

Marke früher gebrauchten; in den Ländern deklarativer Eintragung die Vermutung des besseren Rechts. Aus diesem Grunde spielt auch innerhalb des Verbandes des Madrider Abkommens das Prioritätsrecht des Art. 4 der Pariser Konvention eine wichtige Rolle.

Nun gewährt Art. 4 P. K. ein viermonatliches Prioritätsrecht von der Anmeldung im Stammlande an. Wenn das Madrider Abkommen die internationale Hinterlegung nur der im Ursprungslande eingetragenen Marke gewährt, so kann das Prioritätsrecht der P. K. nur dann mit Nutzen geltend gemacht werden, wenn die Eintragung innerhalb der Prioritätsfrist erfolgt. Da aber in Deutschland erfahrungsgemäß die Prüfung der angemeldeten Marke erhebliche Zeit, meist mehr als 4 Monate in Anspruch nimmt, würden bei einem Beitritt Deutschlands zum Madrider Abkommen die deutschen Markeninteressenten auf die Geltendmachung des Prioritätsrechts verzichten müssen.

Aus diesen Gründen rechtfertigt sich der deutsche Wunsch, das Erfordernis der im Ursprungslande bewirkten Eintragung zu beseitigen.

In England hat in der Parlamentskommission des Unterhauses bei seiner Sachverständigeneinvernahme J. Fletcher Moulton, als Verfasser des Vorentwurfs zu dem 1905 erlassenen neuen Markengesetz, selbst ausgesprochen, daß er bei der Abfassung seines Entwurfs das Ziel verfolgt habe, den Beitritt Großbritanniens zum Madrider Abkommen zu ermöglichen.

In den Vereinigten Staaten hat schon 1903 ein in dem Trade-Mark-Rekord veröffentlichter, sehr beachtenswerter Aufsatz das Bedauern darüber ausgesprochen, daß nicht alle Länder dem Madrider Abkommen beigetreten sind.

Wenn man sich die bisherigen Ergebnisse der Wirksamkeit des Madrider Abkommens vergegenwärtigt, wird man erkennen, daß gerade die chemische Industrie ein hervorragendes Interesse an der internationalen Markeneintragung hat.

Eine kurze statistische Übersicht möge dies erläutern:

In den Jahren 1893—1908 sind bei dem Berner Bureau Marken eingetragen worden:

aus Belgien	433
„ Brasilien	4
„ Cuba	6
„ Spanien	266
„ Frankreich	4081
„ Italien	177
„ den Niederlanden	976
„ Portugal	85
„ der Schweiz	1420
„ Tunis	8

somit im ganzen 7456.

Das Anwachsen der Markenhinterlegung beim Berner Bureau wird durch folgende Zahlen ersichtlich:

im Jahre 1893 wurden hinterlegt	76
„ „ 1900 „ „	368
„ „ 1905 „ „	691
„ „ 1908 „ „	905.

Zurückweisungen sind erfolgt auf Grund des Art. 5 innerhalb der Zeit von 1893—1908 1320.

Die chemische Industrie ist an diesen Eintragungen in folgender Weise beteiligt³⁾:

1893—1908.

Klasse 11: Chemische Industrieprodukte, Photographie, Gerbstoffe, Drogen	344
„ 12: Explosivstoffe	34
„ 13: Künstlicher Dünger	28
„ 14: Seife-, Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel.	230
„ 15: Färbe- und Appreturmittel . .	137
„ 40: Glas.	53
„ 41: Porzellan, Fayence, Keramik	46
„ 50: Parfümerie-, einschließlich der Toiletteartikel	772
„ 79: Pharmazeutische Artikel (einschließlich Verbandszeug, Desinfektionsmittel und Tierarzneimittel).	1441

im ganzen also 3085,

somit etwa 43,5% aller in 15 Jahren beim Berner Bureau hinterlegten Marken.

Aus diesen Gründen scheint es im Interesse der chemischen Industrie gerechtfertigt, dem Londoner Kongreß folgenden Beschluß vorzuschlagen:
 „Es ist wünschenswert:

1. daß alle Industrieländer, namentlich Deutschland, die Vereinigten Staaten und Großbritannien, dem Madrider Abkommen, betreffend die internationale Markeneintragung, beitreten,

2. daß dieses Abkommen bei der nächsten Revisionskonferenz dahin abgeändert werde

a) daß der Markenhinterlegung bei dem Berner Bureau lediglich eine formale Bedeutung zukomme,

b) daß die Anmeldung bei dem Berner Bureau nicht von der im Ursprungslande erfolgten Eintragung abhängig sei.“ [A. 176.]

Über die Vorgänge bei der Lederbildung.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 24/8. 1909.)

Die Substanzen, denen die Fähigkeit zukommt, die tierische Haut in Leder zu verwandeln, zeigen in ihrem sonstigen Verhalten große Unterschiede. Dieser Umstand wurde von Fr. Knapp, dem Begründer der wissenschaftlichen Gerbereicheime, als ein Beweis für die physikalische Natur des Gerbeprozesses aufgefaßt. Auf Grund einer früheren Arbeit¹⁾ kam ich zu der abweichenden Ansicht, daß

³⁾ Es ist zu bemerken, daß das Klassenverzeichnis des Berner Bureaus nicht sowohl vom Standpunkt der Produzenten, als vom Standpunkt der im Handel auftretenden Warengruppierung aufgefaßt ist, so daß in einzelnen Klassen auch solche Waren verzeichnet sind, die nicht aus der chemischen Industrie hervorgehen, während möglicherweise auch in andere Klassen Erzeugnisse der chemischen Industrie fallen.

¹⁾ Zur Theorie der Lederbildung, diese Z. 16, 665 (1903).

die Gerbung in ihrem wesentlichen Teile auf chemischen Prozessen beruhe, und daß allen Gerbstoffen gemeinsame chemische Merkmale zukommen. Als ein solches Merkmal erschien mir die Fähigkeit, Sauerstoff abzugeben, und zwar entweder schon vorhandenen oder solchen, der während des Verlaufs der Gerbung vom Gerbmittel infolge Peroxydbildung aus der Luft aufgenommen wird. Ich habe daher die Behauptung aufgestellt, daß bei jeder richtigen Gerbung eine Oxydation der Hautfaser stattfindet, und daß das Leder als ein Salz der oxydierten Hautfaser anzusprechen sei. Ich habe aber am Schlusse meines damaligen Artikels zugegeben, daß der obige Satz noch weiterer Begründung bedürfe und vielleicht einer eingehenderen Forschung nicht in seiner Gesamtheit standhalte. Über die Resultate dieser eingehenderen Forschung möchte ich nachstehend berichten. Seit Beginn der Versuche sind vier Jahre verstrichen, und die Resultate lagen zum größeren Teil schon vor, als die Arbeiten von E. Stiasny²⁾, sowie von Meunier und Seyewetz³⁾ erschienen.

A. Sämischgerbung.

Das Sämischleder habe ich definiert 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.

