·6	1·71—2·93	0·4—8·2

## gefettete lohbare Leder.

39·30	0·35	0·30	30·35	7·00	10·66	67·0	2·55	5·5
28·80—47·40	0·10—0·67	0·00—1·41	22·50—36·16	5·13—8·44	9·50—11·72	51·9—87·4	2·11—3·47	2·3—8·1
33·73	0·27	0·12	25·79	6·00	10·79	65·0	2·97	3·9
25·05—14·01	0·18—0·33	0·05—0·19	19·37—33·05	4·46—7·83	10·08—11·72	51·9—76·6	2·27—3·99	1·4—5·4
35·51	0·22	0·15	24·85	6·32	11·20	58·9	2·82	1·8
29·07—39·08	0·14—0·36	0·04—0·20	21·26—31·63	5·17—6·96	10·19—12·47	42·7—74·7	2·56—3·44	0·7—3·1
37·23	0·24	0·22	25·29	6·63	11·07	60·8	2·69	1·7
32·06—43·14	0·14—0·34	0·00—0·96	22·07—27·35	5·71—7·68	10·28—12·04	47·8—73·2	2·32—3·12	0·5—2·7
41·47	0·28	0·08	23·25	7·38	12·01	48·2	2·41	1·4
33·68—49·38	0·09—0·72	0·00—0·26	17·71—29·38	5·99—8·79	10·34—13·67	30·2—72·1	2·03—2·97	1·1—4·2
37·67	0·28	0·12	26·85	6·70	10·95	62·6	2·66	1·2
31·78—44·41	0·10—0·56	0·00—0·39	20·80—32·90	5·66—7·90	9·20—12·41	43·4—93·5	2·25—3·14	0·4—2·9
52·39	0·25	Spur	24·48	9·32	12·52	42·2	1·91	3·1
50·37—54·37	0·17—0·32		21·98—26·61	8·96—9·68	12·03—13·00	36·9—48·0	1·84—1·99	2·0—4·6
32·81	0·45	0·09	25·24	5·84	10·47	70·0	3·05	1·2
25·50—41·27	0·17—0·60	0·00—0·13	23·26—27·49	4·53—7·35	9·25—11·86	50·1—92·4	2·42—3·92	0·7—2·7
38·33	0·28	0·12	25·41	6·82	11·25	58·2	2·61	1·7
25·50—54·37	0·09—0·72	0·00—0·96	17·71—32·90	4·53—9·68	9·20—13·67	30·2—93·5	1·84—3·92	0·4—4·6
38·49	0·30	0·18	27·14	6·85	11·02	61·5	2·60	3·1
25·05—54·37	0·09—0·72	0·00—1·41	17·71—36·16	4·46—9·68	9·20—13·67	30·2—93·5	1·84—3·92	0·4—8·1

ab, durchschnittlich enthalten gefettete Leder 62 0/0 (44—74·5 0/0) Leder-substanz; selbstverständlich sinkt dieser Gehalt bei den eigenwillig stark gefetteten, eventuell auch bei mit Stärkezucker beschwerten Ledern, und zwar bis auf 36 0/0.

Auch diese sämtlichen Analysenresultate werden auf den normalen Wassergehalt von 18 0/0 berechnet und in ein besonderes Analysenschema zusammengestellt, damit sie übersichtlich vorliegen.

In den vorhergehenden Tabellen sind Durchschnittszahlen der BARTEL'schen Analysen wiedergegeben<sup>1)</sup>, woraus die mittlere Zusammensetzung, sowie die Grenzzahlen verschiedener lohgaren Ledersorten ersichtlich sind.

### c) Die Calculation der Ledererzeugung.

Die gereinigte Blösse, wie sie zum Einziehen in die Lohfarben vorbereitet ist, besteht hauptsächlich aus Wasser und der Hautsubstanz, neben einer geringen Menge von Fett und Asche. Die Hautsubstanz wird aus dem Fasergewebe der leimgebenden Fibrillen gebildet, neben deren Gehalte die übrigen Bestandtheile (elastische Fasern, Nervenfasern, Blutgefässe u. a. m.) in verschwindend geringer Menge vorhanden sind, so dass wir sie gar nicht zu beachten brauchen. Jenes Fasergewebe, wir können auch sagen die Hautsubstanz selbst, verbindet sich nun beim Gerben mit den verschiedenen Gerbmitteln und liefert die Ledersubstanz. Beim lohgaren Leder besteht also die Ledersubstanz aus der Hautsubstanz und den vegetabilischen Gerbstoffen. Das in der Blösse enthaltene Wasser trägt zur Bildung des Leders nicht bei, denn es wird nach der Gerbung zum grössten Theil durch Trocknen beseitigt. Auch der verhältnissmässig geringe Gehalt an Fett und Asche spielt bei der Lederbildung nur eine untergeordnete Rolle. Je mehr Gerbstoff von der Hautsubstanz gebunden wird, desto gründlicher ist die Durchgerbung und desto grösser ist das Lederrendement<sup>2)</sup>. Die Rendementzahl eines Leders giebt demnach an, wieviel Theile lufttrockenes lohgares Leder aus 100 Theilen Hautsubstanz erzeugt wurde.

Wenn ein Gewerbsmann oder Fabrikant rationell arbeiten will, so muss er das Verhältniss zwischen dem verbrauchten Rohmaterial und der erzeugten Waare genau kennen. Dieses Verhältniss wird Rendement (auch Titration) genannt. Dieser technische Ausdruck ist besonders von der Rübenzuckerraffination bekannt. Die Zuckerraffinade, wie sie in den Handel kommt, wird nämlich nicht direkt aus der Zuckerrübe erzeugt; sondern es wird daraus in den Zuckerfabriken bloss der

1) Die Durchschnittszahlen der Analysenresultate von Prof. VON SCHRÖDER und Genossen sind von Dr. PÄSSLER in seine „Untersuchungen des lohgaren Leders“ aufgenommen worden.

2) „5. Jahresbericht der Deutschen Gerberschule zu Freiberg in Sachsen“ (Freiberg 1894), 6 u. f.

sogen. Rohzucker hergestellt und dieser den Zuckerraffinerien weiter verkauft, welche daraus den Konsumzucker, die Raffinade, erzeugen. Den Raffinerien ist es beim Ankauf von Rohzucker unbedingt nöthig zu wissen, wie viel Raffinade aus dem betreffenden Rohzucker erzeugt werden kann, und das erfährt man soeben aus dem „Rendement“ des Rohzuckers. Dieses Rendement wird in der Weise berechnet, dass von der Menge des Zuckergehaltes die fünffache Menge der kohlen sauren Asche abgezogen wird, indem man voraussetzt, dass bei der Krystallisation, also bei der Reindarstellung des Zuckers, ein Theil der Asche fünf Theile des Rohzuckers zurückhält. Der Rest zeigt die Menge des Raffinadezuckers an, die aus dem betreffenden Rohzucker hergestellt werden kann und heisst das „Rendement“. Nach diesem Rendement wird auch der Rohzucker bezahlt, und durch Vergleich der Rendementzahl mit der thatsächlich erzeugten Menge Zucker erkennen die Raffinerien, wie sie gearbeitet haben.

Das Rendement ist für jede Produktion, wo es sich um ein Gewichtsverhältniss handelt, ein verlässlicher Anzeiger, ob rationell gearbeitet wird oder nicht. Man muss dabei stets von einer festen, unwandelbaren Ziffer ausgehen, welche auch für die Lederfabrikation gefunden werden muss.

Jedes loh gare Leder besteht aus der Hautsubstanz und der damit verbundenen Gerbstoffe, ausserdem enthält es noch eine gewisse Menge von Extraktstoffen, nämlich die den Gerbbrühen entnommenen Gerbstoffe und Nichtgerbstoffe, welche durch Wasser leicht ausgelaugt werden können und die natürlich einen bedeutenden Einfluss auf das Lederrendement ausüben, wenn sie nicht vorher durch Auswaschen entfernt wurden. Die Menge dieser organischen, leicht auswaschbaren Stoffe wechselt bei den verschiedenen Ledern sehr stark und hängt, von den absichtlichen Zusätzen zwecks Beschwerung abgesehen, zumeist von der Stärke der zu Ende der Gerbung angewandten Gerbebrühen ab. Aus diesem Grunde enthalten die nach dem alten Verfahren mit fester Lohe in Gruben hergestellten Sohlleder weniger von diesen auswaschbaren Stoffen, als die nach den neuen Methoden mit Extrakten oder starken Gerbebrühen erzeugten, was auch dazu beiträgt, dass das ohnehin bedeutende Lederrendement der neuen Verfahren auch durch diesen Umstand erhöht wird.

Das fertige Leder besteht also zunächst aus der Ledersubstanz, von dieser ist auch in erster Reihe das Lederrendement abhängig. In der Praxis werden auch thatsächlich durch die Anwendung schwankender Gerbstoffmengen aus mannigfaltigen Blössen ungleiche Ledermengen erzielt. Es handelt sich daher zuerst darum zu erfahren, ob eine bestimmte Menge Hautsubstanz bei der Lederbildung beliebig grosse Mengen Gerbstoff binden kann, oder ob es eine bestimmte Grenze giebt, über welche hinaus kein Gerbstoff aufgenommen wird. Sollte aber die Gerbstoffaufnahme begrenzt sein, so ist es nöthig zu wissen, wie gross das Maximum der Gerbstoffaufnahme ist, welches eine bestimmte Menge der Hautsubstanz aufnehmen kann und unter welchen Bedingungen dieses Maximum erreicht wird.

Um aber diese Fragen beantworten zu können, müssen wir vorher wissen, wie viel Hautsubstanz die Blössen enthalten, denn der Blössenwerth hängt ja in erster Reihe von der Menge der darin enthaltenen Hautsubstanz ab, und ausserdem wird die Blösse sicherlich unter gleichen Umständen desto mehr Leder geben, je mehr Hautsubstanz sie enthält. Diese Verhältnisse hat nun Prof. Dr. JULIUS VON SCHRÖDER mit seinen Mitarbeitern (mit Prof. Dr. JOHANNES PÄSSLER in erster Reihe) klargelegt, und das muss ihm als sein grösstes Verdienst in der grossen Reihe seiner Arbeiten bezüglich der Ledererzeugung angesehen werden.

### 1. Das Blössengewicht als Grundlage der Rendementsberechnungen.

Um eine sichere Basis für unsere Berechnungen des Lederrendements zu gewinnen, müssen wir vom Gewichte der Rohhaut entweder in rohem Zustande oder in irgend einem Stadium der Bearbeitung hervorgehen; das erste ist leider aus dem Grunde nicht gut möglich, weil wir die Rohhäute, grün oder gesalzen, getrocknet oder belegt etc., also auch bei dem gleichen Rohmaterial in verschiedenen Gewichten bekommen. Für bestimmte Ledersorten, z. B. Handschuh-Glaçéleder, wo stets ziemlich mit ein und demselben Rohmaterial gearbeitet wird, kann man auch als Basis das Gewicht der Rohwaare benützen; aber bei diesem Leder handelt es sich um kein Lederrendement, weil das Glaçéleder keine Gewichtswaare ist. Eine solche sind nur unsere „harten“ Ledersorten (Sohl-, Riemen-, Geschirrleder) und das Schuhoberleder, die feinere Waare ausgenommen. Bei diesen Ledersorten wird als Basis der Berechnungen gewöhnlich das Blössengewicht (auch Weissgewicht genannt) angenommen, und müssen wir jetzt betrachten, inwieweit diese Annahme berechtigt ist.

