

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 28.

## Zur Theorie der Lederbildung.

Von Dr. W. Fahrion.

Während schon seit verschiedenen Jahrzehnten ein lebhafter Meinungsaustausch über das Wesen der Färberei stattfindet, ist es auf dem Gebiete der Gerberei in dieser Beziehung ziemlich still. Was die Gründe dieser Erscheinung betrifft, so mag hier nur erwähnt sein, daß die Deutsche Lederindustrie noch keine zwei Dutzend Chemiker beschäftigt, trotzdem der Wert ihrer Jahresproduktion auf eine halbe Milliarde Mark zu schätzen ist und trotzdem sie sich in erster Linie auf chemische Prozesse gründet. Die letztere Behauptung dürfte allerdings auf Widerspruch stoßen, denn die Ansicht, daß die Lederbildung ein physikalischer Prozeß sei, ist heute die herrschende. Das war nicht immer so. In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts nahm man allgemein an, daß das Leder eine chemische Verbindung von Haut und Gerbstoff sei. Man wußte, daß die tierische Haut beim Kochen mit Wasser Leim liefert und daß eine Leimlösung durch Gerbsäure gefällt wird<sup>1)</sup>, und betrachtete daher das Leder einfach als gerbsauren Leim, ohne daß allerdings diese Ansicht von irgend einer Seite wissenschaftlich begründet worden wäre. Der erste, der sich eingehend und streng wissenschaftlich mit dem Gerbprozeß befaßte, war Fr. Knapp<sup>2)</sup>. Er kam aber auf Grund seiner Versuche zu dem Resultat, daß die Lederbildung kein chemischer Prozeß sei, sondern daß die Verbindung von Haut und Gerbstoff als eine Folge der „Flächenanziehung“ zu stande komme. Leder ist nach Knapp tierische Haut, bei welcher durch irgend ein Mittel das Zusammenkleben der Fasern beim Trocknen verhindert ist. Der Gerbstoff dringt lediglich in die Poren der Haut ein und umhüllt die Fasern. Die Kraft der

<sup>1)</sup> Gegenüber der Lohgerbung waren damals alle anderen Gerbmethoden von verschwindender Bedeutung, was heute nicht mehr in demselben Maße zutrifft. Jedenfalls sind die früheren wissenschaftlichen Untersuchungen in erster Linie von der Lohgerbung ausgegangen.

<sup>2)</sup> Über Gerberei und Leder, Dingl. pol. J. 149, S. 305; Natur und Wesen der Gerberei, München 1858; Festschrift der herzogl. techn. Hochschule Braunschweig 1897.

tierischen Haut, Substanzen aus Lösungen unlöslich auf sich niederzuschlagen, beruht, wie bei den Geweben überhaupt, auf der ungemeinen Vergrößerung der Oberfläche durch die faserige Struktur (über 300 qm auf 1 qm). Von einem guten Gerbstoff sind folgende Eigenschaften zu verlangen. Er soll in Wasser reichlich löslich sein, von demselben aber auch leicht wieder abgegeben werden, d. h. er soll möglichst geneigt sein, der Flächenanziehung der Hautfaser zu folgen; er soll den Gesetzen der Diffusion möglichst entsprechen, d. h. eine von Wasser möglichst differente Lösung bilden, er soll endlich kolloidal oder doch amorph, niemals krystallinisch sein in dem Zustand, in welchem er von der Haut gebunden wird. Das Gerben ist nur ein spezieller Fall der Färberei, der Umstand, daß bei manchen Gerbstoffen, hauptsächlich bei den Gerbsäuren, die Gerbung durch Wasser nicht zurückgeht, bei anderen, z. B. beim Alaun, vollständig, läßt sich mit dem Verhalten der echten und unechten Farben in der Färberei vergleichen.

Zu ganz ähnlichen Resultaten kam A. Reimer<sup>3)</sup>. Immerhin stellte er schon den Satz auf, daß der tierischen Haut, wie auch der Seide und Wolle, das Vermögen zukomme, Doppelsalze zu zersetzen und aus Neutralsalzen basische Verbindungen abzuscheiden.

Noch weiter ging Chr. Heinzerling<sup>4)</sup>, welcher annahm, daß beim lohgaren Leder zwar ein Teil des Gerbstoffs durch Flächenattraktion auf der Faser niedergeschlagen, ein anderer Teil aber chemisch mit dem Coriin<sup>5)</sup> verbunden sei. Ein dritter Teil endlich sei nur mechanisch zwischen den Fasern eingelagert.

A. Müntz<sup>6)</sup> endlich bezeichnete das Leder direkt als eine chemische Verbindung. Er

<sup>3)</sup> Studien zur wissenschaftlichen Begründung der Gerberei, Dingl. pol. J. 205, S. 143.

<sup>4)</sup> Grundzüge der Lederbereitung, Braunschweig 1882, S. 8.

<sup>5)</sup> So nannte Reimer (l. c.) einen stickstoffhaltigen Körper, welchen er durch Behandlung gereinigter Blöße mit Kalkwasser erhalten hatte und welchen er als einen integrierenden Bestandteil der Haut ansah, während er nach Körner nur als Hautsubstanz im Zustand der Verquellung aufzufassen ist.

<sup>6)</sup> Compt. rend. 69, S. 1309.

stützte sich dabei auf den Umstand, daß lohgares Leder an Wasser seinen Gerbstoff nicht oder nur zum geringen Teil abgibt, sowie auf Versuche<sup>7)</sup>, welche darum sollen, daß das Maximum der Gerbstoffabsorption konstant ist, wenn auch die Resultate bei verschiedenen Gerbstoffen bedeutend und auch bei einem und demselben Gerbstoff noch um mehrere Prozente differieren.

Auch L. Schreiner<sup>8)</sup> sprach sich in einem Vortrag dahin aus, daß es nicht antriftigen Gründen dafür fehle, daß die chemische Verwandtschaft die Grundlage der Lederbildung sei.

Dagegen stellten sich v. Schröder und Pässler<sup>9)</sup> wiederum auf Seite Knapps, indem sie auf Grund verschiedener Versuchsreihen mit reinem Tannin und Hautpulver zu folgenden Resultaten kamen. Bei der Aufnahme des Gerbstoffs durch die Blöße bei der Lohgerbung hat man es mit physikalischen Prozessen zu tun. Die Menge des Gerbstoffs, die infolge von Flächenanziehung auf der Haut niedergeschlagen wird, ist wechselnd und abhängig von der Konzentration der Gerbstofflösungen, dabei ist sie aber auch begrenzt. Das Maximum ist ungefähr dann erreicht, wenn die (wasser- und aschenfreie) Blöße ihr gleiches Gewicht Gerbstoff aufgenommen hat. Dieses Maximum ist nicht durch einmalige Behandlung der Haut mit einer Gerbstofflösung zu erzielen, man muß mit schwachen Brühen beginnen und dieselben sukzessive verstärken. v. Schröder<sup>10)</sup> nannte dies die „goldene Grundregel der Lohgerberei.“

Nachdem Witt seine bekannte Färbertheorie aufgestellt hatte, lag deren Übertragung auf die Lederbildung nahe, da ja Knapp (s. o.) die Gerberei als einen speziellen Fall der Färberei bezeichnet hatte. Infolgedessen definierte Fahrion<sup>11)</sup> das Leder als eine Lösung des Gerbstoffs in der Hautfaser.

In neuester Zeit endlich sind verschiedene Arbeiten von Th. Körner<sup>12)</sup> erschienen, welche, wenn sie auch fast ausschließlich auf spekulativer Grundlage beruhen, aus dem Grunde besonderes Interesse verdienen, weil

<sup>7)</sup> Vgl. Müntz und Schön, Deutsche Gerberzeitung 1881, No. 32.

<sup>8)</sup> D. Z. 1890, S. 290.

<sup>9)</sup> Über die Gerbstoffabsorption der Haut, Dingl. pol. J. 284, Heft 11 u. 12.

<sup>10)</sup> Vgl. dessen „Gerbereichemie“, S. 640.

<sup>11)</sup> Chem.-Zeitung 1893, S. 394; Ledermarkt 1894, S. 401.

<sup>12)</sup> Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei, 10., 11. und 14. Jahresbericht der Deutschen Gerberschule, Freiberg 1899, 1900, 1903; vgl. a. D. Z. 1900, S. 544.

darin versucht wird, die modernen Theorien der physikalischen Chemie für die Erklärung des Gerbeprozesses nutzbar zu machen. Vor allen Dingen schreibt Körner der Quellung der Haut eine hervorragende Rolle zu und vermutet, daß ihr Wassergehalt mit der Aufnahmefähigkeit für Gerbstoff im Zusammenhang steht. Das Leder definiert er als tierische Haut, welche durch Einlagerung gewisser Substanzen, der Gerbstoffe, das Vermögen der molekularen Imbibition mehr oder weniger verloren hat und nur noch kapillares Imbibitionsvermögen besitzt. Diese Definition dürfte sachlich auf dasselbe hinaus laufen wie die Knappsche.

Auch darin stimmt Körner mit Knapp überein, daß er jede Mitwirkung chemischer Prozesse beim Gerbeprozeß leugnet und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil sowohl die tierische Haut, als auch die vegetabilischen Gerbstoffe nicht oder nur spurenweise elektrolytisch dissoziiert und daher auch nicht fähig seien, salzartige Verbindungen mit einander einzugehen. Nur bei der, der eigentlichen Gerbung vorausgehenden Schwellung mit Säuren hält er, auf Grund der Arbeiten von Paal<sup>13)</sup> über das Glutinpepton, chemische Prozesse nicht ohne weiteres für ausgeschlossen. Die Verbindung des Gerbstoffs mit der Haut betrachtet er als eine Adsorptionserscheinung. Er ist also mit Knapp der Ansicht, daß diese Verbindung nur an der Oberfläche der Hautfasern zu stande kommt. Gegen diese Ansicht hatte ich schon früher<sup>14)</sup> eingewendet, daß in diesem Fall ein Querschnitt der lohgaren Hautfaser sich unter dem Mikroskop als ein heller Kreis, umgeben von einem konzentrischen dunkleren Ring, präsentieren müßte und daß A. Rollett<sup>15)</sup>, welcher lohgares Leder eingehend mikroskopisch untersuchte, hiervon nichts erwähnt. Auch Körner scheinen gewisse Bedenken gekommen zu sein, denn er gibt in seiner zweiten Abhandlung an, daß die Adsorptionsverbindungen das Bestreben haben, in homogene feste Lösungen überzugehen, indem sich der adsorbierte Körper nach den Gesetzen der Diffusion in das Innere des adsorbierenden Körpers zu verbreiten suche. Von diesem Gesichtspunkt aus sei das Leder aufzufassen als tierische Haut, deren Fasern nicht von Gerbstoff umkleidet, sondern von demselben mehr oder weniger innig durchdrungen sind, wobei allerdings die äußeren Schichten mehr enthalten werden

<sup>13)</sup> Ber. 1892, S. 1202; 1896, S. 1084.

<sup>14)</sup> Ledermarkt 1894, S. 403.

