

Die Theorie des Sämischprocesses.

Von

Dr. W. Fahrion.

Bekanntlich werden bei der Sämisch- oder Fettgerberei die entsprechend vorbereiteten Felle mit Thran eingewalkt und der Luft ausgesetzt. Unter starker Erwärmung treten in dem Thran chemische Veränderungen ein; es bilden sich aus demselben Substanzen, welche in hohem Grade die Eigenschaft besitzen, die thierische Haut in Leder zu verwandeln. Das Sämischleder hat ja vor dem mit Eichenrinde o. dgl. gegerbten den Vorzug, dass es mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt werden kann, ohne seine Weichheit und Geschmeidigkeit zu verlieren: es bleibt immer Leder.

Was die Natur jener chemischen Prozesse betrifft, so ist die Annahme einer einfachen Oxydation die nächstliegende. Unterstützt wird diese Annahme durch den Umstand, dass bei der Sämischgerbung häufiges Lüften der mit Thran getränkten Felle unerlässlich ist, sowie durch die den meisten Weissgerbern bekannte Thatsache, dass die Wirkung eines Thrans bedeutend gesteigert wird durch Zusatz von etwas Kupfervitriol, des bekannten Sauerstoffüberträgers. Die Annahme einer Oxydation des Thrans war denn auch bis vor kurzer Zeit die allgemeine.

Aufschluss über die Natur jener chemischen Prozesse gibt am besten die Untersuchung des von den fettgaren Fellen abgepressten überschüssigen Fetts, welches bekanntlich als echter Degras das werthvollste Lederschmiermittel bildet. Jean¹⁾ machte zuerst darauf aufmerksam, dass das Emulsionsvermögen für Wasser, von dem der Degras 10 bis 20 Proc. enthält, wesentlich abhängig ist von dem Gehalt desselben an einem Körper, welchen er „matière résinoïde, harzartige Substanz“ nannte. Je mehr von diesem Körper vorhanden ist, desto leichter findet die Emulsion statt. Jean bezeichnete die harzartige Substanz als ein Oxydationsproduct des Thrans und gab ihre Eigenschaften folgendermassen an: Braun, Schmelzpunkt 65 bis 67°, verseifbar, aus alkalischer Lösung durch Kochsalz nicht fällbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, jedoch unlöslich in Petroläther. Aus der letzteren Eigenschaft ergibt sich von selbst, dass diese harzartige Substanz im Degras nicht im freien Zustand,

sondern in Form einer in Petroläther löslichen Verbindung vorkommen muss, indem sich jeder Degras in Petroläther glatt auflöst. Nach Jean kommt die harzartige Substanz in den Thranen noch nicht vor, sondern bildet sich erst beim Sämischgerben.

Auch nach L. Schreiner²⁾ sind die Grundlagen eines guten Schmiermittels die Oxydationsproducte des Thrans und die durch dieselben ermöglichte feine Emulsion mit Wasser. Das Hauptproduct der Oxydation ist in reinem Zustand ein weisses Pulver und seiner Zusammensetzung nach wahrscheinlich ein Glycerid der Dioxypalmitinsäure. Schreiner ging hierbei jedenfalls von dem Gedanken aus, dass jenes Oxydationsproduct aus einem für die Thrane charakteristischen Bestandtheil derselben entstehe. Nun enthalten die Thrane nach den Lehrbüchern ausser den Glyceriden der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure noch das Glycerid der ungesättigten Phytolsäure $C_{16}H_{30}O_2$, und diese würde bei der Oxydation nach der von Hazura (d. Z. 1888, 313) gefundenen Regel 2 Hydroxylgruppen aufnehmen und in die Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ übergehen.

Zu einem ganz anderen Resultat kam in jüngster Zeit W. Eitner³⁾, Director der Versuchsstation für Lederindustrie in Wien. Die Annahme, dass Degras durch Oxydation des Thrans entstanden, also theilweise ein Oxydationsproduct desselben sei, ist nach ihm ganz falsch. Der Sämischprocess ist viel complicirter, es bildet sich aus dem Thran in Berührung mit der Hautfaser eine stickstoffhaltige Substanz, welche in dem geschmierten Leder eine Art Nachgerbung bewirkt. Diese „gerbende Substanz“ kommt in den Thranen in wechselnden Mengen fertig gebildet vor. Wirkliche Oxydationsproducte des Thrans erhöhen zwar die Fähigkeit der Emulsion mit Wasser, sind aber als Lederschmiermittel nicht geeignet.