Das Blössengewicht ist für die Berechnung des Lederrendements schon aus dem Grunde sehr zweckmässig, weil es die Blösse ist, aus welcher das Leder hergestellt wird, und nicht die Rohhaut, von welcher die Oberhaut und das Unterhautbindegewebe vor der eigentlichen Ausgerbung beseitigt werden müssen. Nehmen wir aber diese Anschauung als berechtigt an, so folgt daraus, dass man das Blössengewicht in jenem Zeitpunkte der Vorbereitungsarbeiten bestimmen muss, wo die Reinmacherarbeiten völlig beendet sind und die vollkommen reinen Blössen zum Eintreiben in die Farben fertig hergestellt sind. Leider wird dieser Umstand in der Praxis häufig nicht berücksichtigt und die Blösse in verschiedenen Stadien der Vorarbeiten gewogen, wodurch aber bedeutende Gewichtsunterschiede entstehen müssen. So werden häufig die Häute gleich nach dem Haaren gewogen, aber da sind die Blössen noch nicht völlig rein und enthalten noch viele anhängende Theile, welche zur Lederbildung nicht beitragen; manche Gerber wiegen nach dem Scheeren, die gekälkten Häute enthalten jedoch in diesem Zustande noch viel Kalk, welcher wieder

eine bedeutende Wassermenge zurückhält. Aber selbst wenn die Häute in dem empfohlenen und allein möglichen Stadium gewogen werden, so kann der hohe Wassergehalt leicht grosse Gewichtsunterschiede verursachen. „Eine Blösse ist wie ein mit Wasser vollgesogener Schwamm, der bei grösserem oder geringerem Druck bald mehr oder weniger Wasser abtropfen lässt. Wägen wir die Blössen daher, wie zuweilen geschieht, direkt nach dem Streichen, so wird man sehr unsichere Zahlen erhalten, indem bei dieser Operation aus den einzelnen Häuten und von den verschiedenen Arbeitern mit dem Eisen sehr wechselnde Wassermengen ausgestrichen werden. Man wird diese Fehlerquellen am besten dadurch umgehen, dass man die vollständig reingemachten Blössen wieder auf eine Zeit lang in reines Wasser bringt, sie dann herausnimmt, über einen Bock hängt und, wenn das anhängende Wasser genügend abgetropft ist, die Wägung ausführt. Im Wasser gleichen sich die durch die vorhergehenden Arbeiten unvermeidlich stets hervorgebrachten Verschiedenheiten im Wassergehalte der Blössen wieder aus und man erhält auf diese Art Zahlen, die am zuverlässigsten sein müssen, weil sie den geringsten Schwankungen unterworfen sind.“

W. EITNER bestreitet<sup>1)</sup>, dass man das Blössengewicht zur Berechnung des Lederrendements verwenden könnte und führt nachfolgende Zahlenresultate von einer Reihe fortlaufender Partien aus einer Lederfabrik, welche stets dieselben Innthaler Häute unter gleichen Umständen einarbeitet und auserbt.

Bei geschwitzten Häuten:

Blössengewicht .	74·6	78·0	77·5	73·4	68·6	69·0	78·7	0/0
Leder-Rendement	58·8	55·3	58·6	51·9	50·6	48·7	55·7	0/0.

Bei gekälkten Häuten:

Blössengewicht .	84·0	80·0	89·8	83·5	90·0	84·6	84·7	86·5
	81·9	80·0	77·6	79·3	81·3	78·1	u. s. w.	
Leder-Rendement	50·9	45·0	51·8	49·4	52·4	51·8	50·4	50·7
	49·2	48·4	45·5	47·2	46·0	48·5	u. s. w.	

„Man sieht“, sagt W. EITNER, „dass sowohl bei den geschwitzten als namentlich bei den gekälkten Partien eines Hautgefalles trotz gleicher Behandlung nicht unbedeutende Schwankungen im Blössengewicht, allerdings auch im Ledergewicht vorkommen, welches letzteres bei der gekälkten Waare dahin zu berichtigen wäre, dass man es hier mit zwei und dreisätzigen Terzen zu thun haben dürfte; immerhin lässt sich bei den gekälkten Ledern zwischen den verschiedenen Partien kein auch nur annähernd gleiches Verhältniss zwischen Blössengewicht und Ledergewicht herausfinden.“

1) „Der Gerber“ 1894, 464, 1 u. f.; 1897, 546, 133.

Leider scheint dieses absprechende Urtheil bei der Betrachtung der angeführten Zahlen auf den ersten Blick völlig begründet zu sein, wenn wir aber daraus die Durchschnittszahlen ermitteln, so finden wir, dass die Resultate (74·2 und 54·2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> bei geschwitzten, 81·5 und 49·7<sup>0</sup>/<sub>100</sub> bei gekälkten Häuten) mit denen von SCHRÖDER festgestellten schön übereinstimmen. Wir haben auch überhaupt kein anderes und besser zu konstatirendes Gewicht, von welchem wir bei unseren Rendementsberechnungen ausgehen könnten, als eben das Blössengewicht, und müssen uns so damit begnügen, wie es eben geht. Das hat auch W. EITNER selber eingesehen und das Blössengewicht für den eigenen Gebrauch in den einzelnen Gerbereien, aber nur für diese Gerberei als Normale gelten lassen. Die Blössenwägung nämlich ist nicht nur für die Kalkulation der Gerbung von grosser Bedeutung, sondern sie dient auch als Kontrolle für den Rohhauteinkauf und giebt uns zugleich die massgebenden Gewichte zur Vertheilung in die Farben und zur Abmessung des Gerbmateriale an.

Man kann z. B. nach dem Gewichte der Blössen, die gebeizt und gänzlich verfallen sind, wo also der Wassergehalt nahezu auf die natürliche Feuchtigkeitsmenge der Haut herabgedrückt ist und keine grossen Verschiedenheiten zulässt, und man ausserdem mit Gerbmateriale von konstantem Wirkungswerth arbeitet (so z. B. bei Dongolaledern), ziemlich genau den Zusatz von diesen Gerbmateriale berechnen.

Man muss sich aber bei diesen Berechnungen stets bewusst sein, dass das Blössengewicht durch verschiedene Umstände in hohem Maasse beeinflusst wird. So hat z. B. W. EITNER bei stark aus dem Aescher geschwellten Blössen absolute Wassergehalte von 75—82<sup>0</sup>/<sub>100</sub> konstatirt, während sie in gut verfallenem Zustande nur 55<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Wasser enthielten, so dass eine Wasserzunahme durch die Aescherschwulst von 20—27<sup>0</sup>/<sub>100</sub> eintrat. Man darf also die Blössen nicht in der vollen Aescherschwulst, sondern, wie dies auch die weitere Gerbung erfordert, von Kalk möglichst befreit abwägen. Das Schwellvermögen, d. h. die von der Blösse aufzunehmende Wassermenge, hängt weiter auch von der Temperatur des Wassers, von dessen chemischen Zusammensetzung, von der Weiche, ja von der Konservirungsweise der Häute selbst, in hohem Grade ab. Wenn man aber alle diese Umstände berücksichtigt, so kann man thatsächlich für jede Hautsorte und für die eigenen Verhältnisse bei gleicher Erzeugungsweise Durchschnittszahlen erhalten, welche dem Gerber in mancher Hinsicht werthvolle Aufschlüsse über sein Rohmaterial, seine Herstellungsweise und über die fabricirte Waare selbst geben können. Auch lassen sich aus den von verschiedenen Gerbereien über einzelne Hautsorten gefundenen Blössenergebnissen im Vergleich mit jenen anderer Hautsorten

1) W. EITNER im „Gerber“ 1897, 546, 434.

oder auch Provenienzen ziffermässige Anhaltspunkte über die Qualität der Häute erzielen.

Von diesem Standpunkte aus müssen die nachfolgenden in der Freiburger Gerberschule gewonnenen Zahlen angesehen werden. Aus einer ziemlich grossen Anzahl von dort ausgeführten Wägungen wurden mehrere Zahlenreihen erhalten, welche für die rationelle Arbeitsweise sehr wichtig sind.

Die verschiedenen Rohhäute ergaben nachfolgende Blössengewichte:

	Prima- Waare	Sekunda- Waare	Grenzzahlen
Grüne Rindhäute geschwitzt <sup>1)</sup> . . .	74 0/0	69 0/0	60—78 0/0
dieselben gekälkt . . . . .	84 „	74 „	68—88 „

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Vorbereitungsweise zum Abhaaren grosse Unterschiede im Blössengewichte verursachen kann, und zwar sind die Blössen nach dem Kälken stets mehr geschwellt und daher auch mehr wasserhältig als die geschwizten Blössen, welche mehr erschläfft sind und weniger Wasser enthalten. Es kann also dasselbe Hautmaterial bei ungleicher Behandlung verschiedene Blössengewichte aufweisen, und da fast sämtliche Gerbereien mit mehr oder weniger Abweichungen arbeiten, weicht auch das in denselben konstatierte Blössengewicht von den Durchschnittszahlen mehr oder weniger ab.

	Prima- Waare	Sekunda Waare	Grenzzahlen
Getrocknete Rindshäute, sowohl Zahn- als auch Wildshäute, Seronen, Kipse, getrocknet oder belegt, sämtlich ge- schwitzt . . . . .	190 0/0	177 0/0	170—210 0/0
dieselben gekälkt . . . . .	215 „	200 „	190—235 „
	Minimum	Maximum	Durchschnitt
gesalzene Wildhäute, ausgehörnte in Packen, geschwitzt . . . . .	85 0/0	115 0/0	98 0/0
trocken gesalzene Wildhäute . . . . .	135 „	165 „	150 „
trockene, nicht belegte Kipse und kleinere Wildhäute . . . . .	180 „	220 „	200 „
belegte Kipse . . . . .	140 „	180 „	160 „
Arsenik-Kipse . . . . .	190 „	235 „	220 „
getrocknete Kalbfelle mit Köpfen . . . . .	180 „	210 „	195 „
dieselben, aber bei den Blössen die Köpfe abgeschnitten . . . . .	150 „	180 „	165 „
grüne Rosshäute . . . . .	60 „	80 „	70 „
getrocknete Rosshäute . . . . .	180 „	210 „	195 „

1) Mit Horn und Schweif.

Recht interessante Resultate werden erhalten, wenn man die Mengen von Wasser und Trockensubstanz der verschiedenen Blössen mit einander vergleicht. In den Blössen verschiedener Thiere, auch bei ganz gleichem Blössengewichte, schwanken die Wassermengen recht bedeutend; wenn man sie zusammenreihet, so wird man finden, dass der Gehalt an Hautsubstanz in den Blössen um so mehr abnimmt und der Wassergehalt entsprechend um so mehr steigt, je schwächer die Haut und je schwammiger ihre Textur ist. Die schwammige Schafblösse enthält das meiste Wasser, weniger wasserhältig ist die dünne Kalbsblösse, enthält dagegen mehr Wasser als die Rinds- oder Rossblösse. Aber auch bei ein- und derselben Haut zeigen sich in den verschiedenen Theilen recht bedeutende Unterschiede: der feste Kern einer Rindsblösse enthält um etwa 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> weniger Wasser als der Hals, dieser wieder um etwa 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> weniger als die lockeren Bauchtheile, so dass auch in einer Haut Unterschiede bis zu 7<sup>0</sup>/<sub>10</sub> vorkommen; dagegen zeigen die symmetrisch gelegenen Theile den gleichen Wassergehalt. Die durchschnittlichen Gehalte wurden wie nachfolgend festgestellt:

	Hautsubstanz	Wasser
Rhinocerosblössen . . . . .	30 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	70 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Geschwitzte Rindsblössen . . . . .	28 „	72 „
stärkere gekälkte Rindsblössen . . . . .	25 „	75 „
Schweinsblössen . . . . .	23 „	77 „
schwächere gekälkte Rindsblössen (zu Fahlleder u. s. w.), Ross- und Kipsblössen . . . . .	22 „	78 „
Kalbsblössen . . . . .	19 „	81 „
Ziegenblössen . . . . .	18 „	82 „
Schafblössen . . . . .	11 „	89 „

Selbstverständlich sind diese Zahlen nur Durchschnittszahlen und dürfen nicht als für einzelne Fälle gültig angesehen werden.

Der Gehalt an Asche und Fett in den Blössen hat nur eine untergeordnete Bedeutung, weil beide nur in geringen Mengen vorkommen. Einen grösseren Fettgehalt weisen bloss Schaf-, Hunde- und Katzenfelle auf; auch Schweinhäute, Rehhäute und Ziegenfelle pflegen einen grösseren Fettgehalt zu besitzen. Bei den Blössen von Rindshäuten, Kalbfellen, Kipsen und Pferdehäuten pflegt die Fettmenge 0·6<sup>0</sup>/<sub>10</sub> von der Blösse nicht zu übersteigen, der Aschengehalt beträgt bei diesen Häuten etwa 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> der Trockensubstanz. Die geschwitzten Blössen enthalten durchschnittlich weniger Mineralstoffe als gekälkte Blössen, dessen Ursache leicht verständlich ist.

Den Stickstoffgehalt der Blösse haben wir schon früher (S. 355) besprochen und daraus einige Thatsachen deducirt, indem wir bemerkten, dass man hieraus noch weitere, wichtige Schlüsse ziehen kann. Wenn wir nämlich wissen, wie viel Hautsubstanz irgend ein Leder enthält und



zugleich auch die Menge Hautsubstanz kennen, aus welcher jenes Leder erzeugt wurde, so vermögen wir auch leicht zu berechnen, wie viel Hautsubstanz in der verarbeiteten Blösse enthalten war, und demnach auch, wie viel Leder aus 100 Th. Blösse hergestellt wurde. Kennen wir aber die Rendementszahl der Blösse, so sind wir auch im Stande, daraus die Rendementszahl der Rohhaut, selbstverständlich nur annähernd, zu berechnen.