<sup>15)</sup> Dingl. pol. J. 158, S. 298.

als die inneren. In seiner dritten Abhandlung verwirft Körner dagegen die Lösungstheorie wieder vollständig, weil, wenn sie richtig wäre, der Gerbeprozess bei derselben Temperatur, bei welcher er vor sich gegangen ist, umkehrbar und weil ferner die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme von der Konzentration der Gerbstofflösung unabhängig sein müßte. Beides ist aber nicht der Fall. Dagegen ist bei Oberflächenerscheinungen die Geschwindigkeit des Vorgangs proportional einerseits der Konzentration der Lösung, andererseits der Entfernung vom Sättigungssmaximum. Hiermit stehen die von v. Schröder und Pässler<sup>16)</sup> erhaltenen Resultate über die Gerbstoffabsorption der Haut, wie Körner durch Ableitung einer entsprechenden Formel nachweist, im Einklang, wenigstens für Konzentrationen bis zu 1 Proz. Bei höheren Konzentrationen wird das Gesetz entweder durch Diffusionserscheinungen verdeckt oder es treten noch andere Einflüsse auf. Aber auch Adsorptionsprozesse müssen umkehrbar sein. Wenn dies beim lohgaren Leder nicht der Fall ist, so ist die Erklärung dafür wahrscheinlich die, daß der Gerbstoff gleichzeitig mit der Adsorption eine irreversible Zustandsänderung erleidet — schon Knapp deutete Ähnliches an und hatte hauptsächlich Oxydationsprozesse im Auge, — welche vielleicht eine meßbare Zeit erfordert, so daß der Gerbeprozess umsoweniger umkehrbar wird, je mehr Zeit nach seiner Beendigung verstrichen ist. Im übrigen ist nach Körners Meinung auch schon die geringe Diffusionsgeschwindigkeit genügend, um die Beständigkeit des lohgaren Leders zu erklären. Schließlich nimmt er noch an, daß die Oberflächenentwicklung bei der tierischen Haut eine so ungeheure sei, daß der Gerbeprozess, trotzdem er an sich nur an der Oberfläche der Fasern zur Wirkung kommt, nicht eine Umkleidung, sondern eine höchst innige Durchdringung der Fasern mit Gerbstoff hervorbringe<sup>16)</sup>.

Wenn ich nach dieser Einleitung auf den eigentlichen Zweck der vorliegenden Arbeit zu sprechen komme, so möchte ich zunächst daran erinnern, daß die Wittsche Färbe-theorie von Anfang an Gegner vorfand, welche sich für eine rein chemische Erklärung des Färbevorgangs aussprachen, und daß diese

<sup>16)</sup> Gegen die beiden letzten Sätze dürften doch starke Zweifel am Platze sein. Auch eine minimale Diffusionsgeschwindigkeit müßte bei sehr langer Einwirkung des Wassers zur Geltung kommen und die Oberflächenentwicklung der Haut kann nicht so ungeheuer sein, denn Knapp (s. o.) spricht von einem Verhältnis 1:300 und auch Rollett<sup>15)</sup> erwähnt nichts von einem unendlich kleinen Durchmesser der Hautfasern.

Gegner sich seither eher vermehrt als vermindert haben. Auch ich muß heute zugeben, daß die Lösungstheorie den Gerbeprozess nicht hinreichend erklären kann. Ich halte aber letzteren nicht wie Körner für eine Adsorptionserscheinung, ich bin vielmehr durch eine Reihe praktischer Versuche und theoretischer Überlegungen zu der Überzeugung gekommen, daß die Lederbildung in der Hauptsache ein chemischer Prozess und daß das Leder als eine salzartige Verbindung von Haut und Gerbstoff aufzufassen ist. Zu dieser Behauptung veranlassen mich hauptsächlich zwei Gründe: einmal erscheint mir alles, was bis heute gegen eine chemische Bindung zwischen Haut und Gerbstoff eingewendet wurde, nicht stichhaltig zu sein, in zweiter Linie machen es meine Versuche sehr wahrscheinlich, daß bei jeder richtigen Gerbung eine Oxydation der Hautfaser stattfindet.

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

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

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

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

4. Die Haut nimmt aus konzentrierter Lösung mehr Gerbstoff auf als aus verdünnter. Die Verbindung von Haut und Gerbstoff geht somit nicht nach bestimmten Gewichts-

verhältnissen vor sich, wie dies bei allen chemischen Verbindungen der Fall ist.

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

Gegen diese Begründung läßt sich nun meines Erachtens folgendes einwenden.

ad 1. Knochen, Sehnen etc. haben allerdings mit der tierischen Haut die Eigenschaft gemein, beim Kochen mit Wasser Leim zu liefern. Ob diese verschiedenen Leimsorten chemisch identisch sind, könnte noch bezweifelt werden, aber auch wenn es der Fall ist, brauchen deshalb die Ausgangsmaterialien noch nicht chemisch identisch zu sein. Ganz sicher sind sie aber in physikalischer Beziehung verschieden und da für das, was man unter Leder versteht, die Struktur der tierischen Haut charakteristisch ist, Knochen, Sehnen etc. aber diese Struktur nicht besitzen, so können sie auch kein Leder liefern.

ad 2. Das Verhalten von Leimlösungen kann für die tierische Haut, welche chemisch und physikalisch vom Leim verschieden ist, nicht maßgebend sein. Die großen Unterschiede unter den Gerbstoffen sind nicht zu bestreiten, andererseits gibt es aber auch, wie später gezeigt werden wird, Merkmale, welche allen Gerbstoffen gemeinsam sind.

ad 3. Gerade das Beispiel der Schießbaumwolle beweist, daß bei chemischen Verbindungen der Faserstoffe deren Struktur nicht verloren zu gehen braucht. Auch beim lohgaren, und noch mehr beim chromgaren Leder kann die Verbindung zwischen Haut und Gerbstoff nicht rückgängig gemacht werden. Es gibt auch organische Salze, bei welchen der saure Substituent noch als solcher nachweisbar ist, z. B. salzaures Anilin. Ferner kann das lohgare Leder auch als ein saures Salz aufgefaßt werden oder als ein neutrales Salz, das durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Für die letztere Auffassung spricht folgender Versuch. Eine wässrige Lösung der Myrabolanengerbsäure, mit Eisenoxydsalzlösungen einen intensiv blauschwarzen Niederschlag gebend, wurde mit einer Lösung von schwefelsaurer Tonerde gefällt. Der Niederschlag, welcher kaum anders aufgefaßt werden kann, denn als Tonerdesalz der Gerbsäure, wurde abfiltriert und auf dem Filter mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen. Hierauf wurde er in reinem Wasser suspendiert und einige Tropfen einer Eisenoxydlösung zugegeben. Es trat eine deutliche Blaufärbung ein. Das Verhalten des lohgaren Leders gegen Eisensalze spricht also keineswegs gegen eine chemische Bindung zwischen Haut und Gerbstoff.

ad 4. Selbstverständlich darf man den Gerbprozeß nicht mit chemischen Reaktionen vergleichen, bei welchen ausschließlich gelöste Körper auf einander einwirken. Er gehört vielmehr zu einer Klasse von Reaktionen, bei welchen ein fester Körper aus einem Medium, in welchem er selbst nicht löslich ist, einen dritten Körper aufnimmt. Wenn ich ein Stück metallisches Eisen an feuchter Luft liegen lasse, so wird es rosten, indem es aus der Luft Sauerstoff und Wasser aufnimmt. Die Menge des gebildeten Rostes wird aber zur Gesamtmenge des Eisens in keinerlei Beziehung stehen. Bringe ich dasselbe Stück Eisen in ein feuchtes Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch, welches mehr Sauerstoff enthält als die atmosphärische Luft, so wird es höchst wahrscheinlich in derselben Zeit mehr Sauerstoff aufnehmen. Unter allen Umständen werden aber diejenigen Anteile, welche mit der Luft gar nicht in Berührung kommen, intakt bleiben. Ganz analog müssen, wenn die Haut vollständig in Leder übergehen soll, zunächst alle ihre Moleküle Gelegenheit haben, mit dem Gerbstoff in Berührung zu kommen. Dies erfordert, zum Schaden des Gerbers, oft eine sehr lange Zeit. Nach welchen Gesetzen der Austausch des in den Poren der Haut enthaltenen Wassers gegen die Gerbstofflösung vor sich geht und damit die Möglichkeit der Lederbildung auch für die nicht zu Tage liegenden Hautmoleküle eintritt, ist für die Entscheidung der Frage, ob das Leder eine chemische oder eine physikalische Verbindung ist, ganz nebensächlich. Schon Knapp hat angegeben, daß jene Gesetze im allgemeinen dieselben sind wie bei der Diffusion, und in der Tat kann man sich leicht davon überzeugen, daß die Lösung eines krystallisierten Körpers ungleich leichter in die Poren der Haut eindringt als diejenige eines Kolloids. Wenn Knapp (s. o.) trotzdem von einem guten Gerbmittel verlangt, daß es den Gesetzen der Diffusion möglichst entsprechen, dabei aber kolloidal sein soll, so liegt hierin ein gewisser Widerspruch und auf diesem Widerspruch beruhen die hauptsächlichsten Schwierigkeiten der Ledererzeugung.

Übrigens gehört auch die Bildung der Schießbaumwolle zu der oben erwähnten Klasse chemischer Prozesse, nur sind bei der Baumwollwatte die einzelnen Moleküle viel leichter zugänglich als bei der Haut, sogar noch leichter als beim Hautpulver<sup>17)</sup>). Trotz-

<sup>17)</sup> Mit Recht wurde schon von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen, daß bei der Gerbstoffbestimmung mittels Hautpulvers die Verhältnisse für die Gerbstoffabsorption wesentlich günstiger liegen als in der Praxis.

dem nimmt auch die Baumwolle aus konzentrierter Lösung mehr Salpetersäure auf als aus verdünnter<sup>18)</sup> und liefert Produkte mit stark schwankendem Stickstoffgehalt. Allerdings lassen sich diese Schwankungen darauf zurückführen, daß verschiedene Nitrierungsstufen der Cellulose existieren, aber warum sollen die Verhältnisse beim Leder nicht ähnlich liegen? Nach Paal<sup>19)</sup> enthält das Glutinpepton mindestens drei basische Stickstoffatome. Nun ist das Glutinpepton ein Derivat der tierischen Haut, aus welcher es durch Behandlung sowohl mit Säuren als mit Alkalien entsteht. Es liegt daher nahe, auch in der Haut jene drei Stickstoffatome anzunehmen, d. h. sie als eine dreisäurige Base aufzufassen. Sie würde also mit den Gerbsäuren drei Reihen von Salzen bilden, die man als Mono-, Di- und Tritannate bezeichnen könnte. Wenn nun (s. o.) das (wasser- und aschenfreie) Tritannat 50 Proz. Gerbstoff enthält, so würde das Ditannat 40, das Monotannat 25 Proz. enthalten. Auch wenn das Leder eine chemische Verbindung ist, wären somit Schwankungen im Gerbstoffgehalt zwischen 25 und 50 Proz. vollkommen erklärlich. Bei Gehalten unter 25 Proz. müßte eben noch ungegerbte Haut vorhanden sein.

ad 5. Es sind viele chemische Verbindungen bekannt, welche gegen Wasser nicht beständig sind. Schon oben wurde die hydrolytische Spaltung von Neutralsalzen erwähnt. Es liegt nahe, daß bei solchen Prozessen der wasserlösliche Substituent abgespalten wird, beispielsweise bei den Alkalisalzen der Fettsäuren (Seifen) die Base. Da beim lohgaren Leder die Base, d. h. die Haut, in Wasser unlöslich ist, so wird in diesem Fall die wasserlösliche Säure abgespalten. Ein Beispiel aus der anorganischen Chemie, das sich allerdings mit dem vorliegenden nur teilweise deckt, ist folgendes. Bringt man Antimonoxyd in konzentrierte Salzsäure, so nimmt es aus letzterer unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Antimontrichlorid Chlorwasserstoff auf. Verdünnt man nunmehr die Lösung stark mit Wasser, so wird das Antimontrichlorid wieder zersetzt, indem Antimonoxychlorid herausfällt. Allerdings wird bei dieser Zersetzung nicht das Ausgangsprodukt zurückgebildet, das Antimontrichlorid gibt nur einen Teil der aufgenommenen Salzsäure wieder ab. Aber auch das lohgare Leder gibt an Wasser nur einen Teil der Gerbsäure ab und sogar das weißgare Leder hält ungefähr 1½ Proz.