Zur Fortsetzung meiner früheren Versuche veranlaßte mich in erster Linie eine Arbeit von J. Päßler⁴⁾ über das Japanleder. Dieses Leder wird bis heute ausschließlich an einem bestimmten Platz in Japan (Jakagimnra) hergestellt und, da es für gewisse Zwecke sehr geschätzt wird, auch nach Deutschland eingeführt. Der Gerbeprozess ist bekannt: Die Häute werden abwechselungsweise im Flusse gewässert, mechanisch bearbeitet, mit Rapsöl eingerieben, an die Sonne gelegt usw.; er dauert insgesamt 2—4 Monate. Es wurde früher vermutet, daß das Leder weißgar sei, indem unter dem betreffenden Flusse ein Alaunbett liege. Diese an sich schon unwahrscheinliche Vermutung konnte Päßler durch seine Analysen widerlegen; die Asche enthält nur Spuren von Tonerde. Im übrigen kam er zu dem Schlusse, daß „im Japanleder tatsächlich ein Leder ohne jeden Gerbstoff vorliege.“

Später hat sich auch W. Eitner⁵⁾ mit dem Japanleder beschäftigt. Auch er kommt zu dem Resultat, daß es „keinen Gerbstoff enthalte, sondern als zugerichtete Blöße anzusprechen sei.“ Dem Rapsöl wird nur die Eigenschaft zugeschrieben, das Stollen zu erleichtern. Die eigentliche Gerbewirkung soll der Sonne zukommen, welche, unterstützt durch die mechanische Bearbeitung, die Hautfaser in der Weise verändert, daß das fertige Produkt mit Wasser nicht mehr quillt und beim nachherigen Trocknen nicht hart wird.

Wenn Päßler und Eitner recht hätten,

d. h., wenn es möglich wäre, ohne jede Mitwirkung eines Gerbstoffes Haut in Leder zu verwandeln, dann müßte selbstverständlich meine Oxydationstheorie, wie überhaupt jede chemische Gerbethorie, fallen. Indessen soll nachstehend gezeigt werden, daß das Japanleder in Wirklichkeit schwach sämischgar ist, indem das Rapsöl als Gerbstoff fungiert. Schon vor Jahren⁶⁾ habe ich gezeigt, daß sich bei der Sämischgerbung der Dorschlebertran durch andere Öle ersetzen läßt, indem es mir gelang, mit Hilfe von Leinöl ein dem gewöhnlichen Sämischleder ziemlich nahestehendes Produkt zu erhalten. Gemäß meinen früheren Ausführungen spielt die Jodzahl des betreffenden Öles eine wichtige Rolle. Diejenige des Dorschtrans schwankt stark, man wird sie zu 140—170 annehmen können, diejenige des Leinöls liegt zwischen 160 und 180, und die Jodzahl des Rapsöles — bei uns zumeist Rüböl genannt — beträgt höchstens 110. Demgemäß wird die gerbende Wirkung des Rüböls nur eine geringe sein. Dieser Mangel wird aber teilweise ausgeglichen durch die intensive mechanische Bearbeitung, welche die notwendige, innige Berührung zwischen Gerbstoff und Hautfaser herbeiführt⁷⁾, teilweise durch das Sonnenlicht, welches, wie alle Autoxydationsprozesse, auch die Sämischgerbung ganz wesentlich beschleunigt, was den Praktikern schon lange bekannt ist.

Das zu den nachstehend beschriebenen Versuchen benutzte Japanleder wurde mir von meinem Freund Päßler in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Während normales Sämischleder gelb ist, ist das Japanleder, vermutlich infolge der bleichenden Einwirkung des Sonnenlichtes, rein weiß. Ein weiterer Unterschied ist, daß der Narben nicht entfernt wurde. Im übrigen ist das Japanleder weich und zülig und erinnert in seinem Habitus sowohl an weißgares, als an sämischgares Leder. Es wurde zunächst darauf geprüft, ob es überhaupt den Namen Leder verdient, und zwar, da mir damals die „Heißwasserprobe“⁸⁾ noch nicht zur Verfügung stand, gemäß der Knappschens Definition. Ein Stück Japanleder wurde über Nacht in kaltes Wasser gelegt. Es saugt sich mit demselben voll und unterscheidet sich in diesem Zustand nur wenig von nasser Rohhaut. Läßt man es aber an der Luft wieder trocknen, so wird es nicht hart und bleichig, wie Blöße, sondern — besonders nach einigem Stollen — wieder weich und geschmeidig, wenn auch nicht in demselben Maße wie das Original. Dasselbe Stück wurde nunmehr mit kaltem Äther erschöpfend ausgezogen und nach völligem Verdunsten des anhaftenden Lösungsmittels wiederum in Wasser gelegt. Nach dem Auftrocknen hatten Weichheit und Geschmeidigkeit noch mehr nachgelassen, aber das Stück war weder hart, noch bleichig, noch durchscheinend, es war immer noch Leder.

Wenn nun die Gerbung des Japanleders dem Rüböl zu verdanken ist, so darf das mit Äther ausziehbare Fett nicht mehr unverändertes Rüböl, es muß vielmehr oxydiertes Rüböl sein. Letz-

²⁾ Chem.-Ztg. 1907, 1218 u. 1270; Collegium 1908, 117.

³⁾ Collegium 1908, 195.

⁴⁾ Collegium 1905, 257.

⁵⁾ Gerber 1907, 337.

⁶⁾ Diese Z. 4, 635 (1891).

⁷⁾ Vgl. meinen Artikel: Gerbung und Färbung. Chem.-Ztg. 1908, 357.

⁸⁾ Vgl. meinen Artikel: Über eine neue Methode der Lederprüfung. Chem.-Ztg. 1908, 888.

teres trifft in der Tat zu. Das gut zerkleinerte Japanleder lieferte bei der Extraktion mit Äther (5,25%) eines dicken, gelben Öls. Zum Vergleich wurde auch ein dem Handel entnommenes Rüböl analysiert. Folgende Zahlen wurden gefunden:

	Rüböl	Öl aus Japanleder
Säurezahl	2,8	60,9
Jodzahl	100,1	36,0
Prozente Oxyssäuren ¹⁰⁾	0,8	26,6

Alle Merkmale einer stattgehabten Autoxydation des Rüböls sind somit vorhanden.

Nach meinen früheren Angaben enthält nun das Sämischleder als eigentlicher Gerbstoff Oxyfett-säuren, welche, weil mit der Hautfaser chemisch verbunden, in Äther nicht mehr löslich sind, sondern erst nach der Verseifung mit überschüssigem alkoholischen Alkali in die Erscheinung treten. Ich nenne diese Art von Fettsäurederivaten zunächst „gebundene Oxyssäuren“. Zu ihrer Bestimmung wurde das mit Äther ausgezogene Japanleder mit alkoholischer Kalilauge in Lösung gebracht, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, kurze Zeit gekocht und nach dem Erkalten quantitativ und unfiltriert in einen Scheidetrichter gebracht. Hier wurde sie zweimal mit Äther ausgeschüttelt, hierauf filtriert und der teilweise im Scheidetrichter, teilweise auf dem Filter unlöslich zurückgebliebene Rückstand mit warmem Alkohol behandelt. Die filtrierte alkoholische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen. Letzterer hinterließ die „alkohollöslichen gebundenen Oxyssäuren“ in Form einer dunkelbraunen, amorphen, nahezu festen Masse. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung (s. oben) ließ sich durch Petroläther in zwei Anteile zerlegen, der lösliche Anteil bildete einen gelben, der unlösliche einen roten Sirup. Alle drei Arten von gebundenen Oxyssäuren absorbierten noch Jod. Auf das Ausgangsmaterial zurückgerechnet, ergaben sich folgende Werte:

Gebundene Oxyssäuren	%	Jodzahl
In Petroläther löslich	0,47	47,2
In Äther löslich	0,44	31,3
In Alkohol löslich	0,39	27,3