Wenn wir z. B. konstatirt haben, dass ein nach altem Verfahren hergestelltes Sohlleder 44·5% Hautsubstanz besitzt, so schliessen wir daraus, dass 44·5 Theile Hautsubstanz 100 Theile Sohlleder ergeben haben. Die geschwitzte Blösse enthält, wie wir von vorher wissen, 29% Hautsubstanz; diese 29 Theile Hautsubstanz oder 100 Theile geschwitzter Blösse liefern also 65·2 Theile Sohlleder, weil  $29 \times 100 : 44\cdot5 = 65\cdot2$ . Haben wir aus der Rohhaut 80% Blösse erhalten, so wurden aus 100 Theilen Rohhaut 52·2 Theile Sohlleder erzeugt, weil  $65\cdot2 \times 80 : 100 = 52\cdot2$ .

Haben wir in einem anderen Sohlleder bloss 40 Theile Hautsubstanz gefunden, so wurden aus 100 Theilen Blösse 72·5 Theile und aus 100 Theilen Rohhaut 58 Theile fertigen Leders hergestellt, oder mit anderen Worten: das Rendement aus der Blösse beträgt 72·5%, dasjenige aus der Rohhaut 58%.

Bringt man in die Rechnung, dass 100 Theile Rohhaut 74 Theile Blösse und 100 Theile Blösse wieder 69 Theile Leder liefern, so gewinnen wir nachfolgende Ziffern:

100 Theile grüner Rohhaut ergeben 46·2—51·1 Theile Leder,  
 100 Theile gesalzener Rohhaut liefern 61·2—67·7 Theile Leder,  
 100 Theile getrockneter Haut liefern 121·3—131·3 Theile Leder.

So sind wir bei sehr interessanten und für die Praxis äusserst wichtigen Schlüssen angelangt, müssen jedoch vorher noch einen gewichtigen Einwand beseitigen.

Wenn wir aus der in der Blösse enthaltenen Hautsubstanz das Lederrendement berechnen, so setzen wir selbstverständlich voraus, dass bei der Ausgerbung in den Lohebrühen und bei den Zurichtungsarbeiten bis zur Fertigstellung des Leders von der Hautsubstanz der Blösse gar nichts verloren geht. Ist diese Voraussetzung richtig, so sind auch unsere Berechnungen richtig; wenn aber bei der Gerbung und Zurichtung bisher unbekannte Verluste eintreten, so kann das Lederrendement überhaupt nicht berechnet werden.

Um diesen sehr gewichtigen Umstand festzustellen, wurden in Freiberg mehrere Versuchsreihen ausgeführt und es wurde konstatirt, dass bei regelmässigem Vorgange während der eigentlichen Gerbung durch Zersetzung nur ganz geringe Mengen Hautsubstanz verloren gehen, welche auf unsere Berechnungen ohne grösseren Einfluss bleiben. Aber man kann nicht ganz leugnen, dass solche Verluste wirklich stattfinden können; es wurde aber festgestellt, dass solche Verluste eher bei der lang andauernden Gerbung des Sohlleders als bei der schnelleren Gerbung des Oberleders stattfinden.

Bei Pferdehäuten und Kalbsfellen betrug der Verlust an Hautsubstanz bloss 0·35%. Wir begehen also keinen grossen Fehler, wenn wir auf diesen Verlust keine Rücksicht nehmen.

Bei Sohlledern macht dagegen dieser Verlust 3—4% der ursprünglichen Hautsubstanz aus; es ist daher nöthig bei Berechnung des Rendements diesen Verlust zu berücksichtigen und zwar derart, dass wir die berechnete Grösse des Leders selbst oder die in der Blösse enthaltene Hautsubstanz um 3·5% vermindern. Betrug z. B. die Menge der Hautsubstanz in der Blösse 29%, so führen wir unsere Berechnungen bloss mit 28% aus, da  $29 - [(29 \times 3\cdot5) : 100]$  fast 28 gleichkommt.

Erwägen wir aber, dass diese unsere Berechnungen nur für Mittelzahlen Giltigkeit haben können, so ist auch diese Korrektur nicht unbedingt nöthig, denn es kann sich nur um annähernde Zahlen handeln. Viel wichtiger ist es, dass der Gerber seine Berechnungen stets gleichmässig und auf Grund derjenigen Zahlen ausführt, welche er in seiner eigenen Werkstätte gewonnen hatte. Der Praktiker kann ja nicht fordern, dass er aus einer chemischen Analyse ein mathematisch genaues Resultat erhält, er wird sich sicherlich mit einem annähernden Ergebnisse völlig zufrieden stellen. Wenn wir aber auf Grund zahlreicher Analysen durch unsere Berechnungen zeigen können, wovon die mannigfaltigen Schwankungen in dem Fabrikationsertragniss abhängen und was gethan werden muss, um das Maximum des Fabrikationsertrages zu erreichen, so müssen unsere Berechnungen einen grossen Nutzen erweisen, denn sie bringen Klarheit in unsere Vorstellungen und lehren uns die Wege erkennen, auf welchen das vorgesteckte Ziel erreichbar ist.

## 2. Der Durchgerbungsgrad und die Durchgerbungszahl.

Das fertige, ungefettete Leder enthält, wie wir bereits klargelegt haben, einen bedeutenden Wassergehalt, dagegen nur geringe Mengen von Extraktstoffen, Fett und Asche. Wenn wir uns alle diese Stoffe dem Leder entnommen vorstellen, so bleibt bloss die Ledersubstanz zurück, in welcher wir durch Bestimmung des Stickstoffs die Menge der Hautsubstanz und des gebundenen Gerbstoffes leicht berechnen können. Wenn wir nun den Gehalt an Gerbstoff in den verschiedenen Ledersorten vergleichen, so erklären wir uns leicht die schwankenden Rendements, welche bei den verschiedenen Ledersorten erreicht werden.

In Deutschland werden z. B. die Sohlleder besonders in zweierlei Weise hergestellt, nämlich als „rheinisches Sohlleder“, welches man nach dem alten Verfahren bloss mit reiner Eichenlohe herstellt, und dann als „norddeutsches Sohlleder“, welches mit Schwefelsäure geschwellt und mit starken Brühen gegerbt wird und demnach ein bedeutend grösseres Rendement ergiebt. Die Analysen einer grösseren Anzahl von diesen Sohl-

ledern ergab, auf den normalen Wassergehalt von 18·00% umgerechnet die nachfolgenden Mittelzahlen:

	Norddeutsche	rheinische
	Sohlleder	
Reine Hautsubstanz . . . . .	71·81 %	75·85 %
durch Wasser ) Gerbstoff . . . . .	5·05 „	2·35 „
extrahirbar ) organische Nichtgerbstoffe . . . . .	3·85 „	2·00 „
die von der Hautsubstanz gebundene Gerbstoffmenge	31·77 „	30·57 „
Gerbstoffmenge im Ganzen . . . . .	36·82 „	33·92 „
reine Hautsubstanz. . . . .	39·04 „	45·28 „
Der Zuckergehalt ist fast in beiden Ledersorten		
der gleiche, nämlich . . . . .	0·40 „	0·40 „
von Schwefelsäure ist in den norddeutschen Sohl-		
ledern bedeutend mehr als in den rheinischen		
enthalten, nämlich . . . . .	0·4–0·5 %	0·1–0·1 %
auch von Kalk ist in den norddeutschen Sohlledern		
etwas mehr enthalten, und zwar . . . . .	0·30 „	—

Aus diesen Analysenresultaten ist ersichtlich, dass die norddeutschen Sohlleder mehr Gerbstoff, aber weniger Hautsubstanz enthalten und daher stärker durchgegerbt sind als die bloss grubengaren rheinischen Sohlleder. Schon dadurch wird das grössere Rendement erklärt. Aber es tritt noch ein anderer Umstand hiezu: die in den stärkeren Extraktbrühen ausgegerbten norddeutschen Sohlleder enthalten bedeutend mehr auslaugbare Gerbstoffe und Nichtgerbstoffe, welche den Ertrag vergrössern helfen. Aus diesem Grunde ist auch die Gesamtmenge Gerbstoff bei den nach dem neuen Verfahren hergestellten Sohlledern eine grössere als bei den alten, grubengaren und langsam gegerbten Sohlledern.

Auch diese Resultate kann man leicht in Ziffern ausdrücken, die uns zeigen, welchen Schwankungen die Lederrendements infolge der verschiedenen Herstellungsverfahren unterworfen sind.

100 Theile trockener, wasserfreier Hautsubstanz geben bei dem rheinischen Sohlleder durchschnittlich 223 Th. fertiges Sohlleder, und weil 100 Th. Blösse etwa 28—31 Th. trockener Hautsubstanz enthalten, so ergeben 100 Th. Blösse etwa 62·4—69 Th. Leder; bei dem norddeutschen Sohlleder erzielt man aber 256 Th. fertiges Leder, also um 35 Th. mehr.

Wird eine geschwitzte Blösse verarbeitet, die 28% Hautsubstanz enthält, so bekommen wir aus 100 Th. dieser Blösse nach dem alten Verfahren bloss 62, nach dem norddeutschen Verfahren dagegen 72 Th. fertigen Leders. Vorausgesetzt, dass eine Rohhaut verarbeitet wird, die 78% Blösse liefert, so ergibt sich, dass 100 Th. dieser Rohhaut bei dem alten Verfahren 48 Th., bei der neuen Extraktgerbung aber 56 Th. fertigen Leders liefern.

Wir können selbstverständlich das Lederrendement auch für die übrigen Rohmaterialien berechnen. Wenn wir z. B. getrocknete Häute calculiren, welche durchschnittlich 200 % Blössengewicht liefern, so würde das Lederrendement bei dem rheinischen Sohlleder 124, bei dem norddeutschen dagegen 144 % ergeben. Das Minimum und Maximum schwanken dabei zwischen 116—156 %; diese Zahlen bezeichnen die äussersten Grenzen, wie sie in der Praxis vorkommen und wie sie auch theoretisch möglich sind: es kommen ja Sohlleder nicht selten vor, die 48 % Hautsubstanz enthalten. Dagegen wird das theoretisch mögliche Maximum dann erreicht, wenn das Leder gleiche Mengen Hautsubstanz und Gerbstoff enthält. Ein bis zu dieser Grenze gegerbtes Sohlleder enthält 35·9 % Hautsubstanz und ebensoviel Gerbstoff, so dass man aus 100 Th. Blösse 78 Th. und aus 100 Th. Rohhaut 61 Th. Sohlleder erzielen könnte.

Dieses Maximum wird jedoch in der Praxis nur ausnahmsweise erreicht, aber dass es thatsächlich erreichbar ist, zeigen uns die Analysenergebnisse einiger Sohlleder; ja dieses theoretische Maximum wird manchmal in der Praxis sogar überschritten, obwohl nur auf Kosten der Qualität des Fabrikats selbst.

Es ist aus dem Vorhergehenden wohl ersichtlich, dass sich das Lederrendement zwischen 58—78 % der Blösse und 45—61 % der Rohhaut bewegen kann, und hat daher ein geschickter und erfahrener Gerber ein ziemlich weites Feld zu einer erfolgreichen Thätigkeit. Aber wir haben soeben erwähnt, dass auch dieses Maximum überschritten werden kann, wo dann aber der Gerbstoff von der Hautsubstanz nicht festgebunden, sondern bloss mechanisch in den Zwischenzellenräumen abgelagert wird.

Vorausgesetzt, dass die in einem amerikanischen Journale veröffentlichten Zahlen richtig sind, kommen wir zu nachfolgenden überraschenden Resultaten:

Ein Muster amerikanischen Sohlleders soll enthalten haben:

	Die ursprüngliche Analyse:	Auf den normalen Wassergehalt umgerechnet
Wasser . . . . .	14·42 %	18·00 %
Asche . . . . .	0·35 „	0·33 „
Stickstoff . . . . .	7·02 „	6·65 „
die daraus berechnete Hautsubstanz	39·35 „	37·70 „
Gerbstoff . . . . .	45·88 „	43·97 „

Manchem wird vielleicht dieser Gerbstoffgehalt enorm gross erscheinen, aber die amerikanischen Sohlleder sind thatsächlich mit solchen Gerbstoffmengen beschwert, ja das Hemlock-Sohlleder soll noch bedeutend mehr Gerbstoff enthalten, so soll in zwei Fällen 38·83 % Hautsubstanz und 52·06 % Gerbstoff, ja sogar 29·88 % Hautsubstanz und 49·63 % Gerbstoff vorgefunden worden sein. Sind diese Zahlenangaben richtig, so wird uns manches erklärt, was wir uns von der amerikanischen Konkurrenz bisher nicht deuten konnten.