<sup>18)</sup> Vgl. Lunge und Bebie, d. Z. 1901, S. 486.

<sup>19)</sup> Ber. 1896, S. 1084 ff.

Tonerde hartnäckig zurück und gibt sie erst bei wiederholter Behandlung mit Wasser ab<sup>20)</sup>.

Schwerwiegender als die oben widerlegten Einwände Knapps gegen eine chemische Bindung zwischen Haut und Gerbstoff erscheint auf den ersten Blick derjenige Körners, daß sowohl die tierische Haut als die vegetabilischen Gerbstoffe nur spurenweise dissoziiert seien. Bei näherer Betrachtung wird man aber auch seine Stichhaltigkeit bezweifeln müssen. Daß die Haut ein chemisches Individuum ist<sup>21)</sup>, dürfte nach den Untersuchungen von v. Schröder und Pässler<sup>22)</sup> kaum mehr zweifelhaft erscheinen. Ebensowenig ist zu bezweifeln, daß die Haut, wie die leimgebenden Substanzen überhaupt, zu den Eiweißkörpern in naher Beziehung steht, gibt doch das Glutin bei der Hydrolyse mit Säuren, abgesehen vom Tyrosin, dieselben Spaltungsprodukte wie das Eiweiß<sup>23)</sup>. Nun können aber die Eiweißkörper trotz ihres hohen Molekulargewichts<sup>24)</sup> Salze bilden und zwar sowohl mit Säuren als mit Basen. Sie sind sowohl Pseudobasen, als Pseudosäuren<sup>25)</sup>, im freien Zustand leiten sie die Elektrizität nicht, dagegen sind ihre Salze mit Säuren wie mit Basen leidlich gute Leiter<sup>26)</sup>. Warum sollte sich die tierische Haut nicht ähnlich verhalten? Im Glutinpepton sind nach Paal<sup>13)</sup> die alkalischen Funktionen vorherrschend. Dasselbe scheint für die Haut zu gelten. Legt man in eine stark verdünnte Salzsäure ein genügend großes Stück Blöße, so zieht letztere in kurzer Zeit die Säure quantitativ an sich und hinterläßt reines Wasser. Es ist daher zu vermuten, daß der Säure beim Schwellprozeß nicht lediglich die Rolle zufällt, die quellende Kraft des Wassers zu erhöhen<sup>26)</sup>, sondern diejenige, die überschüssigen alkalischen Funktionen der Haut zu neutralisieren, oder allgemein, die Haut zu ionisieren, sie zu befähigen, chemische Verbindungen einzugehen. Von diesem Gesichtspunkt aus wird es begreiflich, daß die Menge der Säure, welche die Haut beim Schwellprozeß aufnimmt, bei der nachfolgenden Gerbung von großem Einfluß ist.

<sup>20)</sup> Vgl. Jettmar, Praxis und Theorie der Ledererzeugung, S. 49.

<sup>21)</sup> Reimer (loc. cit.) hatte in der tierischen Haut die eigentliche Bindegewebssubstanz,  $C_{30}H_{46}N_{10}O_{12}$ , und eine Intercellularsubstanz, das Coriin,  $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$ , unterschieden.

<sup>22)</sup> Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung verschiedener Blößen, Gerbereichemie S. 492.

<sup>23)</sup> Vgl. E. Fischer, Zeitschr. physiol. Chem. 1902, S. 70.

<sup>24)</sup> Es werden Zahlen bis zu 17000 angegeben, vgl. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, S. 20ff.

<sup>25)</sup> Vgl. Hantzsch, Ber. 1899, 575, 3066, 3109.

<sup>26)</sup> Vgl. Körner, Beiträge etc. II, S. 7.

Über die Molekulargewichte der Gerbsäuren<sup>27)</sup> ist noch nichts Sichereres bekannt. Zwar gab Körner für die Gerbsäure des Quebrachoholzes die Zahl 1272, des Eichenholzes 1148, des Kastanienholzes 1139, der Mimosa 1003 an, indessen scheint er neuerdings für reinere Produkte wesentlich niedrigere Werte gefunden zu haben. Seiner Vermutung<sup>28)</sup>, daß auch die Gerbsäuren nur Pseudosäuren seien und die Carboxylgruppe nicht frei, sondern in lactonartiger Bindung enthalten, steht die Tatsache gegenüber, daß eine Reihe von Gerbsäuren ganz ausgesprochene Säure-Eigenschaften zeigen, z. B. in wässriger Lösung Lackmus röten, also wohl auch teilweise dissoziiert sind. Auch bei der Sämischtgerbung sind, wie wir sehen werden, die Gerbstoffe Säuren. Bei der Mineralgerbung sind es Salze, deren wässrige Lösungen aber ausnahmslos sauer reagieren. In beiden Fällen ist das Molekulargewicht jedenfalls kein abnorm hohes und die Möglichkeit einer chemischen Bindung zwischen Haut und Gerbstoff noch viel weniger von der Hand zu weisen als bei der Lohgerbung. Diese Möglichkeit soll durch die nachstehende Begründung meiner zweiten Behauptung, daß jede richtige Gerbung von einer Oxydation der Hautfaser begleitet ist, wenn auch nicht zur Gewißheit, so doch zur hohen Wahrscheinlichkeit erhoben werden. Es ist zu diesem Zwecke nötig, die verschiedenen Gerbemethoden einzeln zu besprechen.

#### A. Animalische oder Sämischtgerbung.

Als Gerbmittel dienen Trane, in erster Linie der sog. braune Lebertran. Das Wesen der Gerbung besteht darin, daß die in üblicher Weise enthaarten und gebeizten Felle so lange mit Tran gewalkt werden, bis sie vollständig damit durchtränkt sind. Alsdann werden sie der Luft ausgesetzt. Unter starker Erwärmung tritt eine Oxydation des außerordentlich fein verteilten Tranes ein, gleichzeitig verändert sich auch die Hautfaser und geht unter Gelbfärbung in Sämischtleder über. Das überschüssige Fett dient unter dem Namen Degas als Schmiermittel für lohgare Leder. Das vom Degas befreite Sämischtleder bedarf, um seine volle Elastizität zu erlangen, noch einer mechanischen Behandlung durch Ziehen, Dehnen etc., des sog. „Stollens“.

Wie ich schon vor längerer Zeit<sup>29)</sup> gezeigt habe, ist das eigentliche Agens bei der Sämischtgerbung eine stark ungesättigte Tran-

fettsäure. Ihre Konstitution ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; Heyerdahl<sup>30)</sup> nennt sie Terapinsäure und gibt ihr die Formel  $C_{17}H_{26}O_2$ , sodaß sie demnach vier Doppelbindungen enthalten würde, an welche sich bei der Autoxydation Sauerstoff anlagern kann. Die Autoxydationsprodukte unterscheiden sich bekanntlich von den nicht oxydierten Fettsäuren dadurch, daß sie aus alkalischer Lösung durch Kochsalz nicht abgeschieden werden und nach der Abscheidung durch Säure in Petroläther unlöslich sind. Diese Autoxydationsprodukte sind es in erster Linie, welche die Haut in Sämischtleder verwandeln.

Zur Analyse des Sämischtleders eignet sich dieselbe Methode, die ich seinerzeit<sup>31)</sup> zur Untersuchung der oxydierten Öle vorgeschlagen habe. Bei der Behandlung mit alkoholischer Natronlauge gehen die gerbenden Substanzen in Form von Seifen, die Hautsubstanz in Form von Glutinpepton-natrium in Lösung. Filtriert man von einer geringen Menge unlöslicher Verunreinigungen ab, vertreibt den Alkohol und säuert die wässrige Lösung mit Salzsäure an, so bleibt die Hautsubstanz in Form von Glutinpepton-chlorhydrat in Lösung, während die gerbenden Substanzen sich zum größten Teil abscheiden. Ich habe schon vor längerer Zeit<sup>32)</sup> verschiedene Sorten von Sämischtleder in dieser Weise untersucht, wobei sich zunächst ergab, daß die Menge der gerbenden Substanzen eine verhältnismäßig geringe und dabei stark schwankende ist. Ich fand nämlich auf 100 Teile wasser- und aschenfreie Hautsubstanz 1,6—8,2 Teile gerbende Substanzen. Zu einem ähnlichen Resultat kamen v. Schröder und Pässler<sup>33)</sup> auf anderem Wege. Sie bestimmten in dem mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Sämischtleder den Stickstoff und berechneten aus dem Stickstoffgehalt indirekt den Gehalt an Hautsubstanz. Sie fanden auf 100 Teile wasser- und aschenfreie Hautsubstanz 2,4 bis 11,6 Proz. gerbende Substanzen. Nachdem die letzteren aus dem Sämischtleder abgeschieden, sind sie in Alkohol vollkommen löslich; in Äther löst sich nur ein Teil und

<sup>27)</sup> Collegium 1903, S. 7.

<sup>28)</sup> Beiträge etc. II, S. 12.

<sup>29)</sup> Die Theorie des Sämischtprozesses, d. Z. 1891, S. 172, 634.  
<sup>30)</sup> Chem.-Zeitg. Rep. 1896, S. 375.  
<sup>31)</sup> D. Z. 1898, S. 781.  
<sup>32)</sup> Chem.-Zeitg. 1895, S. 1002. Die dort mitgeteilten Resultate sind allerdings nicht ganz einwandsfrei, weil einerseits das Sämischtleder nicht vor der Analyse mit einem Fettlösungsmittel behandelt wurde — zur Entfernung des nur mechanisch gebundenen Fettes — und weil andererseits auf den wasserlöslichen Anteil der Oxsäuren keine Rücksicht genommen wurde.

<sup>33)</sup> Untersuchungen über die Zusammensetzung des sämischtgaren Leders. Gerbereichemie S. 623.

in Petroläther ein noch geringerer Teil. Solange sie aber mit der Hautfaser verbunden sind, lassen sie sich derselben weder durch Alkohol, noch durch irgend ein anderes Lösungsmittel entziehen. Auch die Hautfaser selbst setzt der Entgerbung einen großen Widerstand entgegen: Sämischieler liefert auch bei längerem Kochen mit Wasser keinen Leim.

Wie ist nun diese so widerstandsfähige Verbindung zwischen der Haut und den gerbenden Substanzen zu stande gekommen? Körner<sup>34)</sup> meint, man brauche eine chemische Bindung nicht anzunehmen. Er beruft sich dabei auf eine Angabe von mir, nach welcher ein Fett lediglich durch Oxydation in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich werden kann. Letzteres ist unzweifelhaft richtig; wenn ich Dorschtran in sehr dünner Schicht lange Zeit der Luft aussetze, so wird er klebrig und harzig und in Petroläther und Äther teilweise unlöslich. Immerhin fällt es schwer, eine so tiefgreifende Veränderung, wie sie die Hautfaser beim Sämischieler erleidet, lediglich einem Adsorptionsvorgang zuzuschreiben. Viel näher liegt jedenfalls die Annahme einer chemischen Bindung. In der Tat habe ich denn auch seinerzeit<sup>35)</sup> die Sämischielerbung für einen chemischen Prozeß erklärt, und da es nicht möglich ist, mit Degras, trotzdem derselbe eine beträchtliche Menge Oxsäuren enthält, Sämischieler zu erzeugen, so habe ich außerdem die Vermutung ausgesprochen, daß die Autoxydationsprodukte der ungesättigten Tranfettsäure nur im status nascens gerbend wirken.