Der Vollständigkeit halber wurde in einer besonderen Portion Japanleder auch noch der Gehalt an Feuchtigkeit und Mineralstoffen bestimmt, wodurch sich folgendes Gesamtbild ergab:

Wasser	16,4%
Asche	0,5%
Durch Äther ausziehbares Fett	5,2%
Gebundene Oxyssäuren	1,3%
Hautsubstanz	76,6%
	100,0%

Der Gehalt von 1,3% an eigentlichem „Gerbstoff“ erscheint zunächst gering, doch ist zu berücksichtigen, daß einerseits, wie schon erwähnt, dem Rüböl nur eine geringe Gerbewirkung zukommt, und daß andererseits auch normale, mit Lebertran

gegerbte Sämischleder ähnliche niedrige Gehalte aufweisen können. Ich habe seinerzeit¹¹⁾ als Minimum 1,6%, bezogen auf das lufttrockene Leder, gefunden und in guter Übereinstimmung hiermit berechnen v. Schröder und Päßler¹²⁾ aus dem Stickstoffgehalt des mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Sämischleders als Minimum 2,0% der Trockensubstanz an „Gerbstoff“, und bei 16,4% Wasser 1,7%. Immerhin ist zu berücksichtigen, daß die Rohhaut, aus welcher das Japanleder hervorging, sicher auch schon eine geringe Menge „gebundener Oxyssäuren“ enthielt. Dies lehrte schon die Untersuchung eines Hautpulvers, welches nach dem Extrahieren mit Äther noch 0,70% „gebundene Oxyssäuren“ ergab, wovon 0,52% in Äther löslich. Noch durch einen weiteren Umstand wurde der „Gerbstoffgehalt“ des Japanleders verringert, wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen.

5 g des oben erwähnten Hautpulvers wurden mit Hilfe von Petroläther in vier Portionen und in Zwischenräumen von acht Tagen mit insgesamt 0,9 g Rüböl imprägniert und nachher noch fünf Wochen unter zeitweiligem Umwenden an der Luft liegen gelassen, so daß der ganze, als Nachahmung des eingangs geschilderten Gerbprozesses gedachte Versuch zwei Monate dauerte. Das nunmehr mit Äther ausgezogene Öl, sowie das entfettete Hautpulver wurden in bekannter Weise analysiert, die ursprünglichen Zahlen sind in Klammern beigesetzt:

Säurezahl	5,8	(2,8)
Jodzahl	97,6	(100,1)
Oxyssäuren	3,1 %	(0,8)
Geb. Oxyssäuren, in Äther löslich	0,50%	(0,52)
Geb. Oxyssäuren, in Alkohol lösl.	0,25%	(0,18)

Wie man sieht, war trotz der feinen Verteilung des Rüböls nur eine minimale Autoxydation desselben eingetreten. Dementsprechend war das Hautpulver auch nicht geberbt, es hatte weder seine Farbe, noch seinen Gehalt an gebundenen Oxyssäuren geändert.

Ein besseres Resultat ergaben die aus dem Rüböl abgeschiedenen Fettsäuren. Nach meiner Theorie war dies vorauszusehen, denn an der Autoxydation beteiligen sich ja lediglich die ungesättigten Fettsäuren, das Glycerin spielt dabei keine Rolle. Seine Entfernung dürfte auch aus dem Grunde vorteilhaft sein, weil den freien Fettsäuren infolge ihres ungleich niedrigeren Molekulargewichts wahrscheinlich ein höheres Diffusionsvermögen zukommt als ihren Triglyceriden.

20 g Hautpulver wurden mit den Gesamtfettsäuren aus 2 g Rüböl imprägniert und unter tunlichster Mitwirkung des Sonnenlichts zwei Monate der Luft ausgesetzt. Dabei war eine deutliche Veränderung des Geruchs und eine immer intensiver werdende Gelbfärbung des Hautpulvers zu konstatieren, welche letztere, als Beweis einer stattgehabten Gerbung, auch nach der Extraktion mit Äther bestehen blieb. Die Analyse des Ätherextraktes und des entfetteten Hautpulvers ergab folgendes:

Jodzahl	59,8	(102,5)
Oxyssäuren ¹³⁾	17,8%	(0,8)

⁹⁾ Päßler fand 4,6%, angesichts der primitiven Herstellungsweise wären natürlich auch größere Differenzen erklärlich.

¹⁰⁾ In Petroläther unlöslich.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1895, 1002.

¹²⁾ Gerbereichemie, S. 130.

¹³⁾ Nach der Verseifung mit alkoholischer Lauge.

Gebundene Oxy Säuren, in Äther	
löslich	0,67% (0,52)
Gebundene Oxy Säuren, in Alkohol	
löslich	1,27% (0,18)

Der eingetretenen Gerbung entsprach somit eine beträchtliche Autoxydation der Rübfettsäuren, sowie eine Zunahme der gesamten gebundenen Oxy Säuren um 1,24%. Da aber diesmal das Gerbmittel in Alkohol löslich war, so lag es nahe, das mit Äther erschöpfte Hautpulver auch noch mit Alkohol auszuziehen. Die Gelbfärbung verschwand dadurch nicht, wohl aber ergab die Extraktion 0,74% „alkohollösliches Fett“ in Form einer braunen, schmierigen Masse. Daraufhin wurden natürlich auch das Hautpulver und das Japanleder auf „alkohollösliches Fett“ geprüft und im ersteren 0,32%, im letzteren 0,70% gefunden. Von den Substanzen, welche seither als „gebundene Oxy Säuren“ bezeichnet wurden, war somit durchweg ein Teil zu streichen, denn daß das „alkohollösliche Fett“ für den Gerbeprozess nicht von wesentlicher Bedeutung sein kann, beweist das Japanleder, indem es auch durch die Extraktion mit Alkohol nicht in Haut zurückverwandelt wird. Es verblieb im Hautpulver ein Rest von 0,38, im Japanleder ein Rest von 0,60 und in dem mit Rübfettsäuren gegerbten Hautpulver ein Rest von 1,20% an Fettderivaten, welche sich durch keinerlei Lösungsmittel beseitigen ließen, sondern erst unter der Einwirkung alkoholischen Alkalis wieder in lösliche Produkte übergingen. Ich nenne derartige Derivate „maskiertes Fett“ oder „maskierte Oxy Säuren“. Da im Hautpulver schon 0,38% davon präexistieren, so beträgt die Zunahme bei der Gerbung mit Rübfettsäuren nur 0,82%. Noch viel geringer ist sie bei der Gerbung des Japanleders, denn daß auch hier ein Teil der 0,6% schon in der Rohhaut vorhanden war, ist nicht zu bezweifeln. Dagegen mußte es zweifelhaft werden, ob in der Tat die Gerbung des Japanleders dem Rübföl und einer minimalen Oxydation der Hautfaser zu verdanken ist. Da überhaupt eine derartige Oxydation auch für den eigentlichen Sämischprozeß noch nicht strikte bewiesen war, so machten sich eingehendere Versuche über letzteren Prozeß notwendig. Diese Versuche wurden auf Grund der Erfahrung mit Rübfettsäuren ausschließlich mit freien, flüssigen Fettsäuren ausgeführt. Ihre Löslichkeit in Alkohol macht ihre Anwendung zu einer sehr bequemen. Während nämlich in der Praxis die vegetabilischen und mineralischen Gerbstoffe ausschließlich in wässriger Lösung zur Anwendung kommen, so daß die Haut während des ganzen Verlaufs der Gerbung ihren natürlichen hohen Wassergehalt (von ca. 80%)* beibehält und erst durch die nachfolgende Trocknung auf den niedrigen gebracht wird, ist dies bei der Sämischgerbung anders. Zwar tritt auch hier die Haut mit dem hohen Wassergehalt in den Gerbeprozess ein, denn den Überschuss vorher zu