Nach dieser Abschweifung wollen wir zu unseren Betrachtungen zurückkehren. Wir wissen bereits, dass man aus dem Stickstoffgehalte der trockenen, aschefreien Ledersubstanz die Menge der in ihr enthaltenen

Hautsubstanz leicht zu berechnen im Stande ist und zwar kann dies nach der Formel  $H_s \times N_{Bl} = L_s \times N_{L_s}$  geschehen, worin

$H_s$  die trockene, aschefreie Hautsubstanz,

$L_s$  die trockene, aschefreie Ledersubstanz,

$N_{L_s}$  den Stickstoffgehalt der trockenen, aschefreien Ledersubstanz,

$N_{Bl}$  den Stickstoffgehalt der trockenen, aschefreien Blösse bedeutet;

nach dieser Gleichung kann stets eine unbekannte Grösse berechnet werden, wobei  $N_{Bl}$  eine uns bereits bekannte Konstante ist. Die Differenz zwischen der Haut- und Ledersubstanz giebt uns die Menge des gebundenen Gerbstoffes an. So kann man nach der gebundenen Gerbstoffmenge, beziehungsweise aus der Ledersubstanz auch den Grad der Durchgerbung des betreffenden Leders beurtheilen. Unter dem Durchgerbungsgrade verstehen wir das Verhältniss des in demselben fest mit der Hautsubstanz verbundenen Gerbstoffes zu dem Gehalt an reiner Hautsubstanz<sup>1)</sup>. Als vollkommene Durchgerbung ist eine solche anzusehen, bei welcher das Leder gleiche Mengen Gerbstoff und Hautsubstanz enthält. Um nun den Grad der Durchgerbung noch deutlicher zum Ausdruck zu bringen, hat A. BARTEL noch die sog. Durchgerbungszahl eingeführt, sie ist das Hundertfache des Quotienten zwischen der Menge des Gerbstoffes und der Hautsubstanz im Leder.

Wird die Durchgerbungszahl mit  $D_z$ , die Menge des gebundenen Gerbstoffes mit  $G$  bezeichnet, so resultirt die Formel:

$$D_z = \frac{G}{H_s} \times 100 = \left[ \frac{L_s - H_s}{H_s} \right] 100 = \left[ \frac{L_s}{H_s} - 1 \right] 100 = \left[ \frac{N_{Bl}}{N_{L_s}} - 1 \right] 100$$

Aber in vielen Fällen, namentlich bei stärkeren Sohlledern, ist dieser Durchgerbungsgrad nicht gleichbedeutend mit der mehr oder weniger guten Durchgerbung des Leders selbst. Es kann nämlich ein Leder einen bedeutenden Durchgerbungsgrad aufweisen, aber dabei dennoch schlecht sein, indem es recht ungleichmässig durchgerbt ist: es werden nämlich die Aussenschichten des Leders mit dem Gerbstoffe stark imprägnirt, während die Innenschichten nur wenig Gerbstoff erhalten und oft speckige Zonen aufweisen. Die Qualität der Durchgerbung kann zwar in dieser Hinsicht nicht durch die Stickstoffbestimmung nachgewiesen werden, man kann sie aber durch Aufquellen in Essigsäure leicht konstatiren. Wird auf diese Weise eine gleichmässige Durchgerbung nachgewiesen, so kann auch die Durchgerbungszahl die Güte der Durchgerbung bestätigen.

Die Durchgerbungszahl überschreitet bei unseren gewöhnlichen Ledern nur selten die Zahl 100; eine solche hat A. BARTEL bei einem Leder beobachtet, welches nachweislich 30 Jahre lang als Grubendecke gedient hatte, so dass vielleicht die Hautsubstanz theilweise verloren gegangen ist. Als

1) A. BARTEL in DINGLER'S „Polyt. Journal“ 1897, 305, 138.

niedrigste Durchgerbungszahl wurde 30 vorgefunden, von da schwankt sie bis zum Maximum und beträgt im Mittel 66·7, so dass die fest gebundenen Gerbstoffe etwa  $\frac{2}{3}$  des Gewichtes der reinen Hautsubstanz erreichen.

Im ganzen zeigen die Unterleder eine bessere Durchgerbung ( $D_z = 70$ ) als die Oberleder ( $D_z = 58$ ), während die Blank-, Zeug- und Geschirrlleder die Mitte einnehmen. Dementsprechend sind auch die Grenzzahlen bei den Unterledern etwas grösser ( $D_z = 40—99·6$ ) als bei den Oberledern ( $D_z = 30—94$ ). Dabei weisen die norddeutschen Sohlleder die beste Durchgerbung auf (mittlere  $D_z = 83$ ), was mit der Gerbung in starken Extraktbrühen erklärt wird; ihnen schliessen sich die mit Kombinationsverfahren hergestellten Sohlleder und die österreichischen Terzen und Pfundleder an, während die rein grubengaren Sohlleder, trotz der bedeutend längeren Gerbdauer einen geringeren Durchgerbungsgrad aufweisen ( $D_z = 78·5$ ). Auch bei den Vache- und Riemenledern treten ähnliche Unterschiede auf, aber nicht so deutlich wie beim Sohlleder.

Die Oberleder sind im ganzen weniger durchgegerbt, was wohl davon herrührt, dass man in Hinsicht auf die Weichheit und Milde des Leders eine Ueberladung desselben mit Gerbstoff zu vermeiden sucht, aber vielleicht auch darin seinen Grund hat, dass die am stärksten durchgegerbten Aussenschichten in den Blanchirspänen und den dünnen Randabschnitten weggehen. Einen Beweis hierfür hat A. BARTEL durch einige direkte Versuche erbracht: so hat die Durchgerbungszahl beim unzugerechtigten Oberleder 72·4, beim zugerechtigten bloss 69·2, in den Abfällen dagegen 92·2  $\frac{0}{10}$  betragen.

Die Rossleder weisen eine ziemlich hohe Durchgerbungszahl aus, welche auch nicht soviel herabsinkt wie bei dem Rindsleder, was wohl in der Ausgerbung mit den ziemlich starken Gerbebrühen begründet sein mag.

### 3. Die Rendementszahl und deren Bedeutung.

Viel wichtiger als die Durchgerbungszahl ist für den Praktiker die Rendementzahl  $R_z$ , welche nach der Gleichung

$$R_z = \frac{100}{H_s} = \frac{N_{Bl}}{L_s \times N_{Ls}}$$

leicht berechnet werden kann, wobei es nur nöthig ist, den Gehalt der betreffenden Blösse an trockener, reiner Hautsubstanz zu kennen. Dieser Gehalt mit der Rendementzahl multiplicirt, giebt das Rendement, bezogen auf reine, gerbfertige Blösse an. Weil uns weiter die Verhältnisse zwischen den verschiedenen Rohhäuten und den daraus hergestellten Gewichtsmengen Blösse bekannt sind, so kann leicht auch das Blössenrendement berechnet werden. Es ist uns aber auch die Menge der Hautsubstanz in reinen Blössen bekannt und wir können also auch das Lederrendement leicht

berechnen. Jedoch müssen wir stets beachten, dass es sich bloss um Mittelzahlen handeln kann, welche erst den verschiedenen speciellen Fällen angepasst werden müssen.

Auf Grund der uns von früher her bereits bekannten Normalzahlen und seiner Analysenergebnisse, hat A. BARTEL die nachfolgende Zahlentabelle zusammengestellt:

Bezeichnung der lohgaren Ledersorten:	Gefundene Rendementszahlen:	Berechnete Rendements, bezogen auf gerbfertige Blösse: (Weissgewicht)
<i>Ungefettete Ledersorten:</i>		
<i>Geschwitzte Sohlleder:</i>		
Reine Eichengrubengerbung nach altem System . . . . .	2·23	62·4
Norddeutsche Sohlleder . . . . .	2·56	71·7
Verschiedene . . . . .	2·59	64·1
<i>Gekälkte Sohlleder:</i>		
Oesterreichische Terzen und Pfundleder . . . . .	2·45	61·3
Verschiedene . . . . .	2·25	56·3
<i>Vache- und Riemenleder:</i>		
Alte Grubengerbung . . . . .	2·29	57·3
Kombinierte Gerbung . . . . .	2·42	60·5
Verschiedene . . . . .	2·36	59·0
Blank-, Zeug- und Geschirrleder . . . . .	2·27	56·8
<i>Oberleder:</i>		
Rindsleder . . . . .	2·18	48·0
Kipsleder . . . . .	2·14	47·1
Rossleder . . . . .	2·24	49·3
Fahleder . . . . .	1·96	43·1
Juftenleder . . . . .	1·83	40·3
Kalbleder . . . . .	2·16	41·0
Riemenleder . . . . .	2·55	63·8
Blank-, Zeug- und Geschirrleder . . . . .	2·97	74·3
<i>Gefettete Ledersorten:</i>		
<i>Oberleder:</i>		
Rindsleder . . . . .	2·82	62·0
Kipsleder . . . . .	2·69	59·2
Rossleder . . . . .	3·05	67·1
Fahleder . . . . .	2·41	53·0
Juftenleder . . . . .	1·92	42·2
Kalbleder . . . . .	2·66	50·5

Aber auch innerhalb dieser Kategorien kommen bedeutende Schwankungen vor, denn die nach den neueren Verfahren in starken Brühen oder unter sehr reichlicher Zugabe von Gerbstoff ausgegerbten Ledersorten weisen stets ein höheres Rendement auf; aber dieser Umstand ist nicht durch das höhere spezifische Gewicht der Gerbstoffe, sondern durch die Einlagerung des Gerbstoffes in den Zwischenzellenräumen bedingt.

Beim Unterleder kann im Mittel das Rendement zu etwa 61<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Blössengewichtes angenommen werden, wobei man als Grenzwerte 50 und 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> annehmen kann; für Blank-, Zeug- und Geschirrleder stellt sich das Rendement im Mittel auf 57<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (Grenzwerte 51 und 63<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), bei den Oberledern auf 45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (36·5 und 57<sup>0</sup>/<sub>0</sub>); für die stärkeren Leder ergibt sich ein etwas höheres, mittleres Rendement bis zu 49<sup>0</sup>/<sub>0</sub> als für die schwächeren, was vielleicht in der mehr zarten Struktur derselben und demnach auch in dem grösseren Wassergehalte seine Erklärung finden dürfte; dies wird auch dadurch bestätigt, dass das niedrigste Rendement bei den äussert losen Schaffellen gefunden wurde. Ausserdem geht bei der Zurichtung der am meisten gerbstoffhaltige Antheil in dem Abfall und in den Blanchirspänen verloren.

Bei gefetteten Ledern schwankt das erzielte Rendement noch viel mehr, indem hier auch die Fettung einen wichtigen Faktor abgibt. Man kann hier leicht durch starke Einfettung das Leder übermässig beschweren und so auch die Maximalgrenze der für unbeschwertes Leder gefundenen Werte weit übersteigen.

Aber es sei nochmals hervorgehoben, dass die angeführten Zahlen sich nur auf Blössen von mittlerer Qualität beziehen; in der Praxis kommen wohl noch mehr abweichende Zahlen vor, für welche der Gerber manchmal keine Erklärung findet, was besonders dann der Fall sein wird, wenn er seine Lederrendement-Berechnungen nicht auf Grund des Blössengewichtes, sondern der eingearbeiteten Rohhaut ausführt.

Im grossen Ganzen stimmen die in der Praxis erzielten Resultate mit unseren theoretischen Berechnungen gut überein. Einen Beweis hierfür haben wir schon früher (S. 365) bei den W. EITNER'schen Berechnungen von österreichischen Sohlledern erbracht. Es wurden nämlich bei einer grösseren Partie das Blössenrendement mit 81·5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (71·6—90·9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) und das Lederrendement mit 49·7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (45·6—56·3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) festgestellt, während aus unseren Berechnungen die Zahlen 78·8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (68·5—87·5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) und 47·8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (42·9—57·2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) resultiren, welche mit jenen ganz gut übereinstimmen.

Bei gefetteten Ledern stimmen diese Resultate nicht so genau überein, aber auch hier kommt manchmal eine sehr auffällige Uebereinstimmung vor. So wurde z. B. bei einer Versuchsreihe bei den Kipsen ein Blössenrendement von 53<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und ein Lederrendement von 117<sup>0</sup>/<sub>0</sub> vorgefunden, während aus unseren Berechnungen 57 und 124<sup>0</sup>/<sub>0</sub> resultiren. Man kann



also trotz der Ungenauigkeit ziemlich verlässliche Schlussfolgerungen auf Grund der vorher angeführten Zahlen erreichen.