Seither hat nun Engler<sup>36)</sup> seine Autoxydationsregel aufgestellt, welche besagt, daß ungesättigte Verbindungen für jede Doppelbindung zwei Sauerstoffatome aufnehmen, daß aber die so entstandenen Superoxyde die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an andere oxydable Substanzen (Acceptoren) leicht wieder abgeben und daß diese Hälfte erst, wenn Acceptoren nicht zugegen sind, zur weiteren inneren Oxydation des Autoxydators verwendet wird. Wenn, was kaum zu bezweifeln ist, auch die ungesättigte Tranfettsäure dieser Regel folgt, so müssen auch im Falle der Sämischielerbung Superoxyde entstehen, welche das Bestreben haben, die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an Acceptoren abzugeben. Sollte hierbei nicht die Haut selbst die Rolle des Acceptors spielen?

<sup>34)</sup> Beiträge etc. II, S. 23.

<sup>35)</sup> D. Z. 1891, S. 174.

<sup>36)</sup> Ber. 1900, S. 1101.

Um diese Frage beantworten zu können, war es zunächst nötig, die tierische Haut auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen. Schon vor einiger Zeit<sup>37)</sup> habe ich gefunden, daß eine alkalische Lösung von Hautpulver aus einer Chamäleonlösung begierig Sauerstoff aufnimmt. Allerdings ist in einer derartigen Lösung die Haut nicht mehr als solche, sondern in Form von Glutinpepton enthalten, und was für letzteres gilt, braucht nicht unbedingt auch für die Haut selbst zu gelten. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, daß letzteres im vorliegenden Fall zutrifft. Man braucht nur einen Finger eine Zeit lang in eine Chamäleonlösung zu halten und man wird beobachten, daß sich auf der Haut ein ziemlich festhafter Überzug von Mangandioxyd niederschlägt, als Beweis einer stattgehabten Reduktion des Permanganats. Um vielleicht über die Menge des von der Haut aufgenommenen Sauerstoffs etwas in Erfahrung zu bringen, wurde folgender Versuch ange stellt: 1 g Hautpulver wurde in Wasser suspendiert und unter Umschütteln mit einer Lösung von 1 g KMnO<sub>4</sub> allmählich versetzt. Zuerst trat sofortige Entfärbung ein, später nahm dieselbe mehr und mehr Zeit in Anspruch. Die letzten Portionen wurden überhaupt nur noch teilweise reduziert, die Lösung war tiefgelb gefärbt und gab mit Tonerdelösung einen Niederschlag, enthielt also Manganat. Ferner war ein Teil des ausgefällten Mangandioxyds garnicht mit der Haut in Verbindung getreten und ließ sich durch Abschlämnen beseitigen. Das tiefbraun gefärbte, oxydierte Hautpulver wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, schließlich durch Leinwand filtriert und auf dem Filter nochmals gründlich ausgewaschen. Dann wurde es bei 110° getrocknet und verascht. Der Aschengehalt des wasserfreien Hautpulvers betrug 5,21 Proz. Subtrahiert man hiervon den ursprünglichen Aschengehalt mit 0,27 Proz., so bleiben 4,94 Teile Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, entsprechend 5,63 Teilen MnO<sub>2</sub> auf 94,10 Teile oxydierte Haut. Daraus berechnet sich, nach der Gleichung 2 KMnO<sub>4</sub> = 2 MnO<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>O + 3 O, für das ursprüngliche wasser- und aschenfreie Hautpulver eine Sauerstoffaufnahme von 1,67 Proz.<sup>38)</sup>. Dabei waren aber ohne Zweifel schon Zersetzung eingetreten, wie die nachfolgenden Versuche zeigen. Ein Stück Hautblöße wurde über Nacht in eine überschüssige 1-proz. Chamäleonlösung gelegt. Es hatte

<sup>37)</sup> Chem.-Zeitung 1902, S. 677.

<sup>38)</sup> Für das Glutinpepton habe ich bei weitgehender Zersetzung eine maximale Sauerstoffaufnahme von ca. 75 Proz. gefunden, bezogen auf das Hautpulver als Ausgangsmaterial.

sich tiefschwarz gefärbt, war von lappiger, kautschukartiger Beschaffenheit und setzte dem Zerreissen nur noch einen geringen Widerstand entgegen. Zu einem weiteren Versuch wurde daher eine 0,1-proz. Chamäleonlösung gewählt und in derselben außerdem noch 2 Proz. Kochsalz aufgelöst, welch letzteres den Oxydationsprozeß zu verzögern scheint. An einem in diese Lösung gelegten Blößenstück ließ sich nunmehr deutlich verfolgen, wie die Oxydation allmählich ins Innere der Haut vorschreitet, bis letztere auf dem ganzen Querschnitt braunschwarz gefärbt erscheint. Als die oxydierte Haut jetzt mit Wasser abgewaschen wurde, hatte ihre Struktur anscheinend nicht Not gelitten<sup>39)</sup>. In Leder war sie aber auch nicht übergegangen, beim Trocknen wurde sie hart und bleichig. Da das Mangandioxyd eine schwache Säure ist, außerdem freie Valenzen enthält und im status nascens mit der oxydierten Hautfaser in Berührung kommt, so ist auch hier eine chemische Bindung keineswegs ausgeschlossen.

Auch mit anderen Oxydationsmitteln reagiert die tierische Haut. 1 g Hautpulver wurde in einem Porzellanschälchen mit 50 ccm einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat, welcher genau so viel Salzsäure zugesetzt worden war, als zur Freimachung der Chromsäure erforderlich ist, innig gemischt und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wurde auf dem Wasserbad zur Trockene verdunstet und der Rückstand durch Erwärmen mit 10 ccm Normalnatronlauge in Lösung gebracht. Dieser Lösung wurden 10 ccm Normalsalzsäure zugesetzt, alsdann wurde sie zu 50 ccm verdünnt, filtriert und in 20 ccm des klaren Filtrats die Chromsäure jodometrisch bestimmt. Es wurden 8,0 mgr gefunden, während die ursprüngliche Lösung 21,76 mg CrO<sub>3</sub> in 20 ccm enthielt. Hieraus berechnet sich für das wasserfreie Hautpulver ein Verbrauch von 4,3 Proz. CrO<sub>3</sub>, bez. eine Sauerstoffaufnahme von 1 Proz. Als derselbe Versuch mit 0,5 g Hautpulver und 10 ccm einer wässrigen Chromsäurelösung, welche ursprünglich 40,5 mg CrO<sub>3</sub> enthielten, wiederholt wurde, ging der Gehalt auf 33,6 mg zurück. Das Hautpulver hatte somit in diesem Fall nur 1,6 Proz. CrO<sub>3</sub> reduziert, bez. 0,4 Proz. Sauerstoff aufgenommen.

Endlich wurde 1 g Hautpulver mit 50 ccm einer ganz verdünnten Wasserstoffsuperoxyd-Lösung geschüttelt und etwa 1½ Stun-

<sup>39)</sup> Auch in der Textilindustrie wird die Faser zuweilen mit Oxydationsmitteln, hauptsächlich mit Chromsäure, behandelt, wobei große Vorsicht nötig ist, um eine Schädigung derselben zu vermeiden.

den damit in Berührung gelassen. Als dann wurde durch Asbest filtriert und in 20 ccm des klaren Filtrats das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jodometrisch bestimmt. Es wurden 9,50 mg gefunden gegenüber 12,04 mg in 20 ccm der ursprünglichen Lösung. Aus der Differenz ergibt sich für das wasserfreie Hautpulver ein Verbrauch von 0,78 Proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entsprechend einer Sauerstoffaufnahme von 0,37 Proz. Als die Versuchsdauer auf 14 Stunden ausgedehnt wurde, stiegen die obigen Zahlen auf 1,32 bez. 0,62 Proz.

Schulz<sup>40)</sup> hat krystallisiertes Eieralbumin mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Das so erhaltene Oxyprotein unterscheidet sich von dem Ausgangsmaterial durch einen ausgesprochenen Säurecharakter. Es ist daher wohl die Vermutung berechtigt, daß auch durch die Sauerstoffaufnahme eine Ionisierung der Hautfaser bewirkt wird.

Durch die vorstehenden Versuche dürfte bewiesen sein, daß die tierische Haut ein Reduktionsmittel und fähig ist, Sauerstoff aufzunehmen. Ferner dürfte ihr Verhalten gegen übermangansaures Kali für den Sämischoxyd — zum mindesten für einen Teil desselben — typisch sein: Sie nimmt aus dem Oxydationsmittel Sauerstoff auf und verbindet sich gleichzeitig mit dem Reduktionsprodukt. Auf den Sämischoxyd übertragen, gibt dies folgende Erklärung desselben. Bei der Autoxydation der ungesättigten Tranfettsäure entstehen Superoxyde, welche im status nascens mit der Hautfaser in Berührung sind. Letztere fungiert als Acceptor und nimmt den Superoxyden die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs ab, indem sie sich gleichzeitig mit den verbleibenden Monoxyden verbindet. Diese Verbindung kommt wahrscheinlich in der Weise zustande, daß die in den Monoxyden enthaltene Carboxylgruppe, welche ja bei der Autoxydation nicht alteriert wird, sich an ein basisches Stickstoffatom des Hautmoleküls anlagert. Allerdings muß zu diesem Zweck die Carboxylgruppe frei, sie darf nicht mehr an Glycerin gebunden sein. Nun enthalten aber die zur Sämischoerbung verwendeten Trane ausnahmslos an sich schon einen großen Prozentsatz freier Fettsäuren, in zweiter Linie wird während des Gerbeprozesses, wie bei jeder Fettoxydation noch weiteres Glycerin abgespalten, wie ich denn schon früher<sup>41)</sup> gezeigt habe, daß der Degras mehr freie Fettsäuren enthält als der Tran, aus welchem er entstanden ist. Der Umstand, daß die aus dem Sämischedler abgeschiedenen „gerbenden Sub-

<sup>40)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 1899, S. 86.

<sup>41)</sup> D. Z. 1891, S. 636.

stanzen“ in Petroläther nur teilweise unlöslich sind, deutet darauf hin, daß auch unoxydierte Fettsäuren bei der Gerbung beteiligt sind. Vermöge ihrer Carboxylgruppe sind auch sie befähigt, mit der ionisierten Hautfaser in Reaktion zu treten. Wenn man berücksichtigt, daß die ungesättigte Tranfettsäure verschiedene Oxydationsstufen bilden kann und daß die Hautmoleküle mehrsäurige Basen repräsentieren, so sind die starken Schwankungen im Gehalt des Sämischeders an „gerbenden Substanzen“ kein Hindernis für die chemische Auffassung des Gerbeprozesses. Eine gewisse Menge Fett bez. Fettsäuren enthält das Sämischeder schließlich nur mechanisch gebunden, d. h. durch Fettlösungsmittel entfernbare.