entfernen, ist nicht angängig, weil eben dadurch die Hautfasern zusammenkleben würden, und daher das Gerbmittel nicht eindringen könnte. Das Wasser muß vielmehr während des Gerbeprozesses entfernt d. h. sukzessive durch das Gerbmittel verdrängt werden. Diese Aufgabe wird den Neutralfetten dadurch erschwert, daß sie mit Wasser nicht mischbar sind. Es ist daher bei der praktischen Sämischgerbung eine intensive mechanische Bearbeitung der Haut (Walken) notwendig, um dem Tran den Eintritt in die Poren zu erzwingen. Durch diese Behandlung muß aber begreiflicherweise der Zusammenhang der Fasern notleiden, und in der Tat zeigt ja das fertige Sämischleder zwar eine große Weichheit, aber nur eine geringe Reißfestigkeit und Wasserdichtigkeit. Die flüssigen Fettsäuren sind zwar mit Wasser auch nicht mischbar, wohl aber emulgierbar. Außerdem sind sie in Alkohol löslich, welcher somit bei der Gerbung eine vermittelnde Rolle spielen kann, indem er den Wasserüberschuss der Haut löst. Bei Laboratoriumsversuchen wird man natürlich vorziehen, die Haut schon vor der Gerbung zu entwässern oder, mit anderen Worten, sie zunächst alkoholgar zu machen.

Es wurden gleichzeitig vier verschiedene Gerbversuche ausgeführt und zwar mit: a) Ölsäure, b) Rübfettsäuren, c) Leinölsäuren, d) Tranfetsäuren. Die Ölsäure war ein käufliches Destillatolein, die drei übrigen Fettsäuren wurden aus den betreffenden Ölen durch Verseifung abgeschieden und durch längeres Stehen in der Kälte und nachheriges Filtrieren von den festen Fettsäuren, welche als Ballast aufzufassen sind, größtenteils befreit. Ein größeres Hautstück wurde über Nacht in Alkohol gelegt, hierauf in vier annähernd gleich große Teile zerschnitten und die letzteren 24 Stunden lang in eine überschüssige, etwa 10%-ige, alkoholische Lösung der obigen Fettsäuren gelegt. Nach dem Herausnehmen wurden die Hautstücke nur gelinde abgepreßt — wie die Analysen zeigen, gelang dies nicht gleichmäßig —, hierauf an der Luft aufgehängt und durch zeitweiliges Ziehen, Dehnen, Stollen usw. der Prozeß des Walkens so gut als möglich nachgeahmt und die Autoxydation beschleunigt. Der Gerbeprozess dauerte im ganzen 14 Tage. In allen 4 Fällen entstand Leder, welches auch beim Versuch a weich und zülig war und beim Anpressen an Filtrierpapier keinerlei Fettfleck gab. Die eine Hälfte der Versuchsstücke wurde längere Zeit in Wasser gelegt, an welches d gar nichts, c einen geringen und b und a einen beträchtlichen Anteil der Fettsäuren abgaben. Beim nachherigen Trocknen und geringen Stollen blieben aber alle 4 Stücke Leder. Die andere Hälfte der Versuchsstücke wurde mit Alkohol ausgezogen und im Verdunstungsrickstand die Jodzahl bestimmt. Aus der Abnahme der Jodzahl wurde, gemäß dem Verhältnis $J_2:O_2$, die Menge des während der Gerbung aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs berechnet. Folgende Zahlen wurden gefunden:

	a	b	c	d
Durch Alkohol extrahierbar	23,1%	21,4%	11,8%	16,2%
Jodzahl der extrahierten Fettsäuren	84,9	66,7	57,1	73,2
„ „ ursprünglichen Fettsäuren	84,7	152,6 ¹⁴)	180,5	137,1 ¹⁵)
In Reaktion getretener O, bezogen auf die lufttrockene, fettfreie Hautsubstanz	—	2,60%	1,30%	1,35%

Von den extrahierten Hautstücken war a farblos, die übrigen drei waren gelb gefärbt. Dem entsprach auch das Verhalten bei der Wasserprobe: das Stück a erwies sich als völlig ungegerbt, es war hart, bleichig und durchscheinend geworden. Die drei übrigen Stücke dagegen blieben Leder, nur war der Grad der „Lederigkeit“ — ich finde keinen besseren Ausdruck — verschieden und entsprach genau der obigen Reihenfolge. Da ich damals die Heißwasserprobe noch nicht ausgearbeitet und außerdem auch versäumt hatte, ein Stück Haut zur Bestimmung des darin schon vorhandenen „maskierten Fettes“ zurückzubehalten, so wurden die extrahierten Haut- und Lederstücke nicht weiter untersucht. Die erhaltenen Resultate genügen zu folgenden Schlüssen:

Man hat zu unterscheiden zwischen fettgarem und sämischgarem Leder. Erstes entsteht einfach dadurch, daß das in den Poren der Rohhaut enthaltene Wasser durch Fett ersetzt wird. Das Fett wirkt ausschließlich mechanisch, als Schmiermittel, indem es das Zusammenkleben der einzelnen Fasern und Faserbündel verhindert und dieselben leicht gegeneinander verschiebbar macht. Entzieht man aber dem fettgaren Leder den Gerbstoff durch ein Fettlösungsmittel, so fällt es bei der nachherigen Behandlung mit Wasser in den Zustand der Rohhaut zurück.

Anders bei der Sämischgerbung. Hier ist eine Autoxydation des Gerbmittels unerlässlich. Fette oder Fettsäuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur trotz feiner Verteilung nicht oxydierbar sind, können auch nicht gerbend wirken. Behandelt man z. B. ein Stück entwässerter Blöße mit einer alkoholischen Stearinlösung, so erhält man auch eine Art fettgares Leder, welches aber naturgemäß, da in seinen Poren ein fester Körper zurückbleibt, weniger weich und biegsam ist als das Oleinleder und wie dieses nach dem Ausziehen mit Alkohol unveränderte Haut zurückläßt. Daß auch die Ölsäure, entsprechend der fehlenden Gerbewirkung, bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft keinen Sauerstoff aufnimmt, habe ich schon vor Jahren¹⁴⁾ konstatiert. Somit sind zur Sämischgerbung ungesättigte Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung erforderlich, und man wird a priori annehmen können, daß diejenige Fettsäure am stärksten gerbt, welche die größte Anzahl von Doppelbindungen aufweist. Hiermit stehen die Resultate der Versuche b, c und d im Einklang. Für das Rüböl kommt eine Fettsäure $C_{18}H_{32}-4O_2$ mit 2 Doppelbindungen (Rapinsäure?) und in sehr geringer Menge die Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, mit 3 Doppelbindungen in Betracht, das Leinöl enthält viel Linolensäure, und beim Dorschlebertran ist es heute nicht mehr zweifelhaft, daß er eine ungesättigte Fettsäure $C_{18}H_{28}-8O_2$ mit 4 Doppelbindungen enthält. Dieser Umstand erklärt zwanglos die Tatsache, daß seit Jahrhunderten so gut wie ausschließlich Träne zur Sämischgerbung benutzt wurden und macht die Annahme von Me u -