F. Simand (S. 185 d. Z.) nennt die fragliche Substanz „Degrasbildner“. Bei den von ihm mitgetheilten Analysen ist auffallend die grosse Differenz im Stickstoffgehalt, ganz abgesehen davon, dass es nicht gut denkbar ist, wie aus der Zusammenwirkung von Fett und Hautfaser eine Substanz entstehen soll, die in ihrer Zusammensetzung an die Alkaloïde erinnert.

Ich habe mich nun — schon vor diesen Mittheilungen der Wiener Versuchsstation — auch mit Versuchen über den obigen Gegenstand beschäftigt, welche noch nicht abgeschlossen sind; doch liefern schon die vor-

¹⁾ Mon. scientif. 15 S. 1889; vgl. auch Benedikt, Analyse der Fette, S. 155.

²⁾ Ledermarkt 1888, No. 38 und 51.

³⁾ Der Gerber 1890, No. 375.

läufigen Resultate Beweise für die Richtigkeit der alten Ansicht von Jean, dass der Sämischprocess im Wesentlichen auf einer Oxydation des Thrans beruht, weshalb ich in Folgendem das Hauptsächliche darüber berichten möchte.

Zunächst untersuchte ich die Oxydationsproducte des Thrans. Gelbblanker Dorschthran wurde bei 110 bis 120° allmählich mit etwa 40 Proc. concentrirter Salpetersäure versetzt. Unter lebhaftem Schäumen und Entwicklung eines unangenehmen süßlichen Geruchs trat eine starke Reaction ein. Nach mehrmaligem Waschen wurde das Product verseift und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Petroläther behandelt. Es hinterblieben schwarze Klumpen, die bis zur Erschöpfung mit Petroläther behandelt und noch verschiedene Mal mit heissem Wasser gewaschen wurden. Dann wurden sie abgepresst, nachdem sie lufttrocken geworden waren, pulverisirt und schliesslich bei etwa 50° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Es ergab sich so ein hellchocoladebraunes amorphes Pulver. Die Analyse ergab:

Kohlenstoff 62,26 Proc.
Wasserstoff 7,41 -

Dioxyalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ enthält 66,67 Proc. Kohlenstoff und 11,11 Proc. Wasserstoff. Die obige Zusammensetzung würde annähernd der Formel $C_{16}H_{22}O_6$ entsprechen, welche 61,94 Proc. C und 7,10 Proc. H verlangt. Indessen ist bei der Analyse nur der niedrige Wasserstoffgehalt, welcher die hohe Jodzahl der Thrane erklärt, bemerkenswerth, indem sich bei weiterer Untersuchung herausstellte, dass das braune Pulver gar keine einheitliche Substanz ist. Wird es nämlich wiederholt mit Äther am Rückflusskühler behandelt, so gehen über 20 Proc. in Lösung. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine braune syrupartige Masse, die an sich wenig Charakteristisches bietet. Wird sie aber ihrerseits mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, so entsteht ein wohl charakterisirtes Nitroproduct, das sich beim Erkalten der salpetersauren Lösung an der Oberfläche in gelben Krystallen absetzt, welche bei 35° schmelzen. Es gelang mir, ganz dieselbe Verbindung auch aus Talg, Olivenöl, Baumwollsaamenöl und Palmöl darzustellen, wodurch zweifellos bewiesen ist, dass jener braune Syrup eine Oxyölsäure ist. Wahrscheinlich kommt ihr die Formel $C_{18}H_{34}O_3$, dem Nitroproduct die Formel $C_{18}H_{32}(NO_2)_2O_3$ zu. Der in Äther unlösliche Antheil des braunen Pulvers wurde ebenfalls nitirt. Die tiefroth gefärbte salpetersaure Lösung wurde von dem geringen Rückstand in viel Wasser

filtrirt. Aus letzterem schieden sich eine Menge gelber Flocken aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen ein amorphes gelbes Pulver bilden. Beim Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen durch Säuren färbt es sich dunkler. Die Analyse ergab:

	gefunden	berechnet für $C_{16}N_{20}H_2O_8$
Kohlenstoff	53,23	52,17
Wasserstoff	5,52	5,43
Stickstoff	7,68	7,61