Jedenfalls müssen wir zugeben, dass man einerseits das Blössengewicht, andererseits die Menge des verbrauchten Gerbstoffes als Grundlage der sämtlichen Ledererzeugung annehmen muss. Sobald wir nämlich konstatirt haben, wie viel Gerbstoff bei unserer Herstellungsweise von 100 Th. Blösse gebunden ist, so werden wir auch leicht die Menge des zu verwendenden Gerbmateriens berechnen können, welche für unser Rohmaterial, resp. für das vorhandene Blössengewicht nöthig ist. Wenn wir nun auch das Blössengewicht in Calculation ziehen, so werden wir auch die äussersten Grenzen unseres Lederrendements berechnen können.

#### 4. Ausnützung der Gerbmaterien bei der Lohgerberei.

Es ist sehr wichtig für den Lohgerber zu wissen, in welchem Maasse seine Gerbmaterien ausgenützt werden. In 100 Th. rheinischem Sohlleder haben wir als Durchschnitt 34 % Gerbstoff konstatirt; nun berechnet man dort auf 100 Th. Sohlleder 500—555 Th. Eichenlohe. Angenommen, dass diese im Mittel 10 % Gerbstoff enthält, so ist auf 100 kg Leder mit 34 kg Gerbstoff zum Ausgerben 50—55 % Gerbstoff in der Eichenlohe nöthig und es gehen mehr als 16—21 kg Gerbstoff verloren, so dass davon nur 62—68 % ausgenützt wird. Aber nicht gerade selten wird von der Eichenlohe 600 kg für 100 Th. Sohlleder gerechnet, häufig enthält sie auch 12 % Gerbstoff und nicht gerade selten noch mehr; in diesem Falle geht dann fast die Hälfte des Gerbstoffes verloren!

Bei der alten Grubengerbung wird überhaupt die Lohe nur ungenügend ausgenützt. Der Grund davon ist jetzt noch nicht völlig aufgeklärt, aber sicherlich geht sehr viel Gerbstoff in der nicht genügend ausgenützten Lohe verloren und noch mehr davon wird in den Gerbebrühen zersetzt. Je länger also die Gerbung andauert und mit je mehr sauren Brühen gearbeitet wird, desto mehr Gerbstoff muss verloren gehen. Bei den neueren Gerbverfahren, wo die Gerbedauer bedeutend abgekürzt ist, wo mit ziemlich starken Gerbebrühen gearbeitet wird und die Gerbmaterien mit warmem Wasser ausgelaugt werden, sind die Verluste durch Zersetzung des Gerbstoffes bedeutend geringer.

Bezüglich der Zersetzung gerbender Stoffe während der Gerbung gehen die Meinungen der Fachleute noch weit auseinander, und leider sind bisher nur spärliche wissenschaftliche Arbeiten in dieser Hinsicht ausgeführt worden. Es steht jedenfalls fest, dass nicht sämtliche gerbende Stoffe, welche man den Häuten in den Gerbmaterien darbietet, auch von ihnen thatsächlich aufgenommen werden, wenn wir uns überhaupt auf unsere bisherigen Gerbstoffbestimmungs-Methoden verlassen dürfen. Ein grosser Theil davon geht in dem nicht völlig ausgelaugten Gerbmaterial, ein

anderer in den erschöpften und abgetropften Brühen weg. Es scheint aber noch ein weiterer Verlust zu bestehen, welcher von gewiegten Fachleuten, z. B. von CHARLES PARKER mit 20 % der gesammten gerbenden Stoffe angegeben wird.

VALD. BÖGH hat zur Feststellung der Grösse dieses Verlustes eine Reihe von werthvollen Untersuchungen ausgeführt<sup>1)</sup>; er ist zu dem Resultate gekommen, dass während der Gerbung ein bedeutender Antheil von gerbenden Stoffen zerstört wird, und schätzt diesen Verlust auf 19 % ab. „Ob dieser Verlust von beiläufig 20 % der gerbenden Stoffe“, führt BÖGH aus, „der natürlich mit der Dauer des Gerbprocesses und mit der grösseren oder kleineren Mitbenützung leicht zerstörbarer Gerbstoffe, wie der der Valonea (man vergleiche hiermit die von JOHN YOUL bei der Pariser Konferenz 1900 vorgelegte Arbeit) etwas variiren kann, in irgend einer Weise vermieden werden könnte, bleibt eine Frage der Zukunft. Die Verwendung von gewöhnlichen antiseptischen Stoffen zu diesem Zwecke muss wohl gewisse Bedenken hervorrufen, weil die gewöhnlich als sehr nützlich angesehene Säuregärung dadurch jedenfalls auch ganz hintangehalten würde. Bis aber diese Frage befriedigend gelöst ist, würden die Gerbereien gewiss klug thun, einem Verluste von beiläufig 20 % des verwendeten Gerbstoffes bei ihren Rentabilitätsberechnungen immer Rechnung zu tragen“.

Ganz entgegengesetzter Meinung ist ALOIS WÜNSCH<sup>2)</sup>. Auf Grund seiner Analysenresultate meint er nachgewiesen zu haben, dass sämtliche gerbende Stoffe, welche von den Häuten nicht aufgenommen sind, entweder in der zurückgebliebenen Brühe gelöst oder in der restirenden Lohe ungelöst verbleiben. Er meint diesbezüglich: „Manche Gerbeleiter sind bemüht, ein ungünstiges Verhältniss zwischen Gerbmaterialverbrauch und Ledergewicht auf Zersetzungen zu schieben, die der Gerbstoff erleiden soll, doch ist es offenbar, dass sich Gerbstoffe nur in Nichtgerbstoffe umsetzen könnten, was man an dem Anwachsen der letzteren erkennen müsste; ich habe bis jetzt noch keine irgendwie bedeutende Gerbstoffzersetzung konstatiren können und bin der Ansicht, dass eine solche nur bei der Fäulniss, nicht aber bei gesundem Gerbgang eintritt.“

Infolgedessen meint WÜNSCH, dass man dort, wo man zum Farben-gange bloss Brühen ohne Lohezuschütten verwendet, einfach die Differenz bei Gerbstoff und Nichtgerbstoffen, zwischen zwei aufeinanderfolgenden Analysen als von den Blössen absorbirt ansehen kann; dabei könnte man seiner Meinung nach die kleinen Verluste, welche durch Gärung, Verspritzen, Unlöslichwerden etc. einigemal bestimmen, um hierfür mittlere Korrekturkoeffizienten zu gewinnen. Die Gerbstoffaufnahme seitens der

1) „Wissenschaftlich-technische Beilage des Ledermarkt“ II. 1901.

2) Ebendort, II. 1901, 47.

Häute sei im Farbengange so bestimmt wie die Säureaufnahme bei der Schwellung, und man sei daher im Stande, sie vielleicht in der Weise zu berechnen, dass man bei typischen Partien jede Brühe der Reihe nach vor dem Einbringen der Häute und nach dem Herausnehmen derselben unter Berücksichtigung aller wichtigen Veränderungen (Zubessern, Nachfüllen u. dg.) regelrecht analysirt. Wird jedoch auch Lohe zu den Farben in bestimmten Intervallen zugeschüttet, so dass sich stehende Farben und keine Abfallbrühen ergeben, so kann man die Gerbstoffaufnahme durch die Häute aus der bekannten zugesetzten Gerbmaterienmenge durch Abziehen des jeweilig in der Ausfischlohe ermittelten Gerbstoff- und Nichtgerbstoffgehaltes bestimmen. Solche Brühen sollen dann ein nahezu konstantes Maximum von Nichtgerbstoffen mit einem ähnlich konstanten Gerbstoffminimum aufweisen, so dass bei bekanntem Gerbmateriale die Analyse der Ausfischlohe völlig genügen soll, nur muss man die Brühe, welche zum Nachfüllen der Farbgeschirre verwendet wird, in Rechnung stellen.

Wie ersichtlich, sind die Ansichten der angeführten Fachleute in dieser so wichtigen Frage völlig entgegengesetzt und ist daher baldige Aufklärung dringend nöthig.

Bei dieser Gelegenheit sei noch angeführt, dass AL. WÜNSCH bei der Gerbung auch den Nichtgerbstoffen eine grosse Rolle zuschreibt. Zunächst sollen die in den Gerbmaterien enthaltenen Salze denjenigen Antheil von Schwefelsäure, welcher von den damit geschwellten Blössen in die Gerbebrühen mitgebracht wird, unter Freimachung ihrer betreffenden Säuren neutralisiren. Weiter werden, wie schon früher bemerkt, von den Blössen auch Nichtgerbstoffe aufgenommen, wenn sie in beträchtlichem Ueberschusse in den Brühen vorhanden sind, obwohl sie in den späteren Gerbstadien wieder abgestossen werden sollen.

Die Menge des Gerbstoffes wird nach dem Blössengewichte bemessen, indem für 100 Th. Blösse sowohl bei Unter- als auch bei Oberledern etwa 350—480 Th. Eichenlohe gerechnet werden. Dabei sind aber zur Durchgerbung verschiedener Blössensorten auch verschieden grosse Mengen von Gerbelohe nöthig und es resultiren auch ungleiche Mengen fertig gerbten Leders. Zum Durchgerben von 100 Th. Vachelederblössen ist z. B. bedeutend mehr Lohe nöthig, als zur Durchgerbung von 100 Th. Kalbsblösse, und aus dieser bekommt man bedeutend weniger Leder als aus jener.

Der Grund hiervon ist leicht zu finden. Die Thatsache, dass die verschiedenen Blössensorten auch verschiedene Gerbstoffmengen aufnehmen, ist jedem Gerber völlig klar; man war jedoch früher der Meinung, dass die Sohlleder viel mehr Gerbstoff enthalten als die Vacheleder, diese wieder bedeutend mehr als die Zeugleder, während die Oberleder die geringsten Gerbstoffmengen enthalten sollten. Dadurch meinte man zugleich die verschiedenen Eigenschaften dieser Leder erklären zu können: die grössere

Starrheit und Festigkeit der Unterleder schrieb man allgemein dem grösseren Gehalte an Gerbstoff zu, während die Weichheit der Oberleder mit dem geringeren Gehalte desselben in Verbindung gebracht wurde.

Aber die neueren Lederanalysen beweisen, dass diese Anschauung völlig falsch ist. Wir wissen ja, dass die verschiedenen Blössensorten verschiedene Mengen Wasser und Hautsubstanz enthalten: die dicken und starken Hautblößen enthalten viel mehr Wasser als die schwächeren, während der Wassergehalt in umgekehrtem Verhältniss steht. Und gerade darin ist auch der verschiedene Bedarf an Gerbstoff begründet. Sämmtliche Ledersorten enthalten ja fast gleiche Gerbstoffmengen; wenn bei den Oberledern wirklich eine geringere Gerbstoffmenge als bei den Unterledern vorgefunden wird, so ist der Grund hiervon darin zu suchen, dass wir in der Regel bereits zugerichtete Oberleder prüfen, wo schon ziemlich bedeutende Gerbstoffmengen dem Leder entzogen wurden.

Ein bedeutender Unterschied zwischen den Unter- und Oberledern kann in dieser Hinsicht nicht konstatiert werden und wir sind im Stande, auf Grund der bisherigen Lederanalysen etwa nachfolgende mittlere Zusammensetzung des ungefetteten lohlgaren Leders<sup>1)</sup> anzunehmen:

Wasser . . . . .	18 0/0	
Mineralstoffe und natürliches Fett . . . . .	1 „	
Durch Wasser extrahirbar { Gerbstoff . . . . .	4 „	} 7 0/0
{ organische Nichtgerbstoffe . . . . .	3 „	
Reine Leder- substanz { Hautsubstanz . . . . .	44 „	} 75 0/0
{ Gebundener Gerbstoff . . . . .	31 „	

Alle Ledersorten sind ziemlich gleich ausgegerbt, aber der Wassergehalt der verschiedenen Blössensorten ist sehr schwankend. Das Lederrendement hängt also in erster Reihe von der Menge der Hautsubstanz ab. Bei gleicher Durchgerbung giebt dieselbe Menge Hautsubstanz bei sämmtlichen Ledersorten fast die gleiche Menge Leder, aber da die Blößen verschiedene Menge Hautsubstanz enthalten, so benöthigen sie auch zu ihrer Durchgerbung verschiedene Gerbstoffmengen, und aus diesem Grunde erzielt man auch aus demselben Blössengewichte verschieden grosse Lederrendements. Wir können also sagen: je trockener die Blösse, desto mehr Gerbstoff bedarf sie zum Ausgerben und desto mehr Leder liefert dieselbe.