n i e r und S e y e w e t z³⁾, daß das im Lebertran spurenweise enthaltene Jod die Autoxydation katalytisch beschleunige, vollkommen überflüssig. Er erklärt ferner, daß bei den Versuchen b, c und d der Grad der Gerbung der Menge des in Reaktion getretenen Sauerstoffs nicht proportional ist. Hierfür existiert allerdings auch noch ein anderer Grund. Das Gerbmittel ist im Überschuß vorhanden und kann daher nicht in seiner Gesamtheit mit Hautmolekülen in unmittelbare Berührung kommen, so daß nur ein schwankender Bruchteil des insgesamt aufgenommenen Sauerstoffs an der Gerbung teilnimmt. Ohnehin ist ja gemäß der E n g l e r'schen Theorie nur die Hälfte des addierten Sauerstoffs „aktiv“, und wenn meine Gerbethorie richtig ist, so muß zweifellos eine relativ sehr geringe Menge Sauerstoff, ein Bruchteil eines Prozents vom Gewicht der hochmolekularen Haut, genügen, um letztere in Sämischleder überzuführen. Es war daher auch vorauszusehen, daß ein rein analytischer Beweis für die Oxydation der Hautfaser bei der Sämischgerbung nicht gelingen werde. Um aber auch diesen Weg nicht unversucht zu lassen, wurde ein Hautpulver mit Dorschtran sämischgar gemacht und vor und nach der Gerbung einer Verbrennung unterzogen. Die Differenzen waren in dessen so gering, daß sie ins Gebiet der Versuchsfehler fallen.

Durch die obenerwähnten vier Versuche war einwandfrei bewiesen, daß die Sämischgerbung kein bloßer Adsorptionsprozeß, daß vielmehr die Mitwirkung des Luftsauerstoffs notwendig ist. Andererseits war aber die chemische Natur des obigen Prozesses, d. h. die Oxydation der Hautfaser, noch nicht bewiesen, denn vom Standpunkt der physikalischen Gerbethorie könnte man (mit K ö r n e r) folgendes einwenden. Bei der Sämischgerbung findet allerdings eine Autoxydation des Trans oder der ungesättigten Tranfettsäuren statt, diese Oxydation ist aber keineswegs für die obige Gerbung charakteristisch, vielmehr tritt sie immer ein, wenn der Tran in dünner Schicht der Einwirkung des Luftsauerstoffs preisgegeben wird. Als Produkte der Autoxydation bilden sich gewisse amorphe (kolloidale) Körper, welche von der Haut adsorbiert werden, wodurch sie in Leder übergeht. Der chemische Prozeß dient also nur zur Erzeugung des eigentlichen Gerbstoffs, die Gerbung selbst ist dagegen ein physikalischer Prozeß.

Diesen Einwänden ist eine gewisse Berechtigung nicht abzusprechen. Daß sich der Tran auch mit Hilfe von Wolle und Baumwolle oxydieren läßt, habe ich selbst schon vor Jahren¹⁷⁾ gezeigt. Sogar ohne Verteilungsmittel können stark ungesättigte Öle amorphe Oxydationsprodukte liefern, welche in Äther und Alkohol nicht mehr löslich sind; das bekannteste Beispiel hierfür ist die Bildung des Linoxyns beim Trocknen des Leinöls. Auch der nachstehend beschriebene Versuch schien zunächst mehr für die physikalische Gerbethorie zu sprechen.

Dieser Versuch sollte die Frage beantworten, ob auch bei der praktischen Sämischgerbung die Neutralfette zweckmäßig durch die flüssigen Fettsäuren ersetzt werden. Er wurde unter Assistenz

¹⁴⁾ Durch das Stehenlassen in der Kälte wird auch die Erucasäure entfernt.

¹⁵⁾ Das Muster war alt und schon teilweise oxydiert.

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. 1893, 1453.

¹⁷⁾ Diese Z. 4, 636 (1891).

eines gelernten Sämischgerbers ausgeführt. Als Gerbemittel stellte ich einige Kilogramm flüssige Leinölfettsäure dar, als Gerbeobjekt diente ein etwa $\frac{1}{4}$ qm großes Stück eines für die Chromgerbung vorbereiteten Kalbfelles. Da es dem Gerber zu wenig geächtet erschien, wurde es zunächst einige Tage in Kalkwasser gelegt und alsdann nach dem Auswaschen abwechselungsweise mit der Leinölfettsäure eingerieben und mechanisch bearbeitet. Als Ersatz der Walke diente eine Holzkeule, mit welcher die Haut auf einer hölzernen Unterlage kräftig geschlagen wurde. Nachdem dies 3 Tage fortgesetzt worden war, wurde die Haut noch 8 Tage aufgehängt und alsdann mit Sodalösung behandelt. Es zeigte sich indessen, daß das Leder nach dem Auswaschen noch viel überschüssige Fettsäure und außerdem auch Natronseife enthielt. Es wurde daher erschöpfend mit Alkohol ausgezogen. Das so erhaltene Produkt war von tiefgelber Farbe, sehr weich und züggig, stellenweise zunderartig und dementsprechend von sehr geringer Reißfestigkeit. Durch längeres Einlegen in Wasser und nachheriges Auftrocknen wurden seine Eigenschaften nicht geändert, der Gerbeprozess war also regelrecht verlaufen. Der Versuch schien somit die oben gestellte Frage zu bejahen, indessen sprechen gegen diese Bejahung eine Anzahl praktischer Gründe, auf welche ich hier nicht einzugehen brauche. Erwähnt sei nur, daß die zur Sämischgerbung verwendeten Trane zumeist schon an sich stark sauer sind.

Ein interessantes Resultat ergab nun die Untersuchung des oben erwähnten alkoholischen Auszugs. Es ließ sich nämlich daraus u. a. ein ziemlich dünnflüssiges, gelbes, beim Erkalten nicht erstarrendes, in Petroläther lösliches, stickstoffreies und vollkommen neutrales Öl isolieren. Bei der Verseifung lieferte es aber eine wasserlösliche Seife und bei deren Zersetzung 99,5% echte Säuren, davon 86,4% in Petroläther, 5,5% in Äther, 7,6% in Alkohol löslich. Diese Säuren wurden beim Erwärmen auf dem Wasserbad anscheinend nicht verändert, beim Erhitzen im Schrank auf 105–110° färbten sie sich dunkler und wurden in Sodalösung teilweise unlöslich. Verseifung mit alkoholischem Kali lieferte aber wiederum helle, in Sodalösung lösliche Säuren. Da eine Bildung von Säureanhydriden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschlossen ist¹⁸⁾, so kann es sich in dem neutralen Öl nur um ein Gemisch von Lactonen handeln, und da diese Lactone bei gewöhnlicher Temperatur entstanden sind, so muß die tierische Haut die Fähigkeit haben, gewissen Oxyfettsäuren Wasser zu entziehen. Man wird diese Fähigkeit eine katalytische nennen müssen, denn Hautpulver nimmt wohl aus feuchter Luft Wasser auf, gibt es aber an trockene auch wieder ab. Da nun, wie später gezeigt wird, auch derartige Lactone existieren, welche in allen Lösungsmitteln unlöslich sind, so könnte man tatsächlich zu der Ansicht kommen, daß die Haut bei der Sämischgerbung keinerlei chemische Veränderung erleidet, daß sie vielmehr zunächst als Verteilungsmittel die Autoxydation des Trans oder der ungesättigten Tranfettsäuren begünstigt, daß sie alsdann aus einem Teil der Autoxydations-

produkte Wasser abspaltet und daß sie schließlich die so entstandenen amorphen und unlöslichen Lactone auf sich niederschlägt, um dadurch in Leder überzugehen. Es muß aber gleich hier betont werden, daß ein derartiger Prozeß keine Kolloidfällung im Sinne S t i a s n y s ist, denn die Wasserabspaltung, d. h. die chemische Veränderung des Gerbstoffs ist, wie aus der Existenz des oben beschriebenen, petrolätherlöslichen Lactons hervorgeht, der primäre Prozeß. Auch ließ sich durch weitere Versuche der Nachweis erbringen, daß die eigentliche Sämischgerbung keine derartige Lactonfällung ist. Bei diesen Versuchen hat mir die H e i ß w a s s e r p r o b e⁸⁾ wertvolle Dienste geleistet.