Auch insofern entspricht der Sämischederprozeß den Permanganatversuchen, als eine zu weit gehende Oxydation die Faser nachteilig beeinflußt. Es gibt einen Moment, bei welchem die Gare eben erreicht ist, und diesen Moment richtig zu erfassen, bildet eine Hauptaufgabe des Sämischeders. Läßt er die Felle zu lange im Gerbeprozeß, so wird das Leder trotz der Zurichtung nicht weich und elastisch, sondern hart bez. zunderartig und leicht zerrißbar. Der sehr bezeichnende Fachausdruck hierfür lautet: Die Felle sind verbrannt. Wahrscheinlich tritt der kritische Moment dann ein, wenn die Sauerstoffaufnahme seitens der Haut eine gewisse Grenze erreicht hat. Die nachstehende Rechnung, welche aus verschiedenen Gründen auf Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, zeigt wenigstens, daß das zulässige Maximum der Sauerstoffaufnahme kein hohes sein kann. Nehmen wir die Heyerdahlsche Formel  $C_{17}H_{26}O_2$  als richtig an, nehmen wir ferner eine vollständige Oxydation der ungesättigten Tranfettsäure an, so könnte dieselbe auf Grund ihrer 4 Doppelbindungen 8 Atome Sauerstoff aufnehmen und das so entstandene Superoxyd  $C_{17}H_{26}O_{10}$  könnte 4 Sauerstoffatome an die Haut abgeben, um selbst zu  $C_{17}H_{26}O_6$  reduziert zu werden. Auf 326 Teile des Reduktionsproduktes kämen somit 64 Teile von der Haut aufgenommenen Sauerstoffs. Nun war die größte Menge von petrolätherunlöslichen „gerbenden Substanzen“ — nur dieser Teil dürfte hier in Betracht kommen —, welche ich bei meinen Sämischeder-Analysen fand, 2,5 Teile auf 100 Teile wasser- und aschenfreie Hautsubstanz. Die letztere hätte somit, wie sich leicht berechnen läßt, in diesem Falle nur 0,5 Proz. Sauerstoff aufgenommen. Man könnte noch einen Schritt weiter gehen und berechnen, daß, wenn die obigen 0,5 Proz. einem Atom Sauerstoff entsprechen, das Mole-

kulargewicht der tierischen Haut bei ungefähr 3200 liegen würde, doch hat diese Rechnung naturgemäß wenig Zweck. Die Sauerstoffaufnahme wird in der Regel weniger als 0,5 Proz. betragen, und da sie außerdem stark schwankt, so liegt die Annahme näher, daß nur ein Teil der Hautmoleküle Sauerstoff aufnimmt und daß das Sämischeder ein Gemisch von oxydierten und nicht oxydierten Hautfasern bez. Hautmolekülen enthält.

Es liegt nun auf der Hand, daß die Superoxyde im Überschluß gebildet werden, daß also ein Teil derselben keine Gelegenheit findet, Sauerstoff an die Hautfaser abzugeben. Nach dem zweiten Teil der Englerschen Regel (s. o.) würden diese überschüssigen Superoxyde die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs zu ihrer eigenen weiteren Oxydation verwenden, d. h. sie würden eine molekulare Umlagerung erleiden. Der Degras könnte somit keine eigentlichen Superoxyde mehr enthalten. Hiermit steht im Einklang, daß es nicht möglich ist, bei der Sämischedergerbung den Tran durch Degras zu ersetzen, sowie daß letzterer keinerlei Superoxydreaktion gibt. Ich habe die ätherische Lösung eines Degras mit einer wässerigen Chromsäurelösung geschüttelt, aber keine Spur von Blaufärbung beobachten können, während die letztere bei Gegenwart einer minimalen Menge Wasserstoffsuperoxyd unter denselben Umständen sofort eintrat.

Daß die petrolätherunlöslichen „Oxysäuren“ keine Superoxyde sein können, leuchtet ein, wenn man berücksichtigt, daß zu ihrer Isolierung Verseifung des Degras nötig ist. Wie aber das Wasserstoffsuperoxyd durch Alkalien zersetzt wird, dürften auch andere Superoxyde eine Behandlung mit alkoholischer Natronlauge kaum ohne Veränderung aushalten. Ferner macht es der Umstand, daß der Degras vor der Verseifung in Petroläther vollständig löslich ist, schon einigermaßen wahrscheinlich, daß die petrolätherunlöslichen „Oxysäuren“ erst bei der Verseifung entstehen. Man könnte allerdings — und ich selbst habe dies früher getan — den obigen Umstand auch so erklären, daß die Oxysäuren zwar im freien Zustand in Petroläther unlöslich, in Form ihrer Glyceride aber darin löslich sind. Dies würde aber die weitere Schlußfolgerung nach sich ziehen, daß die freien Fettsäuren, welche, wie früher erwähnt, schon im braunen Lebertran in großen Mengen enthalten sind, an der Autoxydation bez. an der Gerbung garnicht teilnehmen, und diese Folgerung wäre, wie der nachstehend beschriebene Versuch zeigt, eine irrite.

Ein Degras (französischer sog. Büffel-Moëllon, première torse) wurde zunächst

durch Äther von seinen stickstoffhaltigen Verunreinigungen (Hautfasern, Leim etc.) befreit<sup>43</sup>). Er präsentierte sich im wasserfreien Zustand als dickes, dunkelrotes Öl. Etwa 5 g dieses Öls wurden in folgender Weise in die freien Fettsäuren und in die Glyceride zerlegt. Die Lösung in gleichen Teilen Alkohol und Petroläther wurde mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt und im Scheidetrichter unter fortwährendem Umschütteln mit wässriger Normalnatronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Die obere petrolätherische Schicht enthält nunmehr die Glycerinester bez. das Neutralfett, die untere, wässrig-alkoholische Schicht die freien Fettsäuren in Form der Natronseifen. Die Seifenlösung wurde noch wiederholt mit Petroläther ausgeschüttelt, die vereinigten Petrolätherauszüge mit ganz verdünntem Alkohol gewaschen und zur Trockene gebracht. Die Seifenlösung wurde mit Wasser stark verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und ihrerseits mit Petroläther ausgeschüttelt. So wurden gefunden ungefähr 2,4 g Neutralfett, löslich in Petroläther, unlöslich in Alkohol, und ungefähr 2,6 g freie Fettsäuren, vollkommen löslich in Alkohol und in Petroläther. Als nun in beiden Anteilen des Degras in üblicher Weise, d. h. durch Verseifen und Ausschütteln der angesäuerten wässrigen Seifenlösung mit Petroläther die „Oxysäuren“ bestimmt wurden, ergab das Neutralfett nur 4,1, die freien Fettsäuren dagegen 14,6 Proz. Hieraus ist zu schließen, daß die freien Fettsäuren sogar in viel stärkerem Maße an der Autoxydation bez. an der Sämischtgerbung beteiligt sind als das Neutralfett, daß aber die gesamten Autoxydationsprodukte zunächst in Petroläther löslich sind und erst durch die Einwirkung der alkoholischen Natronlauge darin unlöslich werden.

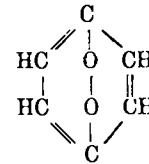
Welcher Art sind nun die im Degas enthaltenen petrolätherlöslichen Muttersubstanzen der petrolätherunlöslichen „Oxysäuren“? Da nach Engler<sup>43)</sup> auch der unoxydierte Anteil des Autoxydators, also bei der Sämischtgerbung die ungesättigte Tranfettsäure, als Acceptor fungieren kann, so könnte man auf die Vermutung kommen, daß jene Muttersubstanzen schon Reduktionsprodukte der ursprünglichen Superoxyde, also Monoxyde seien. Hierfür würde sprechen, daß auch die aus dem Sämischtleder abgeschiedenen „gerbenden Substanzen“ in Petroläther teilweise unlöslich sind. Dagegen spricht, daß der Degas unter bestimmten Umständen doch gerbend wirken kann (siehe

<sup>42)</sup> Vergl. Fahrion, d. Z. 1902, S. 1263.

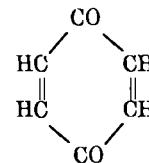
<sup>43)</sup> Vergl. d. Z. 1902, S. 86.

später), wenn auch nicht direkt auf die unveränderte Haut.

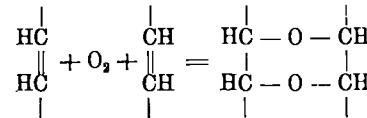
Dem gesamten Verhalten des Degras wird eine Hypothese gerecht, welche das Verhalten des Chinons als Grundlage hat. Dem letzteren kommt, wie Fittig gezeigt hat, nicht die Superoxydformel



zu, sondern es ist als Diketom



aufzufassen. Hieraus wäre zu schließen, daß das Chinon in der Superoxydform nicht existenzfähig ist. Dagegen dürfte die Reduktion, welche normales Hydrochinon liefert, über das Superoxyd erfolgen. Als Zwischenprodukt bei dieser Reduktion, wie auch bei der Oxydation des Hydrochinons, entsteht das Chinhydrion  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ , eine molekulare Verbindung des Chinons mit dem Hydrochinon, welche sehr wahrscheinlich ersteres in der Superoxydform enthält, wenn es auch bei der Zersetzung des Doppelmoleküls sich spontan zum Diketon umlagert. Diese Verhältnisse ergeben, auf den Sämischo proß übertragen, folgendes: Die bei der Autoxydation der ungesättigten Tranfettsäure zunächst entstehenden Superoxyde sind nur im status nascens fähig, Sauerstoff an die Haut abzugeben. Finden sie hierzu keine Gelegenheit, so gehen sie mit unoxydierten Molekülen der Fettsäure dem Chinhydrion entsprechende Doppelverbindungen ein, sodaß in diesem Falle der Autoxydationsvorgang in folgender Weise vor sich geht:



Bei der Verseifung werden jene Doppel-moleküle gespalten<sup>44)</sup> und die abgeschiedenen Superoxyde gehen unter molekularer Um-lagerung in die petrolätherunlöslichen Oxy-

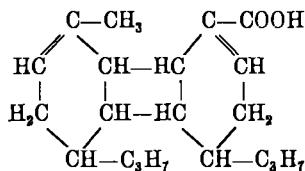
<sup>44)</sup> Daß aus Additionsprodukten ungesättigter Fettsäuren die letzteren unter Umständen regeneriert werden, haben Henriques und Künne (Chem. Rev. 1899, S. 48) gezeigt. Das Chlorjod-derivat des Oleodistearins ergab beim Kochen mit Anilin oder Chinolin wieder ungesättigtes Oleodistearin.

säuren über. Bei dieser Umlagerung hat man in erster Linie an die Bildung von Hydroxylgruppen zu denken, und in der Tat fand Lewkowitsch<sup>45)</sup> für die Oxysäuren aus geblasenen Ölen beträchtliche Acetylzahlen. Als eine Stütze für die obige Hypothese betrachte ich die neueren Arbeiten über Oxydationsvorgänge in der lebenden Zelle, wonach die Peroxyde eines Anstoßes, einer „Aktivierung“, z. B. durch Fermente<sup>46)</sup>, bedürfen, ehe sie Sauerstoff abgeben. Wenn somit die obige Hypothese allgemeinere Gültigkeit hätte, so würde die „Aktivierung“ lediglich in einer Spaltung von Doppelmolekülen bestehen.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen wäre das Sämischeder zu definieren als ein Salz, bei welchem die teilweise oxydierte Hautfaser die Rolle der Base, eine ungesättigte und ebenfalls teilweise oxydierte Tranfettsäure die Rolle der Säure spielt.