und stimmt demnach mit Ausnahme des Kohlenstoffgehalts gut mit der Formel $C_{16}H_{20}N_2O_8$. Es würde also im Thran eine ungesättigte Fettsäure $C_{16}H_{22}O_2$ vorkommen. Zur endgiltigen Feststellung der Zusammensetzung sind weitere Versuche und Analysen nothwendig, mit denen ich zur Zeit beschäftigt bin. Neben dieser enthält aber der Thran noch eine oder mehrere andere ungesättigte Fettsäuren. Die entsprechenden Nitroderivate sind in verdünnter Salpetersäure löslich und bis jetzt noch nicht isolirt. Verschiedene Gründe sprechen für eine Analogie mit dem Leinöl, von dem ja Hazura (d. Z. 1888, 314) nachgewiesen hat, dass es ausser der Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ eine ungesättigte Säure $C_{18}H_{32}O_2$, die Linolsäure, und 2 ungesättigte Säuren $C_{18}H_{30}O_2$, die Linolen- und Isolinolensäure enthält. Jedemfalls ist aber das nitirte Oxydationsproduct, das sich beim Verdünnen mit Wasser in gelben Flocken ausscheidet, charakteristisch für den Thran, indem ich dasselbe bis jetzt aus keinem andern Fett erhalten konnte.

Um nun auf den Sämischprocess zurückzukommen, so muss bei den Ausführungen Eitner's sofort auffallen, dass die „gerbende Substanz“ stickstoffhaltig sein soll, weil dieselbe, wie Eitner selbst zugibt, in den Thranen selbst schon fertig gebildet vorkommt. Nun war von einem Stickstoffgehalt der Thrane bis jetzt nichts bekannt. Ich prüfte eine Reihe derselben und fand sie sämmtlich frei von Stickstoff. Ebenso war natürlich der aus Thranen abgeschiedene „Degrasbildner“, von dem übrigens nach meinen Erfahrungen die meisten nur Bruchtheile eines Procents enthalten, vollkommen stickstofffrei. Der Umstand, dass alte Thrane im Allgemeinen mehr „Degrasbildner“ enthalten als frische, kann auch nur dazu beitragen, die Annahme zu bekräftigen, dass der „Degrasbildner“ ein Oxydationsproduct ist. Dass dies in der That der Fall ist und dass der Stickstoffgehalt nur durch Verunreinigungen bedingt wird, soll in Folgendem gezeigt werden.

Ein sämischgares, nicht entfettetes Fell, wie es die Walke verlässt, wurde 3 Monate an der Luft aufgehängt. Alsdann wurde

ein Theil desselben in kleine Stücke geschnitten und mit Äther extrahirt. Es ergab sich ein gelbes Fett, welches beim Verseifen und Behandeln der abgeschiedenen Fettsäuren mit Petroläther beiläufig 22 Proc. „Degrasbildner“ ergab. Der letztere erwies sich als stickstoffhaltig. Nachdem aber die trübe ätherische Lösung des extrahirten Fettes mit Wasser ausgeschüttelt und vor dem Verdunsten des Äthers filtrirt wurde, zeigte sich der abgeschiedene „Degrasbildner“ vollständig frei von Stickstoff. Der Degras nimmt demnach aus der thierischen Haut stickstoffhaltige Substanzen auf, seien dies nun Eiweiss, Leim oder, was am wahrscheinlichsten ist, mikroskopisch feine Theilchen der Haut selbst, welche dem „Degrasbildner“ mit grosser Zähigkeit anhaften. Scheidet man letzteren z. B. aus deutschem Weissgerberdegras auf die gewöhnliche Weise ab, so zeigt er sich auch noch nach dem Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure aus der filtrirten Lösung als schwach stickstoffhaltig und nur dadurch, dass man den Degras mit Wasser und Äther ausschüttelt und die ätherische Lösung vor dem Verdunsten filtrirt, erhält man den „Degrasbildner“ vollständig rein und stickstofffrei. Auch aus dem Fell wurde derselbe in Form eines braunen Pulvers erhalten, das sich bei näherer Untersuchung als vollständig identisch mit dem durch Oxydation des Dorschthrans erhaltenen Product erwies. Bei der Behandlung mit Äther gingen über 25 Proc. in Lösung (diese Zahl dürfte je nach dem angewendeten Thran etwas variiren), und nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb die braune syrupartige Oxyölsäure, welche beim Nitriren die gelben Krystalle vom Schmelzpunkt 35° lieferte. Ebenso ergab der in Äther unlösliche Theil als Nitroproduct die charakteristischen gelben Flocken. Mit dem „verhängnissvollen Irrthum“, den nach Simand Jean mit seiner Oxydationstheorie gross gezogen hat, ist es demnach nicht ganz so schlimm, und dürfte es seine Berechtigung haben und den Thatfachen vollständig entsprechen, wenn ich für „harzartige Substanz, gerbende Substanz oder Degrasbildner“ die Bezeichnung „Oxyfettsäuren“ oder einfach „Oxysäuren“ vorschlage.