Da ich vom Japanleder ausgegangen war, so mag zunächst dessen Verhalten bei der Heißwasserprobe besprochen werden. Es lieferte, je nach der Dicke des Leders und der Stelle, wo die Proben entnommen wurden, ganz verschiedene Werte für die Wasserbeständigkeit („W. B.“), nämlich 39,8, 23,9, 15,7. Kontrollbestimmungen zeigten aber bei einer und derselben fein geraspelten und gut durchgemischten Portion genügende Übereinstimmung, z. B. wurde anstatt 15,7 die W. B. 14,2 gefunden. Die Schwankungen dürften dadurch zu erklären sein, daß die primitive Gerbemethode eine ungleichmäßige Verteilung des in ungenügender Menge vorhandenen Gerbstoffs bedingt. Bei der eigentlichen Sämischgerbung wird ein starkwirkendes Gerbemittel in ziemlichem Überschuß angewendet und dieser Überschuß nach vollendeter Gerbung wieder entfernt. Trotzdem wird auch hier die W. B. 100 wohl nie erreicht, und es ist große Sorgfalt nötig, um hornige Stellen und Ausschußware zu vermeiden. Beim Japanleder dagegen beträgt die Menge des Rüböls, eines schwachen Gerbstoffs, nur 1–2% der ursprünglichen nassen Haut, wofür allerdings der gesamte Gerbstoff im fertigen Leder verbleibt. Wenn auch das Sonnenlicht ein mächtiger Faktor ist, so bleibt doch das Gerbeverfahren ein durchaus ungenügendes. Dem entsprechen aber auch, wie E i t n e r hervorhebt, große Posten von Ausschußware, und dem entspricht auch das Resultat der Heißwasserprobe: Das Japanleder ist zwar bis zu einem gewissen Grade sämischgar, zum größten Teil besteht es aber aus unveränderter Hautsubstanz. Trotzdem beweist die Heißwasserprobe m. E. auch, daß das Japanleder einen chemischen Prozeß hinter sich hat, denn ich glaube nicht, daß sich die W. B. der Rohhaut durch bloße mechanische Bearbeitung auf 39,8 erhöhen läßt.

Die nachstehend beschriebenen Gerbeversuche wurden ausschließlich mit einer flüssigen Tranfettsäure ausgeführt, welche ich aus einem frischen Dorschlebertran in größerer Menge dargestellt hatte. Ihre Jodzahl betrug 190,1, in Petroläther war sie vollkommen löslich.

5 g Hautpulver (von anderer Herkunft als das seither angewandte) wurden mit obiger Säure vollständig durchtränkt, kräftig abgepreßt, auf Filtrierpapier ausgebreitet und unter öfterem Umdrehen 6 Tage an der Luft liegen gelassen. Hierauf wurde sukzessive mit Petroläther, Äther und Alkohol extrahiert. Die so erhaltenen Oxyssäuren wurden in derselben Reihenfolge dunkler und dickflüssiger, addierten aber sämtlich noch Jod. Es wurden gefunden.

¹⁸⁾ Vgl. das diesbezügliche Verhalten der Ölsäure, Chem.-Ztg. 1907, 434; diese Z. 21. 168.

	Jodzahl
2,880 g Oxysäuren, in Petroläther löslich,	97,2
0,873 „ „ „ Äther „	73,5
0,5965 „ „ „ Alkohol „	51,5

Das extrahierte Hauptpulver war noch stark gelb gefärbt, seine W. B. wurde zu 72,8 ermittelt, sie war also trotz nur einmaliger Behandlung fast so hoch wie diejenige eines normalen Handelsleders⁸⁾. Ohne Zweifel ist dies einerseits der großen Oberfläche des Hauptpulvers, andererseits dem großen Gerbstoffüberschuß zuzuschreiben. Das entfettete Hauptpulver enthielt

maskierte Oxysäuren, in Petroläther löslich,	0,44%
„ „ „ Äther „	0,83%

Für das Hauptpulver wurden selbst die entsprechenden Zahlen zu 0,35 und 0,15% ermittelt, so daß sich eine Gesamtzunahme der maskierten Oxysäuren von 0,77% ergab.

Bei weiteren Versuchen gelangte das Gerbmittel in alkoholischer Lösung zur Anwendung. 10 g Hauptpulver wurden 2 Tage lang in eine 10proz. alkoholische Lösung der Tranfettsäure gelegt, hierauf durch Leinwand filtriert und mit der Hand abgepreßt. Etwa 1,5 g des derart gefetteten Hauptpulvers wurden sofort mit Alkohol ausgezogen und an der Luft getrocknet: W. B. 7,3. Der Rest wurde erst nach 10tägigem Liegen an der Luft mit Alkohol ausgezogen. Der Verdunstungsrückstand wog 0,902 und zeigte die Jodzahl 111,6. Die Gerbstoffmenge betrug somit bei diesem Versuch nur etwa 10% des Hauptpulvers gegenüber einigen 40% bei dem Versuch ohne Lösungsmittel. Dem entsprach auch die wesentlich geringere W. B. 30,2. Der Rest des angerbten Hauptpulvers wurde 2 Tage in eine 15proz. Lösung der Tranfettsäure gelegt und dann genau wie oben verfahren. Die W. B. war auf 57,8 gestiegen. Der nunmehrige Rest wurde 2 Tage in eine 20proz. Lösung des Gerbmittels gelegt und weiter wie oben behandelt: W. B. 73,6, maskierte Oxysäuren 1,93%, Zunahme derselben 1,43%.

Durch diese Versuche ist von neuem bewiesen, daß bei der Sämischgerbung eine Autoxydation der ungesättigten Tranfettsäure unbedingt erforderlich ist. Ferner beweisen sie, daß proportional der fortschreitenden Gerbung auch die W. B. steigt, und daß somit letztere ein zuverlässiges Maß für den Grad der Gerbung darstellt.