Nach der von uns vorläufig angenommenen durchschnittlichen Zusammensetzung des lohlgaren Leders liefert 1 Th. Hautsubstanz etwa 2.27 Th. lufttrockenes, lohlgares Leder und zwar mit 18 0/0 Wasser. Ist das Leder sehr schlecht durchgerbergt, so kann die Menge der Hautsubstanz in demselben bis zu 51 0/0 steigen und 1 Th. Hautsubstanz der Blösse

1) Siehe auch Seite 67.

giebt uns dann 1·96 Th. fertiges Leder; bei der maximalen Durchgerbung dagegen sinkt die Menge der Hautsubstanz im Leder bis auf 37·5 0/0, und 1 Th. derselben wird dann 2·67 Th. Ledersubstanz liefern.

Wenn wir nun diese Angaben auf die Menge der Hautsubstanz in den verschiedenen Blössen umrechnen, so erhalten wir die nachfolgenden Lederrendements, wie wir dieselben von 100 Th. Blössen unter verschiedenen Umständen erhalten können:

	100 Theile Blösse enthalten		100 Theile Blösse liefern bei		
	Wasser	Hautsubstanz	mittlerer	schlechter	maximaler
			Durchgerbung		
Sohlleder . .	71 0/0	29 0/0	64	55	75
Vache- und Riemenleder	75 „	25 „	57	49	67
Fahlleder, Kipse, Rossleder .	78 „	22 „	48	43	59
Kalbleder . .	81 „	19 „	41	35	48

Diese Zahlen stimmen mit denjenigen bereits früher angeführten von A. BARTEL ganz gut überein.

Dabei ist bei dem Sohlleder in der Blösse statt 29 0/0 bloss 28 0/0 Hautsubstanz gerechnet, um den Verlust an Hautsubstanz bei der langen Gerbedauer zu berücksichtigen; bei Kalbleder ist wieder aus dem Grunde, dass ein Theil Hautsubstanz mit den Falz- und Ausstossspänen weggeht, nur 18 0/0 Hautsubstanz statt 19 0/0 gerechnet.

### 5. Faktoren, welche auf das Lederrendement einwirken.

Die soeben angeführten Resultate sind die Früchte langjähriger Arbeiten der Freiburger und Tharandter Fachleute. Wir wollen uns nun den Betrachtungen W. EITNER's zuwenden, welcher bei seiner langjährigen Praxis und zahlreichen Versuchen zu vielen, uns hier interessirenden Momenten gekommen ist<sup>1)</sup>.

Bei uns in Oesterreich werden nämlich beim Sohlleder sehr verschiedene Rendements erzielt und nach der Meinung erfahrener Praktiker hängt dies (von der Qualität der Rohwaare abgesehen) theilweise von der Gerbmethode theilweise von der Qualität und der Menge des dargebotenen Gerbstoffes ab. Aber es kommt auch vor, dass in verschiedenen Gerbereien, trotzdem ganz gleiche Rohwaare verarbeitet und wenigstens scheinbar genau nach denselben Verfahren gearbeitet wird, verschiedene Lederrendements erzielt werden, wofür noch vergeblich nach einer Erklärung gesucht wird. Es scheint daher, dass bei den alten Gerbeverfahren noch verschiedene Faktoren mit thätig sind, deren Thätigkeit bisher unaufgeklärt geblieben ist; aus diesem Grunde konnten wir auch bisher nicht erforschen, ob es möglich wäre,

<sup>1)</sup> „Der Gerber“ 1895, 503, 181.

diese Faktoren mit unserem Ziele, einem möglichst grossen Lederrendement nämlich, in Einklang zu bringen.

Es bleibt ja bei der Erzeugung von Unterleder als das wichtigste Ziel, ein vorzüglich grosses Lederrendement zu erhalten, nicht nur weil es zum grössten Theile direkt den Ertrag unserer Arbeit ausdrückt, sondern auch deshalb, weil ein grosses Gewichtsergebniss, wenn es bei normaler Gerbung erzielt wurde, regelmässig auch als Merkmal eines guten Fabrikates und einer rationellen Arbeitsmethode gelten kann.

Die bisher bestehende Unsicherheit des Lederrendements wurde jetzt, wo man die Gerbstoffextrakte zur Gerbung verwendet, theilweise behoben. Dieser Umstand zeigt uns den Weg, auf welchem grössere Lederrendements zu erzielen sind. Die Hautmasse erscheint ja wie das Gerüst, an welches sich die Gerbstoffe anlagern; je grösser dieses Gerüst ist, desto mehr Gerbstoff kann auch die Haut aufnehmen, wenn er in genügender Menge dargeboten wird. Es ist daher unbedingt nöthig, die Hautmasse so viel wie nur möglich zu schonen, und zwar auch in ihren feinsten Bestandtheilen, also in den Hautfasern, und dabei noch die Oberfläche derselben zu vergrössern suchen, um auch deren Aufnahmefähigkeit für den Gerbstoff zu erhöhen.

Die Erhaltung der Hautmasse spielt also auch bei dem Unterleder eine gewichtige Rolle und man muss darauf schon bei den Wasser- und Enthaarungsarbeiten bedacht sein. Aber auch in den Gerbebrühen selbst kann die Hautmasse verloren gehen, denn auch bei normaler Arbeit treten einige Verluste ein. Die Einwirkung der Lohbrühe auf die Hautmasse ist besonders von verschiedenen Fermenten und deren Ausscheidungsprodukten abhängig. In der Praxis erkennen wir diese verschiedene Einwirkung nach den äusseren Erscheinungen, so z. B. dass die Haut nur wenig oder umgekehrt zu stark, bis zum Glasigwerden, anschwillt. Je mehr Gerbstoff die Brühen enthalten und je rascher wir dieselben wechseln, desto weniger Hautsubstanz kann verloren gehen; in alten Gerbbrühen dagegen, die schon lange stehen und entweder wenig oder ein nur ziemlich schwaches Versatzmaterial (wie Fichten- und Eichenlohe) erhalten haben, können die Häute ziemlich grosse Verluste an Hautsubstanz erleiden.

Die böhmischen Terzen, welche nach dem alten, sehr unzuweckmässigen Verfahren hergestellt werden, verlieren sicherlich viel Hautsubstanz, denn die Farben enthalten hier nur wenig Gerbstoff, dagegen recht viel Gährungsfermente und deren Produkte. Dieser verfehltte Farbengang ist der Hauptfehler dieser Terzenfabrikation, was schon von vielen Gerbern bereits erkannt und auch abgeschafft wurde. Dieser Farbengang ist auch Schuld daran, dass man so viel und ziemlich theueren Gerbstoff benöthigt, um ein nur angemessenes Rendement zu erzielen, er ist die Ursache, dass die Terzen keine natürliche Festigkeit besitzen, so dass man sie durch über-

mässige Hitze festbacken muss, wodurch sie wieder sehr spröde werden. Und gerade dieser Umstand ist Grund davon, warum die Terzen vom Export ausgeschlossen sind und nur einen begrenzten Konsum finden.

Viel günstiger äussert sich die Gerbung bei der Extraktgerberei, wo mit ansteigend kräftigeren und schon von Anfang an mit bedeutend stärkeren Gerbebrühen gegerbt wird. Hier sind die Verluste an Hautsubstanz stark vermindert, wenn auch noch nicht ganz ausgeschlossen. Die günstigen Rendements, welche hier erzielt werden, sind nicht nur die direkte Folge von Anwendung der Gerbextrakte als solcher selbst, sondern auch der bedeutend schnelleren Gerbung, wodurch den Verlusten an Hautsubstanz vorgebeugt wird. Bei der Terzengerbung verbraucht man viel mehr Gerbstoff und dennoch erzielt man bei der Extraktgerberei grössere Gewichte und bessere Leder.

Die moderne Fassgerbung liefert hierfür den besten Beweis, dass bei der langandauernden Grubengerbung Verluste an Hautsubstanz eintreten, welche dann ein geringeres Lederrendement verursachen. Jenes neue Verfahren, welches zuerst von den FRATELLI DURIO vollständig ausgearbeitet wurde, ist für die Massenfabrikation von grosser Bedeutung; eine andere Frage ist, ob diese Schnellgerbeverfahren auch dem Gerbergewerbe dienlich sind, in dieser Hinsicht ist wohl jeder von uns ganz im Klaren.

W. EITNER hat in verschiedenen Unterledern eine Reihe von Bestimmungen des spezifischen Gewichtes und des Auswaschverlustes ausführen lassen, um sich über die Rendementsverhältnisse zu orientiren. Er berechnet nämlich aus dem Volumgewichte (mit Hilfe einer bisher nicht publicirten Tabelle) unter Berücksichtigung einer Reihe von Faktoren, wie der Appretur (gehämmert, gewalzt, bloss gestossen, ohne mechanische Bearbeitung), der Hautpartie (Kernstück, Kopf, Schulter, Kratze, Flanke) und des Feuchtigkeitsgehaltes, das Gewichtsrendement, welches das vorliegende Leder ergeben hatte. Er geht nämlich von der Voraussetzung aus, dass die verschiedenen Blössen beim gleichen Wassergehalte dasselbe spezifische Gewicht besitzen, welches sich mit dem ansteigenden Durchgerbungsgrade vergrössert. Durch den Auswaschverlust wird kontrollirt, ob das Gewichtsresultat im richtigen Verhältnisse mit der Qualität des Leders steht, indem ein grösserer Gewichtsverlust auf eine einfache Ablagerung des Gerbstoffes im Leder, also auf eine Qualitätsverschlechterung hindeutet. Seine Resultate hat W. EITNER in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Ledersorte :	Das Volumgewicht		Auswasch- verlust im Mittel :
	Mittel aus mehreren Proben :	gefundenes Maximum :	
Dreisatzterzen, bloss gestossen . . . . .	0·978	1·068	13·67
Zweisatzterzen, „ . . . . .	0·934	1·012	12·15
Fichtenterzen, gewalzt „ . . . . .	0·800	0·845	7·13
Rheinische Zahmsohlleder, gehämmert .	0·964	1·013	6·31
Rheinische Wildsohlleder, gehämmert .	0·971	1·025	6·01
Rheinische Wildsohlleder, ungehämmert	0·900	0·942	5·87
Deutsches Brandsohlleder, gewalzt . . .	0·813	0·875	6·23
Deutsches Vacheleder, gewalzt . . . . .	0·834	0·895	6·23
Norddeutsches Sohlleder, gewalzt . . . .		0·960	6·30
Leder nach System von FR. DURIO aus Colmar, gewalzt . . . . .		1·1304	3·77
Dasselbe aus Oesterreich, fichtengar, gewalzt . . . . .		1·119	3·21
Dasselbe aus Schweden, quebrachogar, gewalzt . . . . .		1·145	3·52
Fassgerbung von W. EITNER ausgeführt, ohne Appretur . . . . .		0·971	5·12

Die nach DURIO gegerbten Leder zeigen also (nach W. EITNER's Versuch) ein grosses Volumgewicht und dabei trotzdem nur einen geringen Auswaschverlust; man kann also nach diesem Verfahren die hier höchst erreichbaren Rendements, etwa 55—56%, erreichen, wobei der Gerbstoff von der Hautsubstanz so fest gebunden ist, wie bei keinem anderen Verfahren. Die Ursache davon muss gerade in der schnellen Ausgerbung liegen, welche hier nicht länger als 48 Stunden dauert.

Man war früher der Ansicht, dass eine Haut nur dann richtig durchgerbt werden kann, wenn man der Blösse genügend Zeit belässt, um sich mit dem Gerbstoffe ausreichend verbinden zu können. Aber aus dem soeben angeführten Beispiele ist ersichtlich, dass die Haut schon in zwei Tagen ganz richtig durchgerbt werden kann und dass hierbei ein viel besseres Leder resultirt, als manches, welches nach der alten Methode hergestellt wurde. Dabei erhalten wir ein bedeutend grösseres Lederrendement und benöthigen weniger Gerbstoff. Die Zeit, welche früher zur Durchgerbung der Blösse nöthig war, wird durch motorische Kraft ersetzt, welche Substitution auch in vielen anderen Industriezweigen längst mit bestem Erfolge durchgeführt wurde.

Wir haben aber einen weiteren Beweis, dass bei der Schnellgerbung die Hautmasse geschont wird: bei der alten Grubengerbung geben nämlich die Flankenstücke ein viel leichteres und weniger dichtes Leder als der Kern. Bei einem von W. EITNER ausgeführten Versuche besass der Kern ein specifisches Gewicht von 0·971, die Flanken ein solches von



0·917, während ihr spezifisches Gewicht bei dem nach anderen Methoden gegerbten Leder bloss etwa 0·800—0·820 beträgt. Daraus soll zwar nicht deducirt werden, dass man mit der Fassgerbung stets und unter allen Umständen so vorzügliche Resultate erhalten muss, weil gerade hier, viel mehr als bei einem anderen Verfahren, bei ungenügender Sachkenntniss grosser Schaden angerichtet werden kann.