Was die Bestimmung derselben anlangt, so wird man wohl nach Simand, welcher die Oxysäuren durch Äther von den übrigen Fettsäuren trennt, stets etwas zu niedrige Resultate erhalten. Allerdings kann ich bestätigen, dass die Fettsäuren aus manchen Wollfettsorten in kaltem Petroläther nicht vollständig löslich sind, doch steht ja, wenn die Gegenwart von Wollfett erwiesen ist,

einer Anwendung von warmem Petroläther nichts im Wege.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch eine Bemerkung über die Wasserbestimmung im Degras anfügen. Durch einfaches Trocknen bei 100 bis 105° sind schwer constante Zahlen zu erreichen, so dass verschiedene Chemiker fast immer verschiedene und meist zu hohe Resultate erhalten. Simand mischt 25 g Degras mit ausgekochtem Thran und erhitzt unter fortwährendem Umrühren längere Zeit auf 105° . Viel rascher und einfacher kommt man auf folgende Weise zum Ziel:

In einem Platintiegel ohne Deckel werden 2 bis 3 g abgewogen und das Wasser direct mit der Bunsenflamme, die man vorsichtig unter dem Tiegel hin und her bewegt, weggekocht. Der Punkt, bei welchem alles Wasser fort ist, zeigt sich durch ein leichtes Knistern und ein kleines Rauchwölkchen an und kann bei einiger Übung sehr genau beobachtet werden. Beispielsweise mischte ich einen wasserfreien Moëllon das einamal mit 10, das anderemal mit 20 Proc. Wasser, und fand nach obiger Methode im ersten Fall 2 mal 10,1, im zweiten Fall 20,1 und 20,2 Proc., gewiss befriedigende Resultate. Ein Angeben der zweiten Decimale halte ich bei Fettanalysen, abgesehen von dem Aschengehalt, für vollständig überflüssig.

Um die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung kurz zusammenzufassen, so dürfte der Sämischprocess mit grosser Wahrscheinlichkeit in folgender Weise zu erklären sein: dadurch, dass der Thran in die Poren der thierischen Haut eindringt, wird er an deren Oberfläche in ausserordentlich feiner Vertheilung der Berührung mit Luft dargeboten. Durch Sauerstoffaufnahme gehen die ungesättigten Fettsäuren des Thranes, einschliesslich der Ölsäure, in Oxyfettsäuren über, welche entweder für sich oder in Form ihrer Glyceride die Eigenschaft besitzen, sich mit der thierischen Faser zu Leder zu verbinden. Diese Eigenschaft scheint ihnen übrigens nur im statu nascendi zuzukommen, weil sonst durch schon oxydirten Thran, durch Degras, die Sämischgerbung sich mit Vortheil bewerkstelligen lassen müsste, was nicht der Fall ist.

Ausser jenen Oxysäuren enthält der von den sämischgaren Fellen abgepresste Degras geringe Menge stickstoffhaltiger, aus der Haut aufgenommener Körper. Dass dieselben für den Schmierprocess von irgend welcher Bedeutung sind, ist kaum anzunehmen, viel eher sind sie als Verunreinigungen des Degras aufzufassen, denn wie Simand selbst sagt, ist er zu der Überzeugung gekommen,

dass „nur der Degrasbildner das Wesen und die Eigenthümlichkeiten des Degras bedingt und dass das Emulsionierungsvermögen für Wasser von der Menge der in einem Degras enthaltenen Verbindung des Degrasbildners abhängt“. Dieser „Degrasbildner“ ist aber eben nichts anderes als ein Gemisch von Oxyfettsäuren und im reinen Zustand vollständig frei von Stickstoff. Endlich werden bei der Oxydation des Thranes die unangenehm riechenden Bestandtheile desselben, hauptsächlich flüchtige Fettsäuren, zerstört oder verflüchtigt, und es bilden sich in geringer Menge andere, ebenfalls leicht flüchtige esterartige Verbindungen, welche den angenehmen Geruch des Moëllons bedingen.