### B. Vegetabilische oder Lohgerbung.

Die pflanzlichen Gerbstoffe finden sich in Rinden, Hölzern, Wurzeln, Blättern, Früchten und pathologischen Auswüchsen (Gallen) und werden diesen Materialien durch Wasser entzogen. Über ihre Konstitution ist noch wenig bekannt, und auch dieses Wenige ist, wie Körner mit Recht hervorhebt, durchweg revisionsbedürftig. Sicher ist nur, daß die Gerbsäuren bei der trockenen Destillation mehrwertige Phenole liefern: entweder Brenzkatechin oder Pyrogallol oder beide zusammen. Körner definiert die pflanzlichen Gerbsäuren als „eigentümliche Carboxylderivate von cyclischen Kohlehydraten, die in naher Beziehung zu aromatischen Phenolcarbonsäuren und zur Terpenreihe stehen“. Ersetzt man „Kohlehydrate“ durch „Kohlenwasserstoffe“, so paßt diese Definition ohne weiteres auch für die Sylvinsäure  $C_{20}H_{30}O_4$ , den sauren Anteil des Fichtenharzes, welcher wahrscheinlich folgende Konstitution zukommt<sup>47)</sup>:



und welche vermutlich als Oxydationsprodukt des Terpentinöls  $C_{10}H_{16}$  aufzufassen ist, trotzdem der Übergang noch nicht gefunden wurde.

<sup>45)</sup> Chem. Rev. 1902, S. 151.

<sup>46)</sup> Vergl. z. B. Bach und Chodat: Über Peroxidase, Ber. 1903, S. 600.

<sup>47)</sup> Vergl. Fahrion, d. Z. 1901, S. 1208.

Daß die Gerbsäuren pflanzenphysiologisch den Harzen nahestehen, ist schon lange bekannt<sup>48)</sup>, und auch Knapp deutete diesen Zusammenhang an, wenn er schrieb: „Die den Harzen nahestehenden, aber in Wasser löslichen Körper, wie Gerbsäure und Pikrinsäure, werden von der Hautfaser mit größter Energie niedergeschlagen“. Die Ähnlichkeit der Gerbsäuren mit der Sylvinsäure äußert sich auch durch die große Oxydationsfähigkeit. Ich habe beim Studium der Sylvinsäure gefunden<sup>49)</sup>, daß es nahezu unmöglich ist, ein unoxydiertes Präparat herzustellen, so groß ist die Neigung zur Autoxydation. Dasselbe gilt von den Gerbsäuren, von welchen Körner sagt, daß sie sich unter den Händen des Experimentators verändern, indem sie in die gefärbten Phlobaphene übergehen. Letztere wurden zwar früher, nach dem Vorgang von Etti, als Anhydride der Gerbsäuren aufgefaßt; Körner<sup>50)</sup> zeigte indessen an dem Beispiel der Quebrachogerbsäure, daß sie ihre Entstehung lediglich einem Oxydationsprozeß verdanken. Letzteres war, beiläufig bemerkt, schon durch einen anderen Umstand sehr wahrscheinlich gemacht worden. Als man seinerzeit allgemein von der Löwenthal'schen Methode der Gerbstoffbestimmung (Titrieren mit Permanganat in saurer Lösung, Titerstellung mit Tannin) zur indirekt gewichtsanalytischen Hautpulvermethode überging, zeigte es sich<sup>51)</sup>, daß nur der Sumach nach beiden Methoden annähernd dieselben Resultate lieferte. In allen anderen Fällen ergab die neue Methode höhere Resultate. Nun kann die Sumachgerbsäure, welche sich durch ihre helle Farbe auszeichnet, als phlobaphenfrei angesehen werden, alle anderen Gerbsäuren enthalten mehr oder weniger Phlobaphene. Wenn demnach die phlobaphenhaltigen Gerbsäuren weniger Sauerstoff aufnehmen als die phlobaphenfreien, so sind schon hierdurch die Phlobaphene als Oxydationsprodukte der Gerbsäuren charakterisiert. Daß die letzteren sehr oxydationsfähig sind, war schon lange bekannt; beispielsweise wurde von der Eichenrinden-gerbsäure angegeben<sup>52)</sup>, daß sie in wässriger Lösung 12,8 Proz. Sauerstoff absorbieren.

Sollte nun die Ähnlichkeit zwischen der Sylvinsäure und den Gerbsäuren nicht da-

<sup>48)</sup> Vergl. z. B. Hlasiwetz, Ann. Chem. 143, S. 290; Tschirch, Arch. Pharm. 232, II, S. 1.

<sup>49)</sup> Vergl. d. Z. 1901, S. 1203, 1207.

<sup>50)</sup> Über den Gerbstoff des Quebrachoholzes, Ledermarkt 1897, No. 37, 40, 53.

<sup>51)</sup> Vergl. v. Schröder: Verhältnis der Gerbstoffgehalte nach Löwenthal und nach indirekt gewichtsanalytischer Methode, Gerbereichemie S. 290.

<sup>52)</sup> Wien. Akad. Ber. 72, S. 165; vergl. a. Jahoda, D. Z. 1891, S. 104.

durch bedingt sein, daß von den letzteren diejenigen, welche Phlobaphene liefern, ebenfalls ungesättigte Verbindungen sind, d. h. teilweise hydrierte Benzolkerne enthalten? In der Tat wurden solche von Knox und Prescott<sup>53)</sup> in der Kolagerbsäure gefunden, und schon Etti<sup>54)</sup> bezeichnete die Katechugerbsäure als eine Verbindung der Tetrahydroproto-katechusäure mit zwei Molekülen Phloroglucin.

Ein bekanntes Kriterium für die Gegenwart doppelt gebundener Kohlenstoffatome ist die Jodzahl. Böttlinger<sup>55)</sup> hat die Gerbsäuren in dieser Richtung untersucht und durchweg positive, wenn auch stark schwankende Resultate erhalten. Diese können aber auch durch Phenolhydroxylgruppen veranlaßt sein, denn nach meinen diesbezüglichen Versuchen<sup>56)</sup> reagieren zwar aromatische Kohlenwasserstoffe und Carbonsäuren nicht mit der Hübschen Jodlösung, wohl aber die Phenole, auch wenn sie nicht teilweise hydriert sind. Auch die Oxydationsfähigkeit der Gerbsäuren läßt sich durch die Anwesenheit von Phenolhydroxylgruppen vollständig erklären, man braucht nur an das Pyrogallol zu erinnern. Auch das Tannin, welches, wenn auch seine Konstitution als Digallussäure zweifelhaft geworden ist<sup>57)</sup>, doch sehr wahrscheinlich keine partiell hydrierten Benzolkerne enthält, vermag ja Sauerstoff aufzunehmen. Vielleicht bilden auch das Brenzkatechin und das Pyrogallol, welche, wie wir oben gesehen haben, für die Konstitution der Gerbsäuren in erster Linie in Betracht kommen, bei der Oxydation Superoxyde, welche, weil als solche nicht existenzfähig, molekulare Umlagerung erleiden. Jedenfalls sind die Oxydationsprodukte jener beiden Phenole, im Gegensatz zu den Chinonen, nicht krystallisierbar, sondern, analog den Phlobaphenen, amorph und dunkler gefärbt als die Ausgangsprodukte. Dagegen kann eine Superoxydbildung aus Phenolen nur unter Abspaltung von Wasserstoffatomen bzw. unter Bildung von Wasser vor sich gehen, während sie bei ungesättigten Verbindungen lediglich eine Folge von Sauerstoffaddition ist. Somit treten die Gerbsäuren erst durch die Annahme partiell hydrierter Benzolkerne in ihrem Molekül in eine völlige Analogie, nicht nur mit der Sylvinsäure, sondern auch mit der ungesättigten Tranfettsäure, denn nach Baeyer verhalten sich ja aromatische Ver-

bindungen mit teilweise hydrierten Benzolkernen wie die ungesättigten Verbindungen der Fettreihe.

Daß das, was man gemeinhin unter „Phlobaphenen“ versteht, keine Superoxyde mehr sein können, geht schon daraus hervor, daß beispielsweise zur Darstellung des Eichenphlobaphens die Vorschrift geben wird<sup>58)</sup>, die Rinde, nach vollständiger Erschöpfung mit Wasser, mit Ammoniak zu extrahieren und die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure zu fällen. Dagegen sprechen die nachfolgenden Versuche dafür, daß auch die Phlobaphene als Umlagerungsprodukte von Superoxyden aufzufassen sind, daß man sie also, analog den „oxydierten Fettsäuren“ und „oxydierten Harzsäuren“<sup>59)</sup> als „oxydierte Gerbsäuren“ bezeichnen könnte. Myrabolanenmehl<sup>60)</sup> wurde mit kaltem Wasser geschüttelt und die Lösung filtriert. Das hellgelbe Filtrat ist zunächst vollkommen klar. Nach kurzem Stehen fängt es aber an, sich zu trüben, und das Phlobaphen scheidet sich als gelber amorpher Niederschlag aus. Durch Erhitzen wird die Ausscheidung beschleunigt. Teilt man die klare Lösung in zwei Hälften und kocht die eine auf, so zeigt diese schon während des Erkaltens eine starke, rasch zunehmende Trübung, während die nicht erhitze Hälfté noch ganz blank ist. Der Luftsauerstoff kann bei der Fällung nicht beteiligt sein, denn sie tritt auch bei vollkommenem Luftabschluß ebenso rasch ein. Dagegen läßt sie sich durch Reduktionsmittel verzögern. Zwei Glasflaschen wurden zur Hälfte, die eine mit destilliertem Wasser, die andere mit einer verdünnten Lösung von schwefligeisarem Natron gefüllt. Hierauf

<sup>53)</sup> Wien. Akad. Ber. 56, S. 387.

<sup>54)</sup> Den petrolätherunlöslichen Anteil des Kologphoniums habe ich seinerzeit (D. Z. 1901, S. 1222 ff.) direkt als „Sylvinsäuresuperoxyde“ angesprochen, in Wirklichkeit ist derselbe, analog den „oxydierten Fettsäuren“, als ein Umlagerungsprodukt jener Superoxyde aufzufassen.

<sup>55)</sup> Auch die Angaben über den Myrabolanengerbstoff (Myrabolanen heißen die Steinfrüchte eines indischen Baumes, Terminalia chebula) erscheinen revisionsbedürftig. Fridolin (Diss. Dorpat 1884) fand eine nicht näher bezeichnete Gerbsäure und Gallussäure sowie als wahrscheinliche Muttersubstanz beider die krystallisierbare Chebulinsäure, welche beim Erhitzen mit Wasser im Rohr nach der Gleichung  $C_{24}H_{24}O_1 + H_2O = 2C_7H_6O_5 + C_4H_4O_1$  in Gallussäure und eine Gerbsäure zerfällt. Die Formel der Chebulinsäure wurde von Adolphi (Arch. Pharm. 230, S. 684; vergl. a. d. Z. 1893, S. 59) bestätigt, die Ausbeute betrug aber höchstens 3,5 Proz. Nach Zöllsel (Arch. Pharm. 229, S. 123) dagegen enthalten die Myrabolanen ein leicht zersetzbares Glykosid der Digallussäure, daneben Ellagengerbsäure  $C_{11}H_{10}O_1$  und etwa 1 Proz. freie Gallussäure.

<sup>56)</sup> Vergl. Körner, Beiträge etc. I, S. 25.

<sup>57)</sup> Wien. Akad. Ber. 74, S. 335.

<sup>58)</sup> Chem.-Zeitung 1897, S. 640.

<sup>59)</sup> D. Z. 1901, S. 1225 ff.