Auch die Qualität des Gerbmateri als ist auf das Lederrendement nicht ohne Einfluss, obwohl es nicht bei allen Gerbmethoden die gleiche Wichtigkeit besitzt, weil mehr an dem Verfahren als an dem Gerbmaterial gelegen ist. Auch dafür besitzen wir schon die nöthigen Belege: Bei der gewöhnlichen Grubengerbung mit Fichtenlohe weist das Sohlleder in Kernstücken ein spezifisches Gewicht höchstens von 0·845 und ein Lederrendement von 40—46 % auf; nach dem System DURIO hat W. EITNER ein Vacheleder mit einem spezifischen Gewichte von 1·119 erhalten, welches einem Rendement von wenigstens 53—54 % entsprechen muss. Nach seiner Meinung dürfte bei dieser Methode die Qualität des Gerbstoffes eher auf andere äussere Eigenschaften, wie z. B. auf die Farbe der Aussenflächen und des Schnittes, auf die Festigkeit, Zähigkeit und das Verhalten bei der Arbeit, als auf das Lederrendement ihre Wirkung ausüben.

Wird der Gerbstoff der Blösse nur in ungenügendem Maasse geboten, so kann diese überhaupt kein gewichtiges Leder ergeben; aber man würde fehl gehen, wenn man der Meinung wäre, durch einen grossen Ueberschuss davon ein grosses Lederrendement erzielen zu können: man kommt dann gerade entgegengesetzt häufig zu schlechten Resultaten, wie man sich davon in der Praxis nur zu häufig überzeugen kann. Nicht die Menge des Gerbstoffes, sondern seine richtige Verwendung entscheidet über das Lederrendement und die Qualität des Leders.

# Alphabetisches Sachregister.

(Die beigesetzten Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

- Abfallwässer 93.  
Acacienbäume 201.  
Adsorption 41, 245.  
Aeschercompound 128.  
Aeschern 106.  
Aescherschwulst 111.  
Aeschergarbe und Aescherkasten 114.  
Aeskulin 174.  
Aetzalkalien 129.  
Aetznatron 98.  
Afterbrühe 292.  
Akrolein 261.  
Alaun gebrannter 45.  
Alaun gewöhnlicher oder Kalialaun 45.  
Alaun, konzentrierter 45.  
Albuminate 20.  
Algarobilla 212, 219.  
Alkalialbuminate 20.  
Aluminiumsulphat 45.  
Amide und Amine 28.  
Amidogruppe 28.  
Amidosäuren 150.  
Ammoniak 310.  
Ammoniumchlorid 139.  
Ammoniumsulphat 139.  
Amphotere Reaktion 27.  
Anilinfarbstoffe für Lederfärberei 297.  
Anilinfarbstoffe, schwarze 334.  
Anschärfungsmittel beim Enthaaren 119.  
Anschärfungsmittel für die Weiche 96.  
Anschwöden 121, 126.  
Anticalcium 143.  
Antichlor 53.  
Aromatische Gruppe 174.  
Aromatische Säuren 28, 175  
Arsendisulfid und Arsentrisulfid 119.  
Arsenik, rother und gelber 119.  
Arsenik, weisser oder Arsenigsäure-Anhydrid 72.  
Asche der Gerbmaterien 183.  
Aschengehalt des Leders 347.  
Aspergillus glaucus 90.  
Aufhellen des lohgaren Leders 318.  
Aufschlagen der Häute 114, 246.  
Auripigment 119.  
Ausfärben im Walkfass 315.  
Ausharzen der Thrane 269.  
Ausnützung der Gerbmaterien 377.  
Auslauge- und Auswaschverlust 350.
- Bacillus megatherium** 163.  
**Bacterium furfuris** 158.  
**Bacterium Pasteurianum** 83.  
Bakterien 82.  
**Balsamocarpum brevifolium** 212.  
Baryumchlorid 348.  
Bariumsulphat 348.  
Basische Farbstoffe 301.  
Bassoragalle 207.  
Baumöl 281.  
Beizen der Blößen 133.  
Beizenfarbstoffe, natürliche 308.  
Bemusterung der Gerbmaterien 216.  
Benzol 174.  
Beschwerung des Leders 347, 353.  
Beurtheilung, empirische des Leders 336.  
Birkenrinde 202.  
Blauholz oder Blutholz 308.  
Blauholzabkochung 309.  
Blauholzextrakte 309.  
Bleiacetat oder Bleizucker 322.

Bleichen des lohgaren Leders 319.  
 Bleichen des sämisch- und glaçégaren  
 Leders 322.  
 Bleichkalk 319.  
 Bleichflüssigkeit oder Bleichwasser 320.  
 Bleisulphat 321.  
 Blösse 22, 25, 33.  
 Blössen- oder Weissgewicht 364.  
 Blutgefässe 10, 18.  
 Bocktalg 262.  
 Borax 140.  
 Borol 140.  
 Borsäure 139.  
 Brasileïn 310.  
 Bruchfestigkeit des Leders 345.  
 Buffalo-Methode 115.  
 Buntfärben des Leders 328.  
 Buttersäuregähung 235.  
 Buttersäure-Spaltpilze 236.

Caesalpinia coriaria 211.  
 Calcin 128.  
 Calciumacetat 141.  
 Calciumchlorid 130.  
 Calciumhydroxyd 107.  
 Calciumkarbonat 107.  
 Calciumlactat 142.  
 Calciummonosulfid und Calciumsulfhydrat  
 127.  
 Campêcheholz 308.  
 Canaigre 214.  
 Catechin und Catechingerbsäure 179.  
 Catechu 179, 207.  
 Cellulose 19, 183.  
 Cerotinsäure 259.  
 Chamäleon, mineralisches 324.  
 Chevreaux 64.  
 Chlorammonium 139.  
 Chlorbaryum 348.  
 Chlorcalcium 130.  
 Chlorhydrin 61.  
 Chlorkalk 319.  
 Chlornatrium 45.  
 Chlornatron 320.  
 Cholesterin 259.  
 Chromgerbung 50.  
 Chromhydroxyd und Chromoxydhydrat 51.  
 Chromichlorid 51.  
 Chromisulphat oder schwefelsaures Chrom-  
 oxyd 51.  
 Chromkalialaun 52.  
 Chromsaures Kali 53.

Collagen 25.  
 Coriin 23.  
 Corium 9.  
 Cutis 9.  
  
**Déragène** 269.  
 Dégras 270.  
 Dégrasbildner 268.  
 Dégrasin 269.  
 Dextrose 354.  
 Different-Gerbverfahren 247.  
 Digallussäure 178.  
 Divi-Divi 211, 219.  
 Dongolagerbung 65.  
 Drehkälke 115.  
 Drillo 205, 219.  
 Durchgerbungsgrad 370.  
 Durchgerbungszahl 373.

**Eichengerbsäure** 178.  
 Eichenholzextrakt 197.  
 Eichenrinde 185.  
 Eichenschälwald 185.  
 Eidotter oder Eigelb 61, 281.  
 Einbadverfahren bei der Chromgerbung 50.  
 Einbrennen der Lederschmiere 288.  
 Einfetten der Leder 254.  
 Einsalzen der grünen Häute 69.  
 Eisenbeize 331.  
 Eisenschwärze 330.  
 Eisenvitriol 331.  
 Eitnerin 61.  
 Eiweiss und Eiweissstoffe oder Eiweiss-  
 körper 20, 25, 183.  
 Ellagengerbsäure 179.  
 Ellagsäure 177, 179.  
 Elastin 22.  
 Elastische Fasern 10, 18, 22.  
 Enthaaren der Häute 101.  
 Entwicklung des Haares 16.  
 Enzyme 149.  
 Eosine 305.  
 Epidermis 5.  
 Erodin 154.  
 Errector pili 16.  
 Eschweiger Seife 277.  
 Essigpilz 83.  
 Essigsäure 141, 235.  
 Essigsäures Bleioxyd 322.

**Färben des Leders** 294.  
**Färbender Grundstoff** 298.  
**Färben in der Flotte oder in der Mulde** 311.  
**Färbereiche** 191.  
**Fäulniss** 86.  
**Fäulnissbakterien** 102, 235.  
**Farbmaschinen** 314.  
**Farbstoffe für Leder** 296.  
**Farbtrog** 311.  
**Faserbündel oder Faserstränge** 9.  
**Fasersubstanz der Haut** 23.  
**Fasersubstanz des Haares** 15.  
**Fasseier** 61.  
**Fassgerbung** 249.  
**Fassschmiere** 291.  
**Fat-liquor oder Fettbrühe** 292.  
**Ferrosulphat** 331.  
**Fettausschlag** 262.  
**Fette** 183.  
**Fettgehalt des Leders** 349.  
**Fettschmiere** 274.  
**Fettwalke, heisse** 289.  
**Fetzellen** 13.  
**Fibroïn** 23.  
**Fichtenrinde** 191.  
**Fichtenrinden-Extrakt** 195.  
**Fischthran** 266.  
**Fiset- oder Fustikholz** 310.  
**Fleischflüssigkeit** 22.  
**Formaldehyd oder Methylaldehyd** 32.  
**Futterleder, weisses** 60.

**Gährung** 85.  
**Galläpfelgerbsäure** 178.  
**Galläpfel oder Gallen** 206.  
**Gallusgerbsäure** 178.  
**Gallussäure** 178.  
**Gambier** 179, 207.  
**Ganglienzellen** 18.  
**Garouille** 189.  
**Gas- oder Grünkalk** 128.  
**Gefässwärtchen** 11.  
**Gelatine** 24, 26.  
**Gelbholz** 310.  
**Gerbeprozess** 35.  
**Gerbmittel** 39.  
**Gerbmittel, vegetabilische** 40, 169.  
**Gerbstoff** 169, 182.  
**Glaçégare oder Glaçénahrung** 59.  
**Glaçégerberei** 59.  
**Glaubersalz** 320.  
**Glättbrühe** 118.

**Glutin** 24, 25.  
**Glutinpeptone** 25.  
**Glycerin** 257, 258.  
**Glykase** 259.  
**Glykose** 354.  
**Glykolyde** 173.  
**Grubenziehen** 232.  
**Grundhaare** 13.  
**Gummiarten** 183.

**Haare** 13.  
**Haargefässe** 18.  
**Haarsäckchen oder Haarbalg** 14.  
**Haarwärtchen oder Haarpapillen** 15.  
**Haarzwiebel** 14.  
**Hämateïn und Hämatoxylin** 309.  
**Härte des Wassers** 77.  
**Haferstrohbeize** 164.  
**Handelsdégras** 270, 271.  
**Harzöle** 276, 283.  
**Hautmühle** 96.  
**Hautsubstanz** 22, 355, 362.  
**Hautwärtchen oder Hautpapillen** 8, 11.  
**Hefe** 92, 237.  
**Hemlocktanne** 202.  
**Holzessigsäures Eisen** 331.  
**Holzfarbstoffe** 308.  
**Holzstoff** 183.  
**Hornleder** 33.  
**Hornschichte** 6.  
**Hornstoff** 19.  
**Hundekoth** 145.  
**Hyaline Schichte** 10, 11.

**Intercellularsubstanz** 5.  
**Ionentheorie** 47.  
**Isocholesterin** 259.

**Japanwachs oder Japantalg** 284.  
**JAVELL'sches Wasser** 319.  
**JENNINGS'sches Verfahren** 48.

**Kälken der Häute** 106.  
**Kahmhefe** 93.  
**Kaliumbichromat oder rothes chromsaures Kali** 53.  
**Kaliumhypermanganat** 324.  
**Kalk** 107.  
**Kalkbrei** 107.  
**Kalkgehalt des Leders** 348.