Ich habe die Einwirkung der Salpetersäure auch auf andere Fette geprüft und das interessante Resultat gefunden, dass alle ungesättigten Fettsäuren, wenn sie in Form ihrer Glyceride mit Salpetersäure behandelt werden — im freien Zustand werden sie direct nitriert — in Oxyfettsäuren übergehen, welche sämmtlich in Petroläther unlöslich und dadurch leicht von den Oxydationsproducten der Stearinsäure, Palmitinsäure u. s. w. zu trennen sind. Diese Oxyfettsäuren sind meist braune Schmierer, welche als solche wenig Kriterien für ihre Reinheit bieten. Behandelt man sie aber ihrerseits neuerdings mit Salpetersäure; so liefern sie Nitrooxyfettsäuren, eine Klasse von bis jetzt noch nicht dargestellten Körpern, welche durch ihre physikalischen Eigenschaften, sowie durch ihren Stickstoffgehalt, der ja nach Kjeldahl-Jodlbauer mit grosser Genauigkeit bestimmt werden kann, geeignet sind, Schlüsse auf die Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren zu gestatten, von denen sie abstammen. Die Behandlung mit Salpetersäure dürfte somit eine Methode an die Hand geben, welche für die Untersuchung von Fettgemischen von Bedeutung ist. Diese Methode wäre einfacher als das Verfahren von Hazura (d. Z. 1888, 312), der bekanntlich zuerst durch ätherische Extraction der Bleisalze die ungesättigten von den gesättigten Fettsäuren trennt und erstere hierauf in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Was die Zusammensetzung der Oxyfettsäuren betrifft, so scheint immer für eine doppelte Bindung ein Sauerstoffatom, ferner scheinen die Nitrogruppen in die Oxyfettsäure paarweise einzutreten. Doch sind die Versuche hierüber noch nicht abgeschlossen und behalte ich mir vor, seinerzeit weiter darüber zu berichten.

Brennstoffe, Feuerungen.

Utah-Ozokerit. Nach A. N. Seal (J. Frankl. 130, 402) sind die Untersuchungen von Newberry und Wurtz nicht ganz zutreffend. Das in Frage kommende Product ist von dunkelbrauner Farbe, wachsähnlich und besitzt eine blättrige Structur. Meist kommt es in Verbindung mit faserigen Gypskrystallen vor. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 53 und 55°, das spec. Gewicht 0,9285. In Benzin, Petroleum, Äther und Schwefelkohlenstoff ist Ozokerit leicht löslich; die Lösung selbst zeigt starke Fluorescenz. Durch fractionirte Fällung aus der Benzinlösung vermittels Alkohol gelingt es, die färbenden Stoffe zuerst abzuscheiden, während die färbenden Antheile des kaukasischen Ozokerits nach Beilstein (Berichte 16, 1574) erst zuletzt ausfallen, also in diesem Product die leichter löslichen Beimengungen ausmachen im Gegensatz zum Utah-Ozokerit. Als procentische Zusammensetzung wurde gefunden

Kohlenstoff 85,47
Wasserstoff 14,57.

Nach einer eingehenden Untersuchung stellt Seal fest, dass das vorliegende Product ein Paraffin mit geringen Mengen von Olefinen ist. *Sch.*

Mechanische Retorte mit beständiger Beschickung und Entleerung der Mechanical Retorts Company beschreibt R. Hoig (J. Ch. Ind. 1890 S. 1020). Dieselbe besteht aus einem senkrecht stehenden Gefäss, dessen oberer Durchmesser etwa 3 m ist. Auf dem oberen und unteren Deckel sind Rohrstutzen angebracht, welche durch Feuerkanal und Mauerwerk in's Freie ragen und an ihren äusseren Enden mit Bladflanschen abgeschlossen sind. Durch letztere wird, gedichtet durch Stopfbüchsen, eine Achse geführt, welche wie der Mantel der Retorte abgetrept ist, aber nach oben stufenförmig sich verjüngt. Auf den Stufen der Achse sind senkrecht Scheiben aufgesetzt, welche mit feststehenden entsprechenden Scheiben des Mantels der Retorte abwechseln, jedoch so, dass erstere nicht den Mantel, letztere nicht die Achse der Retorte berühren (Fig. 103).

Wird nun die Retorte von oben durch einen Trichter beschickt, so fällt das Material auf die erstere kreisende Scheibe, wird hier durch Vertheiler so weit ausgebreitet, dass es schliesslich über den Rand der beweglichen ersten Platte auf die zweite feststehende fällt. An den Unterseiten der sich bewegendenden Scheiben angebrachte Vertheiler