Es war zu vermuten, daß auch die gesamte Gerbung in Lösung möglich ist, wenn man der letzteren den nötigen Luftsauerstoff zuführt. Demgemäß wurden 2 g Hauptpulver in 100 ccm einer 10%-igen alkoholischen Lösung der Tranfettsäure gebracht und in diese Lösung unter zeitweiligem Umschütteln 20 Stunden lang Luft eingeleitet. Der Erfolg entsprach nicht der Erwartung, das mit Alkohol erschöpfte Hauptpulver war so gut wie gar nicht gefärbt und zeigte nur die W. B. 6,3. Eine Untersuchung der Lösung erwies auch den Grund hierfür: es war in Ermangelung der feinen Verteilung nur eine minimale Oxydation eingetreten. Bei einem neuen Versuch wurde daher in der Weise verfahren, daß 3 g Hauptpulver direkt in 100 ccm Tranfettsäure gebracht, letztere auf dem Wasserbad erwärmt, und unter öfterem Umschütteln 8 Stunden lang Luft eingeleitet wurde. Das mit Alkohol ausgezogene Hauptpulver war deutlich gelb, ergab aber

nur die W. B. 14,2. Derselbe Versuch wurde in der Weise wiederholt, daß das Hauptpulver zunächst durch Erhitzen entwässert und noch warm in die Tranfettsäure gebracht wurde. Das Resultat war ungleich besser: W. B. 39,1. Das von den beiden letzten Versuchen übrig gebliebene, teilweise gerbte Hauptpulver wurde in frische Tranfettsäure gebracht, und in letztere bei Wasserbadtemperatur 30 Stunden lang Luft eingeleitet. Das nunmehr mit Alkohol ausgezogene Hauptpulver zeigte die W. B. 75,3 und den hohen Gehalt von 4,14% maskierten Oxysäuren, Zunahme 3,64%.

Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt deutlich, daß die W. B. und der Grad der Gerbung keineswegs der Zunahme der maskierten Oxysäuren proportional ist:

	W. B.	Zunahme der maskierten Oxysäuren
I.	72,8	0,77%
II.	73,6	1,43%
III.	75,3	3,64%

Da der Versuch III bei höherer Temperatur ausgeführt wurde, welche die Wasserabspaltung begünstigt, so lag die Vermutung nahe, daß hier die maskierten Oxysäuren nur zum Teil von der eigentlichen Gerbung herrührten, zum andern Teil dagegen von unlöslichen Lactonen. Diese Vermutung wurde durch folgenden Versuch bestätigt.

Die beim Versuch II erhaltenen 0,0745 g (maskierter) Oxysäuren wurden in Alkohol gelöst und mit dieser Lösung 1 g Hauptpulver imprägniert. Nach 6 tägigem Liegen wurde letzteres mit warmem Alkohol ausgezogen, welcher 0,046 g Substanz hinterließ. Somit waren 0,0385 g oder 3,8% des Hauptpulvers von letzterem in Form alkoholunlöslicher Lactone zurückgehalten worden. Gemäß den Versuchen I und II müßte diese Menge zur Gerbung vollständig genügen, wenn die letztere lediglich auf einer Adsorption kolloidaler Lactone beruhen würde. Nun war das Hauptpulver zwar deutlich gelb gefärbt, seine W. B. betrug aber nur 3,4. Daraus folgt zunächst, daß auch eine bleibende Gelbfärbung der Haut noch keine Sämischgerbung beweist. Des weiteren läßt sich aber aus obigem Versuch noch der wichtige Schluß ziehen, daß die maskierten Oxysäuren als solchen nicht gerbend wirken und daß daher die Sämischgerbung kein Adsorptions-, sondern ein chemischer Prozeß ist. In der Tat ließ sich durch weitere Versuche der Beweis erbringen, daß das gerbende Prinzip nicht Lactone, sondern — gemäß meiner Theorie — Peroxyde sind. Dabei wirken diese Peroxyde nicht, wie ich früher annahm, nur im status nascendi gerbend, sie sind vielmehr existenzfähig und gerben auch in Lösung.

Die flüssige Tranfettsäure wurde in etwa 1 mm dicker Schicht auf flachen Porzellantellern unter tunlichster Mitwirkung des Sonnenlichtes lange Zeit — im Maximum 4 Monate — der Luft ausgesetzt. Sie ging dabei in eine zähe, gelbe, kautschukartige Masse über, welche in Alkohol noch vollständig, in Äther und Petroläther nur noch teilweise löslich war. Die alkoholische Lösung wurde in der Weise auf aktiven Sauerstoff geprüft, daß sie mit einer frisch bereiteten alkoholischen Jodkaliumlösung geschüttelt und nach einigem Stehen mit Wasser stark

verdünnt und mit Stärkelösung versetzt wurde. Es trat eine intensive Blaufärbung ein, während ein blinder Versuch farblos blieb. Dieser Befund bestätigt auch für die ungesättigten Tranfettsäuren die Englersche Autoxydationsregel, d. h. es lagern sich nicht Sauerstoffatome, sondern Sauerstoffmoleküle an die doppelgebundenen Kohlenstoffatome an und es entstehen als primäre Autoxydationsprodukte Peroxyde, oder Peroxysäuren¹⁹⁾. Dagegen scheint der weitere Satz, daß die Peroxyde die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an oxydable Substanzen (Acceptoren) „leicht“ wieder abgeben, im vorliegenden Falle nur mit einer gewissen Einschränkung zu gelten, denn die Reaktion zwischen den Peroxysäuren und dem Jodkalium ist eine ziemlich langsame. Je größer der Überschuß an letzterem, und je länger seine Einwirkung, desto mehr freies Jod wird gebildet. Zusatz von Salzsäure scheint die Reaktion allerdings stark zu beschleunigen, da aber alkoholische Salzsäure schon für sich aus alkoholischer Jodkaliumlösung Jod freimacht, so wurde von derartigen Versuchen abgesehen.

Daß die Autoxydationsprodukte ungesättigter Fettsäuren noch Jod addieren, habe ich schon vor Jahren²⁰⁾ konstatiert, und da, wie schon früher erwähnt, die Ölsäure bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt keinen Sauerstoff aufnimmt, so habe ich damals die Vermutung ausgesprochen, daß auch bei der Autoxydation mehrfach ungesättigter Fettsäuren stets eine Doppelbindung intakt bleibt. In der Tat haben später Engler und Frankenstein²¹⁾ gefunden, daß bei der Autoxydation des Dimethylfulvens von den drei vorhandenen Doppelbindungen nur zwei durch Sauerstoffmoleküle abgesättigt werden. In allerjüngster Zeit hat M. Tsuchijima²²⁾ ein Autoxydationsprodukt der von ihm in verschiedenen Fischtranen nachgewiesenen Clupanodonsäure, $C_{18}H_{28}O_2$, analysiert und die annähernde Zusammensetzung $C_{18}H_{28}O_6$ festgestellt, so daß also in diesem Falle sogar zwei von den vier Doppelbindungen intakt geblieben wären. Allerdings hat Tsuchijima²²⁾ die Jodzahl der betreffenden Peroxysäure nicht bestimmt, man kann aber auch aus derselben keine sicheren Schlüsse ziehen, weil einerseits wohl stets Gemische vorliegen, und weil andererseits sehr wahrscheinlich die Autoxydation stets von Polymerisationsvorgängen begleitet wird. Erwähnt sei noch, daß bei den üblichen Methoden der Jodzahlbestimmung der aktive Sauerstoff insofern nicht geniert, als die Peroxysäuren nur kurze Zeit mit wässriger Jodkaliumlösung in Berührung kommen.

Auch im vorliegenden Falle addierten die Tranperoxysäuren noch Jod. Beispielsweise wurden aus etwa 10 g Tranfettsäure erhalten:

	Peroxysäure I	II	III
Menge . .	4,331 g	1,713 g	2,696 g
Farbe . .	hellgelb	tiefgelb	dunkelrot

¹⁹⁾ Vgl. die Nomenklatur der Peroxyde von Baeyer und Villiger, Berl. Berichte **33**, 2480 (1900).