<sup>60)</sup> Vergl. Walden, Ber. 1898, S. 3, 167.

wurden beide mit einer klaren Myrabolanenlösung aufgefüllt, luftdicht verschlossen und durch Umschütteln gemischt. Während bei der ersten schon nach einer Viertelstunde eine beginnende Trübung zu beobachten war, blieb die zweite fünf Stunden lang vollkommen klar. Dann fing auch sie an, sich zu trüben; die Menge des im Verlauf einiger Tage gebildeten Niederschlags war aber offensichtlich wesentlich geringer als bei der ersten Lösung. Das Phlobaphen muß also im Gerbmaterial in einer wasserlöslichen Form vorhanden sein. Um ein aktives Superoxyd kann es sich nicht handeln: auch die ganz frische Myrabolanenlösung gibt mit Jodkalium keine Spur Jod. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß auch bei der Aautoxydation der Gerbsäuren Superoxyde entstehen, welche, falls sie nicht zur Sauerstoffabgabe gelangen, mit unoxydierten Molekülen chinhydroneartige Verbindungen eingehen, welche schon durch die Einwirkung überschüssigen Wassers in ähnlicher Weise gespalten werden wie die analogen Verbindungen im Degras durch die Verseifung. Jedenfalls entsprechen die Verhältnisse in wässrigeren Gerbstoffauszügen je länger, desto weniger denjenigen im Gerbmaterial selbst.

Das Myrabolanenphlobaphen ist im frischgefällten Zustande in Alkohol und heißem Wasser vollständig löslich. Beim Liegen an der Luft färbt es sich dunkler und wird in den obigen Lösungsmitteln teilweise unlöslich. Ganz ähnliche Erscheinungen, welche wahrscheinlich auf Wasserabspaltung zurückzuführen sind, habe ich auch bei den „oxydierten Fettsäuren“ und bei den „oxydierten Harzsäuren“ beobachtet.

Daß die Oxydationsprodukte der Gerbsäuren beim Gerbprozeß irgend eine Rolle spielen, hatte man, wenn auch nur unklar, schon vor langer Zeit erkannt. Nach Böttinger<sup>61)</sup> können für die Lederbildung überhaupt nur diejenigen Gerbsäuren in Betracht kommen, welche Phlobaphene zu bilden vermögen. Böttinger war zu dieser Ansicht dadurch gekommen, daß er bei der Behandlung von lohgarem Leder mit Alkalien nur Phlobaphene erhielt. Körner<sup>62)</sup> wendet dagegen ein, daß auch die Gerbstoffe selbst mit Alkalien Phlobaphene liefern. Er gibt zu, daß dieselben auf die Eigenschaften des Leders, hauptsächlich auf dessen Festigkeit von Einfluß sind, von ausschlaggebender Bedeutung können sie aber aus dem Grunde nicht sein, weil z. B. der als Gerbmaterial geschätzte Sumach (s. o.) sehr hell und

unveränderlich ist. Dagegen steht mit der Behauptung Böttingers im Einklang, daß das phlobaphenfreie Tannin wohl von der Haut aufgenommen wird, aber kein brauchbares Leder liefert. Dem Tanninleder fehlt das, was der Gerber den guten „Griff“ nennt, außerdem gibt es an Wasser den größten Teil seines Gerbstoffs wieder ab. Ersetzt man ferner bei der Böttingerschen Behauptung den Ausdruck „Phlobaphene“ durch „Superoxyde“, so bringt jene Behauptung die Lohgerbung in eine vollkommene Analogie mit der Sämisichgerbung, d. h. das lohgare Leder ist zu definieren als ein Salz, bei welchem die teilweise oxydierte Hautfaser die Rolle der Base, die teilweise oxydierte Gerbsäure die Rolle der Säure spielt.

Will man die Vorgänge bei der vegetabilischen Gerbung unter diesem Gesichtspunkte betrachten, so ist in erster Linie auch die Frage von Interesse, welche Rolle den Gerbsäuren im Leben der Pflanze zufällt. Auf diese Frage wurden schon ganz verschiedene Antworten gegeben. Die Gerbsäuren sollen als Schutzmittel gegen Tierfraß oder — in Form von Glucosiden — als Vehikel für die Kohlehydrate dienen. Körner<sup>63)</sup> hält die erstere Behauptung für erwiesen, die zweite bezweifelt er. Dagegen ist er der Ansicht, daß die Gerbsäuren von der Pflanze zum Aufbau von Alkaloiden, Terpenen, Harzen, überhaupt von cyclisch konstituierten Verbindungen benutzt werden. Procter<sup>64)</sup> endlich erklärt die Gerbsäuren als wertlose Endprodukte eines pflanzlichen Stoffwechsels. Ich habe mir auf Grund der schon früher entwickelten Hypothese folgende Ansicht gebildet. Die Gerbsäuren bedeuten für die Pflanze eine Art Reservoir, in welches sie jederzeit überschüssigen Sauerstoff ablagn und aus welchem sie im Bedarfsfall jederzeit Sauerstoff entnehmen kann. In beiden Fällen bedarf sie aber der Mitwirkung eines Ferments, welches einmal die Bildung der Superoxyde veranlaßt (Oxydase<sup>65)</sup>), das andere Mal die Superoxyde aus den chinhydroneartigen Doppelverbindungen, welche sie mit unoxydierten Gerbsäuremolekülen eingehen, wenn sie nicht zur Sauerstoffabgabe kommen, frei macht (Peroxidase<sup>66)</sup>). Den Phlobaphenen, welche, wie oben gezeigt wurde, schon infolge ungehinderter Einwirkung überschüssigen Wassers auf die

<sup>63)</sup> Beiträge etc. I, S. 23ff.

<sup>64)</sup> Vergl. Procter-Pässler, Gerbereichemische Untersuchungen, S. 46.

<sup>65)</sup> Vergl. Neumann Wender, Chem.-Zeitung, 1902, S. 1218.

<sup>61)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, S. 269.

<sup>62)</sup> Beiträge etc. I, S. 25.

Doppelmoleküle entstehen, dürfte als Umlagerungsprodukten der primären Superoxyde eine aktive physiologische Rolle kaum zu kommen.

Wenn man fragt, ob auch bei der Gerbung eine Mitwirkung von Fermenten möglich ist, so ist folgendes zu berücksichtigen. Für die Oxydasen wird angegeben, daß sie bei 70° zerstört werden. Die Peroxydasen sollen zwar ein einmaliges Aufkochen der Lösung aushalten, bez. nach demselben wieder regeneriert, durch wiederholtes Kochen aber ebenfalls vollständig zerstört werden. Hieraus geht hervor, daß die Gerbextrakte ganz sicher, die vom Gerber selbst hergestellten Brühen sehr wahrscheinlich keinerlei Fermente mehr enthalten, daß dagegen bei der Grubengerbung, welche direkt mit den Gerbmaterien und ohne Temperaturerhöhung arbeitet, eine Mitwirkung von Fermenten wenigstens nicht ausgeschlossen ist.

Um der Haut den zur Erzielung eines guten Leders nötigen Sauerstoff zuzuführen, kann der Lohgerber entweder die im Gerbmateriel in labiler Form enthaltenen Superoxyde möglichst vollständig ausnützen unter tunlichster Konservierung der Fermente, oder er kann während des Gerbeprozesses selbst die Neubildung von Superoxyden veranlassen, welche im status nascens Sauerstoff an die Haut abgeben. Ersteren Weg schlägt er bei der Grubengerbung, letzteren bei der Brühengerbung ein.

Bei der Grubengerbung wird bekanntlich die Extraktion des Gerbmateriells mit dem eigentlichen Gerbeprozeß kombiniert. In die Grube kommt zunächst eine Schicht des zerkleinerten Gerbmateriells, hierauf eine Haut, auf diese wieder eine Schicht Gerbmateriel u. s. w., dazu eine verhältnismäßig geringe Menge Wasser, bez. anderweitig erhaltene Gerbebrühe. Als dann werden die Gruben abgedeckt, so daß die Luft so gut wie vollständig abgeschlossen ist. Von einer Neubildung von Superoxyden kann daher nicht die Rede sein. Dagegen findet auch keinerlei Erwärmung statt, sodaß die vorhandene Peroxidase zur Wirkung kommen kann. Ob diese Mitwirkung überhaupt nötig ist, oder ob das Wasser allein zur Zersetzung der Doppelmoleküle genügt, mag einstweilen dahingestellt bleiben.

Jedenfalls wird eine Umlagerung der abgespaltenen Superoxyde zu Phlobaphenen dadurch vermieden, daß Hautmoleküle als Acceptoren vorhanden sind. Charakteristisch für die Grubengerbung ist ferner noch, daß die Gerbeflüssigkeit während der ganzen Dauer des Gerbeprozesses dieselbe Konzentration hat, sie ist immer eine kalt ge-

sättigte Lösung: dieselbe Gerbstoffmenge, welche ihr durch die Haut entzogen wird, nimmt sie ihrerseits wieder aus dem Gerbmateriel auf. Dies bedingt einerseits den Vorteil einer außerordentlich gleichmäßigen Durchgerbung, andererseits aber den Nachteil einer sehr langen Gerbedauer: ein gutes Schuhleder erfordert noch heute zu seiner Fertigstellung neun Monate und mehr. Dagegen ist es unbestreitbare Tatsache, daß trotz aller Schnellgerbemethoden die Grubengerbung auch heute noch das qualitativ am höchsten stehende Leder liefert.

Ganz analog wie bei der Sämischtgerbung nimmt die Haut bei der Lohgerbung auch unoxydierte Gerbsäuren auf, und es ist zu vermuten, daß ein gewisses Verhältnis zwischen oxydierten und nicht oxydierten Gerbsäuren für das erzielte Leder ein Optimum bedeutet. Da nun bis heute die reine Eichenlohe als bestes Gerbmateriel anerkannt ist, so könnte jenes Optimum vielleicht durch das in der Eichenlohe herrschende Verhältnis, nämlich auf 4 Teile unoxydierte 1 Teil oxydierte Gerbsäuren<sup>66)</sup> ausgedrückt sein. Hierzu ist allerdings einschränkend zu bemerken, daß auch die Nichtgerbstoffe von einem gewissen Einfluß sind.

Die Verbindung der Gerbsäure mit der Hautfaser dürfte wiederum in der Weise zu stande kommen, daß die Carboxylgruppe der ersten sich an ein basisches Stickstoffatom des Hautmoleküls anlagert. Sogar wenn die Gerbsäuren, wie Körner<sup>28)</sup> vermutet, keine eigentliche Carboxylgruppe, sondern eine Lactongruppe enthalten, wäre eine salzartige Verbindung mit dem vorwiegend alkalischen Hautmolekül möglich.