- Kalkschwefelleber 127.  
 Kalkstein 107.  
 Kalkwasser 107.  
 Kaltwasserschwitze 104.  
 Kammfett 281.  
 Karboxylgruppe 27.  
 Kartoffelbacillus 163.  
 Kastanieneiche 191.  
 Kastanienholzextrakt 197.  
 Keimschichte 8.  
 Keratin 19.  
 Kermeseiche 189.  
 Kernseifen 277.  
 Kidleder 60, 64.  
 Klauenöl 280.  
 Kleesäure 321.  
 Kleie 159.  
 Kleienbeize 157.  
 Knoppert 206.  
 Kochsalz 45.  
 Körnerschichte 7.  
 Kohlensäure 140.  
 Kolbenschimmel, grüner 89.  
 Kolloide 30.  
 Kolophonium 283.  
 Kombinationsgerbungen 58.  
 Kombinierte Beizen 165.  
 Konserviren der Häute 68.  
 Kopfschimmel, gemeiner 38.  
 Korkeiche 190.  
 Kresolsulfosäure 143.  
 Kresotinsäure 143.  
 Krümelzucker 354.  
 Krystalloide 30.  
 Kunstbleiche 324, 327.
- Lanolin** 279.  
 Lardoil 286.  
 Lederdickenmesser 340.  
 Lederhaut 9, 21.  
 Lederrendement 362.  
 Lederschnideapparat 338.  
 Lederschnitt 337.  
 Ledersubstanz 356, 362.  
 Leimgebendes Gewebe 26.  
 Leimgebende Stoffe 24.  
 Leimpepton 26.  
 Leimsieden 26.  
 Lerchenrinde 202.  
 Linoxyn 282.  
 Lohgares Leder, Zusammensetzung 67,  
 358, 380.
- Loh- oder Rothgerberei 40.  
 Luftbleiche 323.
- Marks**substanz des Haares 15.  
 Marseiller Seife 281.  
 Megisso-Tannage 64.  
 Melasse 355.  
 Mikrometer 340.  
 Mikroorganismen 81.  
 Milchsäure 141, 235.  
 Milchsäurebakterien 160, 236.  
 Milchsäures Ammoniak 150.  
 Milchschimmel, eiförmiger 91.  
 Mimosarinden 200.  
 Mineralfarbstoffe 299.  
 Mineralgerberei 43, 254.  
 Mineralische Fette 287.  
 Mineralöle 257.  
 Mistbeizen 145.  
 Mistbeizen, künstliche 154.  
 Moëllon dégras 270, 287.  
 Moorwässer 93.  
 Mucor mucedo 88.  
 Muskelflüssigkeit 22.  
 Muskelgewebe 17.  
 Muskulatur 17.  
 Mycelium 88.  
 Mycoderma cerevisiae 92.  
 Myosin 22.  
 Myricin 259.  
 Myrobalanen 210.
- Nachäscher** 113.  
 Narbe oder Narbenschichte 10, 246.  
 Narbenkorn 10.  
 Natriumbisulphat 304.  
 Natriumchlorid 45.  
 Natriumhydroxyd oder Natriumhydrat 98.  
 Natriumhypochlorit 320.  
 Natriummonosulfid 97.  
 Natriumphosphat, gewöhnliches 306.  
 Natriumsulphat 320.  
 Natriumthiosulphat 53.  
 Natronlauge 98.  
 Natron, unterschwefligsaures 53.  
 Natrbleiche 326.  
 Nauclea Gambier 209.  
 Nerven 10, 18.  
 Nervenfasern 18.  
 Nervenwärtchen 11.  
 Normalgare bei der Glacégerbung 59.

- Oberhaare** 14.  
**Oberhäutchen des Haares** 16.  
**Oberhaut** 5, 21.  
**Oberleder, Herstellung des** 244.  
**Olivenöl** 281.  
**Oospora oder Oidium lactis** 91.  
**Oxalsäure** 321.  
**Oxydation der Fette** 260.  
**Oxytoluylsäuren** 143.
- Palmbutter oder Palmöl** 284.  
**Pankreatin** 20.  
**Paraffin** 286.  
**Penicillium glaucum** 91.  
**Pepsin** 20.  
**Peptone** 20, 149.  
**Pflanzenfette** 257.  
**Phlobaphene** 181.  
**Phosphorbutyralin** 154.  
**Phosphorsaures Natron** 306.  
**Phytosterin** 259.  
**Pikiren des Leders** 164.  
**Pinselschimmel, graugrüner** 90.  
**Pökeln der Häute** 70.  
**Primärfasern** 9.  
**Proteinkörper** 20.  
**Protoplasma** 4.  
**Prüfung des Leders** 337.  
**Pyrogallol-Gerbstoffe** 177.  
**Pyrokatechin-Gerbstoffe** 176.  
**Pyrokatechin-Phloroglukol-Gerbstoffe** 176.
- Qualitäts-Gerbmaterialien** 229.  
**Quebrachholz und seine Extrakte** 198.  
**Quellung oder Imbibition** 29.  
**Quellungsfähigkeit der Haut** 128.  
**Quellungsmaximum** 31.
- Ranzigwerden der Fette** 260.  
**Rauchverfahren** 105.  
**Realgar** 119.  
**Rendementszahl** 374.  
**Resitannole** 172.  
**Rete Malpighii** 8.  
**Rhodamine** 305.  
**Rhus coriaria und cotinus** 203.  
**Ricinusöl** 282.  
**Ricinusölseife** 278.  
**Rindensubstanz des Haares** 15.  
**Rindstalg** 262.  
**Rothhölzer** 310.
- Rowe** 207.  
**Rübenzucker** 355.  
**Rühräscher** 115.  
**Rusque** 189.
- Sämischgerberei** 56, 67, 254.  
**Säurebeizen** 136.  
**Säurebildende Stoffe** 183.  
**Säureziehende Farbstoffe** 303.  
**Sauerbrühen** 238.  
**Salicin** 173.  
**Salmiak** 139.  
**Salzsäure** 136.  
**Salzweiche** 97.  
**Sapanholz** 310.  
**Sardinienöl** 286.  
**Saures schwefelsaures Natron** 304.  
**Scharlacheiche** 189.  
**Schimmelpilze** 87, 264.  
**Schleimnetz MALPIGHI'sches** 8.  
**Schleimschichte** 7.  
**Schmierseifen** 277.  
**Schnellgerbverfahren** 247, 249.  
**Schorfflocken oder Schuppen** 7.  
**Schubleere** 340.  
**Schwärze, dicke oder gebrochene** 334.  
**Schwarzbeize** 331.  
**Schwarzbeizen der Blössen** 153.  
**Schwefelarsen** 119.  
**Schwefelcalcium** 127.  
**Schwefeldioxyd oder Schwefligsäure-Anhydrid** 99.  
**Schwefelkalk der Gasfabriken** 128.  
**Schwefelnatrium** 97, 123.  
**Schweissdrüsen** 17.  
**Schwefelsäure** 137.  
**Schwefelsäuregehalt des Leders** 349.  
**Schwefelsaures Ammoniak** 139.  
**Schwefelsaures Baryum** 348.  
**Schwefelsaures Eisenoxydul** 331.  
**Schwefelsaures Natron** 320.  
**Schwefelsaure Thonerde** 45.  
**Schwitzen der Häute** 102.  
**Schyzomyceten** 82.  
**Seehundsthran** 266.  
**Seifen** 261, 277.  
**Sidonapfel** 207.  
**Sohlleder, Herstellung des** 243.  
**Sommereiche** 185.  
**Spaltpilze** 82.  
**Spindelmethode der Gerbstoff-Bestimmung** 223.

Spaltrohr zur Prüfung des Leders 338.  
 Specificsches Gewicht des Leders 339, 384.  
 Sporen der Bakterien 83.  
 Stärkezucker 353, 354.  
 Stammlösung 306.  
 Stickstoffgehalt des Leders 355.  
 Stieleiche 185.  
 Stratum germinativum 8.  
 Stratum granulosum 7.  
 Stratum lucidum 7.  
 Stratum mucosum 7.  
 Streckfleisch 12, 26.  
 Subcutis 12.  
 Substantive Baumwoll-Farbstoffe 301.  
 Sumach 202.  
 Sumpfwelche 74.

**Tafelschmiere** 291.  
 Talg 262, 287.  
 Talgdrüse 16.  
 Tannin 178.  
 Tastkörperchen 12.  
 Tauchverfahren 311.  
 Terminalia chebula 210.  
 Terra japonica 208.  
 Theerfarbstoffe 297.  
 Thierfette 257.  
 Thonerdesulphat 45.  
 Thrane 265, 287.  
 Todgerben 42, 246.  
 Traubeneiche 185.  
 Traubenzucker 354.  
 Treibbrühe 237.  
 Trielaidin 259.  
 Triglyceride 258.  
 Triolein 259.  
 Tripalmitin 259.  
 Tristearin 259.  
 Trocknende Oele 260.  
 Türkischrothöl 282, 283.  
 Tyrosin 20.

**Uebermangansaures Kali** 324.  
 Umschlagen der Kleienbeize 163.  
 Umschlagen der Kothbeize 153.  
 Unschlitt 262.  
 Unterhautbindegewebe 12.  
 Unterleder, Herstellung der 242.

Unverseifbare Fette 261.  
 Urläuter 292.

**Vacuolen** 4.  
 Valonea 205, 219.  
 Vaseline 285.  
 Versenken der Häute 232.  
 Versetzen der Häute 230.  
 Vogelmist 145.

**Wachsarten** 259, 281.  
 Walfischthran 266.  
 Walkmühle (fulling-mill) 96.  
 Wasser 75.  
 Wassergehalt des Leders 346.  
 Wasserstoffsuperoxyd 325.  
 Weichen oder Wässern der Häute 73.  
 Weichkästen 94.  
 Weidenbitter 173.  
 Weidenrinde 202.  
 Weissgares Leder 67.  
 Weissgerberdégras 270.  
 Weissgerberei 44.  
 Weiss- oder Blössengewicht 364.  
 Weisstünchen mit Bleisulphat 321.  
 Weizenmehl 62.  
 Wigesyd 97.  
 Wintereiche 185.  
 Wollfett 261, 279, 287.  
 Würfelcatechu 209.

**Zelle** 3.  
 Zellhaut oder Zellwand 4.  
 Zellinhalt 4.  
 Zellkern 4.  
 Zellsaft 4.  
 Zerreihe 185.  
 Zerreiismaschine 343.  
 Ziegentalg 264.  
 Zuckerbeizen 136, 144.  
 Zuckerstoffe in den Gerbmateriale 183.  
 Zugfestigkeit des Leders 343.  
 Zurichtarbeiten des Leders 253.  
 Zusammensetzung des loharen Leders 67,  
 358, 380.  
 Zweibadverfahren (bei der Chromgerbung)  
 52.  
 Zwergeweiche 189.  
 Zwischenzellsubstanz 5, 9.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

---

# Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

Mit Benutzung der früheren  
von Dr. Friedrich Böckmann bearbeiteten Auflagen,

und unter Mitwirkung von

*C. Adam, L. Aubry, F. Barnstein, Th. Beckert, C. Bischof, O. Böttcher,  
C. Counciler, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. v. Eckenbrecher, F. Erismann,  
F. Fischer, E. Gildemeister, R. Gnehm, O. Guttman, E. Haselhoff, R. Henriques,  
W. Herzberg, D. Holde, W. Jettel, H. Köhler, E. O. v. Lippmann, J. Messner,  
C. Moldenkauer, G. S. Neumann, J. Pässler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, G. Pulver-  
macher, H. Rasch, O. Schluttig, C. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens, K. Windisch*

herausgegeben

von

**Dr. Georg Lunge,**

Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

*Vierte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.*

---

**In 3 Bänden.**

**Erster Band.**

*Mit 146 Abbildungen im Text.*

Preis M. 18,—, geb. M. 18,—.

**Zweiter Band.**

*Mit 143 Abbildungen im Text.*

Preis M. 16,—, geb. M. 18,—.

**Dritter Band.**

*Mit 104 Abbildungen im Text.*

Preis M. 23,—, in Leinwand gebunden M. 25,—.

---

## Die Chromgerbung.

Unter besonderer Berücksichtigung  
der in- und ausländischen Patentlitteratur.

Von

**Dr. S. Hegel.**

Preis M. 3,—.

---

## Färbereichemische Untersuchungen.

Anleitung zur Untersuchung, Bewertung und Anwendung der wichtigsten  
Färberei-, Druckerei-, Bleicherei- und Appretur-Artikel.

Von

**Dr. Paul Heermann.**

Mit Abbildungen auf 2 Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

---

## Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins Deutscher Chemiker.

Begründet von **Dr. Ferdinand Fischer.**

Herausgegeben von

**Dr. H. Caro und Dr. L. Wenghöffer.**

*Erscheint wöchentlich.*

Preis für den Jahrgang M. 20,—; für das Ausland zuzüglich Porto.

Die Zeitschrift berichtet, unterstützt von hervorragenden Fachleuten, in übersichtlicher Anordnung über alle in das Gebiet der angewandten Chemie gehörenden Vorkommnisse und Fragen in *Originalarbeiten* und *Berichten* aus etwa 170 deutschen und ausländischen Zeitschriften, sowie über die hierher gehörenden *Patente* des In- und Auslandes.

---

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.