Ein ganz anderes Bild als die Grubengerbung die Brühengerbung, sie arbeitet ausschließlich mit wässrigen Lösungen der Gerbstoffe, indem mit ganz dünnen Brühen begonnen und deren Konzentration durch „Zubessern“ sukzessive verstärkt wird. Bis vor ungefähr 50 Jahren stellte sich der Gerber seine sämtlichen Brühen durch Auslaugen der Gerbmaterien selbst her. Dabei war es schon lange bekannt, daß die Temperatur beim Extrahieren von großer Bedeutung ist und daß letzteres vorteilhaft bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen wird, auf die Gefahr hin, einige Prozente Gerbstoff im Gerbmateriel zurückzulassen. Immerhin wird die Temperatur regelmäßig über 70° gehen, sodaß nach dem weiter oben Gesagten Oxydasen in derartigen Brühen

<sup>66)</sup> Nach v. Schröder (Gerbereichemie, S. 193 ff.) enthält Eichenlohe etwa 20, Quebrachoholz dagegen etwa 50 Proz. „schwerlöslichen Gerbstoff.“

jedenfalls nicht mehr vorhanden sind. Dies hat indessen kaum viel zu bedeuten, denn es ist a priori anzunehmen, daß die Gerbsäuren in verdünnter wässriger Lösung, also unter ganz anderen Verhältnissen, als sie innerhalb der Pflanze herrschen, auch ohne Mitwirkung von Fermenten Sauerstoff aufnehmen können. Andererseits ist es nicht ausgeschlossen, daß Peroxydase unzersetzt in die Brühen übergeht, ebenso auch ein Teil der Doppelmoleküle, da deren Zersetzung durch Wasser nicht durchweg eine so rapide sein wird wie bei der Myrabolanengerbsäure. Es wäre somit eine Lederbildung ähnlich wie bei der Grubengerbung, wenn auch in viel geringerem, praktisch ungenügendem Maße, nicht ausgeschlossen. Nun hat aber heute die Verwendung fabrikmäßig hergestellter Extrakte, welche natürlich für den Gerber sehr bequem ist, einen außerordentlichen Umfang angenommen. Die Konkurrenzverhältnisse bringen es mit sich, daß der Extraktfabrikant die Gerbmaterialeien möglichst vollständig auslaugen muß. Hierzu sind große Wassermengen und zu deren Verdunstung große Wärmemengen nötig. Durch die letzteren werden aber nicht nur alle im Gerbmateriale vorhandenen Fermente sicher vernichtet, sondern auch der größte Teil der Superoxyde in Phlobaphene übergeführt. Dies wird sich dadurch äußern, daß Extrakte, welche ohne besondere Gegenmaßregeln bereitet wurden, in Wasser nur schwer und unvollständig löslich sind. Dies ist denn auch in der Tat der Fall und begreiflicherweise äußert sich der obige Mißstand am meisten bei demjenigen Gerbmateriale, welches die meisten oxydierten Gerbsäuren enthält, d. h. beim Quebrachoholz. In der Tat schritt man auch bei diesem zuerst zu einschneidenden Gegenmaßregeln: die heute vielfach angewendeten „kaltlöslichen“ Quebrachoextrakte werden unter Anwendung von Reduktionsmitteln, in erster Linie Natriumsulfit oder -bisulfit<sup>67)</sup>, hergestellt. Es ist vom Standpunkt der neuen Gerbetheorie vollkommen verständlich, daß derartige Extrakte schon in kaltem Wasser löslich sind und auffallend rasch gerben, denn einerseits kommen die Gerbstoffe durch die Reduktion dem krystallisierten Zustand näher und ihre Lösungen vermögen daher leichter in die Haut einzudringen, andererseits wird die vollkommen reduzierte Gerbsäure begieriger Sauerstoff aufnehmen als die schon mit Oxydationsprodukten vermischt. Wie sieht es nun mit dieser Sauerstoffaufnahme bei der Brühengerbung aus?

Zunächst ist als ein Nachteil gegenüber der Sämisichgerbung zu konstatieren, daß das Volumen der Gerbeflüssigkeit im Verhältnis zu demjenigen der Haut ein unverhältnismäßig hohes ist. Dadurch wird die Berührung zwischen beiden eine weniger innige und die Möglichkeit, daß neugebildete Superoxyde sogleich Hautmoleküle als Aczeptoren vorfinden, wird verringert, d. h. es wird nicht zu vermeiden sein, daß ein Teil der neugebildeten Superoxyde in Phlobaphene übergeht, welche keinen Sauerstoff mehr an die Haut abgeben können. Daß dem wirklich so ist, geht schon daraus hervor, daß die Gerbebrühen sich um so dunkler färben, je länger sie im Gebrauch sind. In den sog. „Farbengängen“ sinken die Häute naturngemäß zu Boden und können daher von einer Sauerstoffaufnahme, welche nur an der Oberfläche der Flüssigkeit stattfinden kann, nichts profitieren. Bei den sog. Treib- und Haspelfarben liegen die Verhältnisse insofern besser, als die Gerbebrühe samt den Häuten periodisch oder kontinuierlich in Bewegung gehalten wird. Dasselbe ist der Fall bei der heute vielfach üblichen Gerbung in rotierenden Fässern. Zwar dürfte Körner<sup>68)</sup> darin recht haben, daß das die Gerbung beschleunigende Agens bei der Faßgerbung in erster Linie die mechanische Bewegung ist, welche fortwährend neue permeable Stellen schafft. Immerhin wird man bei dem unleugbaren Sauerstoffhunger der Gerbebrühen kaum daran zweifeln können, daß sie diesen Hunger befriedigen, wenn ihnen durch die Rotation des Fasses und durch genügenden Luftwechsel dazu Gelegenheit geboten wird. Ein weiterer Vorteil der Faßgerbung ist der, daß das Volumen der Gerbebrühe wesentlich reduziert werden kann. Trotz alledem wird bei reiner Brühengerbung die Sauerstoffaufnahme der Haut meist eine ungenügende sein, was durch die Eigenschaften des so erzielten Leders gegenüber dem grubengaren zur Genüge dokumentiert wird.

Auch nach vollendeter Gerbung dürfte eine nachträgliche Oxydation der Gerbsäuren und damit der Haut nicht völlig ausgeschlossen sein. Durch die Verbindung mit der Haut werden ja die Doppelbindungen nicht alteriert, die Gerbsäuren werden daher auch in Form von Leder, wenigstens solange noch genügend Feuchtigkeit vorhanden ist, begierig Sauerstoff aufnehmen, umso mehr, als sie ja in dieser Form eine viel größere Oberfläche besitzen als in wässriger Lösung. Schon beim Trocknen des Leders, wenn das in den

<sup>67)</sup> Vergl. z. B. D. R. P. 91 603, 103 725.

<sup>68)</sup> Beiträge etc. II, S. 18f.

Poren enthaltene Wasser allmählich durch Luft ersetzt wird, ist Gelegenheit zur Oxydation gegeben, da bekanntlich in den Trockenräumen meist durch Ventilation etc. für eine reichliche Luftzufuhr gesorgt wird. Beim Oberleder sind die Poren allerdings durch Fett ausgefüllt, doch kann in diesem Fall, wie auch beim Lagern der Häute, wenigstens an der Oberfläche eine nachträgliche Oxydation eintreten. Da vermutlich die oxydierte Haut ein gegen Wasser beständigeres Leder liefert, als die nicht oxydierte, so würde durch jene nachträgliche Oxydation eine Art Schutzdecke für die inneren Lederpartien entstehen. Hiermit steht im Einklang, daß das Leder nach längerem Lagern weniger Gerbstoff an Wasser abgibt, als unmittelbar nach vollendetem Gerbung. Aber auch die inneren Partien haben noch Gelegenheit zur Oxydation, wenn das Schmiermittel Superoxyde enthält. Bekanntlich wird das Oberleder überhaupt nicht ganz satt durchgegerbt, es gibt beim Kochen mit Wasser noch eine gewisse Menge Leim, während das Unterleder hierbei nur Leimtannat liefert<sup>69)</sup>). Es können daher die inneren, teilweise ungaren Schichten mit den Doppelmolekülen des Degras in ähnlicher Weise reagieren, wie mit denjenigen des Gerbmaterials bei der Grubengerbung. Wie die Spaltung der Doppelmoleküle zu stande kommt, mag einstweilen dahingestellt bleiben — in erster Linie hätte man wohl wieder an Peroxidase zu denken, — jedenfalls hat Simand<sup>70)</sup> gezeigt, daß einem,

mit gutem Degras geschmierten Oberleder sich nach einigen Wochen nur noch ein Teil des letzteren durch Petroläther entziehen läßt. Schon viel früher hatte Knapp darauf hingewiesen, daß das Schmieren ein wahrer zweiter Gerbprozeß und das Oberleder gleichzeitig loh- und fettgar sei.

Wenn die Gerbsäuren auch innerhalb des Pflanzenleibs als Oxydationsmittel dienen, so müssen die Gerbmaterialien auch reduzierte Superoxyde bez. Monoxyde enthalten. Vermöge der unveränderten Carboxylgruppe können auch sie mit Hautmolekülen in Verbindung treten, nur wird diese Verbindung wegen ihrer amorphen Beschaffenheit längere Zeit in Anspruch nehmen. Daß sie das Leder nachteilig beeinflussen, ist kaum zu befürchten, da ja auch die ursprünglichen Superoxyde im Leder als Monoxyde vorhanden sind. Dagegen ist es wahrscheinlich, daß die Phlobaphene ein wenig haltbares Leder liefern, da sie, wie wir beim Myrabolanenphlobaphen geschen haben, sehr leicht veränderlich sind und diese Veränderlichkeit wohl auch in Form von Leder beibehalten werden. Vielleicht hängt die gefürchtete Erscheinung des Narbenbruchs mit einem zu hohen Phlobaphengehalt des Leders zusammen, wenigstens spricht die Angabe von Parker und Gansser<sup>71)</sup> dafür, daß ein zum Narbenbruch geneigtes Leder durch Behandlung mit Bisulfit, d. h. durch Reduktion, jene Neigung verliert.

{Schluß folgt.}

## Patentbericht

### Klasse 10: Brennstoffe, Verkohlung, Verkokung, Brikettfabrikation.

Liegender Koksofen mit Fundamentkanälen. (No. 141 820. Vom 29. Juli 1902 ab. Alfred Kunow in Berlin.)

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Nutzbarmachung der Fundamentkanäle zur Vorwärmung der Verbrennungsluft. Zu dem Zwecke werden in die Fundamentkanäle Heizvorrichtungen eingebaut, welche ihre Wärme auf beliebige Weise erhalten. *a* sind die unterhalb der Kammern *b* und der Sohlenkanäle *c* liegenden Fundamentkanäle, *d* sind die seitlichen Kanäle (sogen. Meistergänge). In die Fundamentkanäle *a* sind Heizvorrichtungen *e* eingebaut, welche gemäß Fig. 1 und 2 direkt beheizt werden. Zu dem Zwecke wird die Hauptgasleitung bei *f* abgezweigt. Die Abzweigung *f* führt einerseits zu dem Brenner *g*, andererseits zu den ein-

<sup>69)</sup> v. Schröder (vergl. d. Z. 1895, S. 246) kam durch seine Lederanalysen allerdings zu dem Resultat, daß Ober- und Unterleder durchschnittlich denselben Gerbstoffgehalt aufweisen.

<sup>70)</sup> Der Gerber 1890, No. 390.

zernen Heizleitungen *i*, welche in die Wandkanäle *k* münden. Das durch *g* und *i* zugeführte Gas wird durch die im Fundamentkanal *a* vorgewärmte Luft verbrannt. Gemäß Fig. 3 und 4 erhält die Heizvorrichtung *e* ihre Wärme aus den Sohlenkanälen *c* vermittelst der Abzweigungen *l*, während die Heizöffnungen *i* nur von der Hauptleitung *f* gespeist werden.

**Patentansprüche:** 1. Liegender Koksofen mit Fundamentkanälen, dadurch gekennzeichnet, daß in die Fundamentkanäle (*a*) Heizvorrichtungen (*e*) eingebaut sind, welche die Verbrennungsluft vorwärmen. 2. Koksofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtungen (*e*) aus der Gasleitung (*f*) mit Heizgas gespeist werden. 3. Koksofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtungen (*e*) durch die Abgase der Sohlenkanäle (*c*) geheizt werden. 4. Koksofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtungen (*e*) durch Abzweigungen (*l*) mit den Sohlenkanälen (*c*) in Verbindung stehen.

<sup>71)</sup> Collegium 1902, S. 57.