²⁰⁾ Chem.-Ztg. 1893, 1850.

²¹⁾ Berl. Berichte **34**, 2940 (1901).

²²⁾ J. of the College of Engineering, Tokio **4**, 193 (1908).

Konsistenz	dickflüssig	sirupförmig	nahezu fest
Löslich in	Petroläther	Äther	Alkohol
Jodzahl .	57,8	52,1	47,0

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde vergleichsweise in der Art bestimmt, daß je 0,5 g Peroxysäure in 10 ccm Alkohol gelöst, dazu 10 ccm frischbereitete alkoholische Jodkaliumlösung zugefügt, nach 24 Stunden mit 100 ccm Wasser verdünnt und Stärkelösung zugegeben wurde. Das freigeordnete Jod wurde alsdann mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfatlösung titriert. Der Verbrauch betrug 0,35, 1,55, 1,25 ccm. Daß er bei I am geringste ist, dürfte davon herrühren, daß diese Fraktion den gesamten unveränderten Anteil der Tranfettsäuren enthält, darunter auch eine ganz geringe Menge fester Säuren, welche bei längerem Stehen kristallisieren. Fraktion II dürfte in der Hauptsache aus unveränderten Peroxysäuren bestehen, während Fraktion III wahrscheinlich schon Umlagerungsprodukte enthält. Die Peroxysäuren sind nämlich zwar in Lösung einigermaßen, in Substanz dagegen weniger beständig. Schon bei längerem Lagern läßt die Jodkaliumreaktion nach, bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad verschwindet sie vollständig, und noch rascher verschwindet sie, wenn die Peroxysäuren mit Alkali behandelt werden. Gemäß der Englerschen Regel verwenden die Peroxyde in Abwesenheit von Acceptoren ihren aktiven Sauerstoff zur „eigenen inneren Oxydation“, die primäre Veränderung der Peroxysäuren dürfte somit eine molekulare Umlagerung sein. Die chemische Natur dieser Umlagerung wird später zur Sprache kommen, zunächst soll nur gesagt werden, daß sekundär eine Wasserabspaltung und Lactonbildung stattfindet. Die Peroxysäure III wurde einige Stunden auf 105° erhitzt, wobei sie an Gewicht verlor. Das Produkt enthielt keinen aktiven Sauerstoff mehr und war in Alkohol teilweise unlöslich. Der unlösliche Anteil war nahezu schwarz gefärbt und auch in Sodälösung und sogar in wässrigem Ammoniak unlöslich. Dagegen löste er sich beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge, und die beim Ansäuern wieder gewonnene Säure war in den drei oben genannten Lösungsmitteln wieder vollkommen löslich, teilweise sogar in Äther. Daß die Lactonbildung unter dem katalytischen Einfluß der Haut auch schon bei gewöhnlicher Temperatur eintreten kann, wurde bereits früher gezeigt, aber derartige Lactone sind nicht das wirksame Prinzip der Sämischgerbung.

Die drei verschiedenen Peroxysäuren wurden in folgender Weise auf ihre Gerbwirkung geprüft. Je 1 g Hautpulver wurde mit 0,3–0,4 g Peroxysäure, gelöst in 5 ccm Alkohol, getränkt, und nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols 6 Tage an der Luft liegen gelassen. Hierauf wurde mit Alkohol extrahiert und der Verdunstungsrückstand gewogen. Die Differenz wurde als „maskierte Oxy-säuren“ in Rechnung gestellt. Das extrahierte Hautpulver wurde nach längerem Liegen auf seine W. B. geprüft²³⁾. Folgende Resultate wurden erhalten:

²³⁾ In allen Fällen, wo nicht genügend Substanz vorhanden war, wurde der Gehalt des luftgetrockneten Hautpulvers und Leders an Wasser + Asche zu 15,0% angenommen.

	Ia	IIa	IIIa
Gerbstoff angewendet .	0,364 g	0,358 g	0,348 g
„ wiedergefunden .	0,346 „	0,319 „	0,257 „
Jodzahl des letzteren .	57,8	50,8	53,2
Maskierte Oxysäuren . .	0,018 g	0,038 g	0,089 g
Farbe des Hautpulvers .	gelblich	gelb	braun
W. B.	17,3	50,8	42,6

Ein Vergleich der wiedergefundenen mit den ursprünglichen Jodzahlen ergibt bei I und II eine minimale Erniedrigung, bei III sogar eine kleine Erhöhung. Es hat somit nicht, wie bei den seitherigen Versuchen, während der Gerbung eine Autoxydation des Gerbmittels stattgefunden, vielmehr kann es sich nur um eine direkte Reaktion zwischen der Hautsubstanz und der Peroxysäure oder deren Umlagerungsprodukten handeln. In Übereinstimmung mit früheren Versuchen ist die W. B. keineswegs proportional der Menge der maskierten Oxysäuren, wohl aber ist sie einigermaßen proportional dem Gehalt des Gerbmittels an aktivem Sauerstoff.

Um auch die Umlagerungsprodukte der Peroxysäuren, welche keinen aktiven Sauerstoff mehr enthalten, auf ihre Gerbewirkung zu prüfen, wurden je 0,4 g Peroxysäure mit überschüssiger alkoholischer Lauge bis zum Verschwinden des Alkohols erwärmt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert und bei I mit Petroläther, bei II und III mit Äther ausgeschüttelt. Dabei zeigte sich, daß, jeweils zu einem Teil, I in Petroläther unlöslich, II in Äther unlöslich, III in Äther, sowie in Wasser löslich geworden war. Die „umgelagerten Oxysäuren“ stellten bei I ein gelbes, in der Kälte teilweise kristallisierendes Öl, bei II einen dicken, roten Sirup und bei III eine dunkelbraune, feste, amorphe Masse dar. Sie wurden in derselben Weise wie die Peroxysäuren zu drei parallelen Gerbversuchen benutzt, welche folgende Resultate ergaben:

	Ib	IIb	IIIb
Gerbstoff angewendet .	0,356 g	0,369 g	0,230 g
„ wiedergefunden .	0,351 g	0,332 g	0,107 g
Maskierte Oxysäuren . .	0,005 g	0,037 g	0,123 g
Farbe des Hautpulvers .	nahezu farblos	gelb	braun
W. B.	10,1	15,4	34,4

Auch die umgelagerten Oxysäuren wirken so mit, wenn in genügendem Überschuß angewandt, bis zu einem gewissen Grade gerbend, oder sie verzögern zum mindesten die Leimbildung. Was auf die Hautfaser niedergeschlagen wird, sind ohne Zweifel alkoholunlösliche Lactone, aus den Oxysäuren unter dem katalytischen Einfluß der Haut entstanden. Die Fällung selbst ist demnach kein chemischer Prozeß, ich halte es aber nicht für ausgeschlossen, daß nachträglich ein Teil der Lactone mit Hautmolekülen oder mit deren sauren Gruppen (s. später) unter Wasserabspaltung in chemische Reaktion tritt. Jedenfalls steht diesmal die erzielte W. B. zur Menge der maskierten Oxysäuren in einem gewissen Verhältnis und ist wesentlich geringer als bei den Peroxysäuren. Bei Gerbversuchen in Lösung tritt der Unterschied im Verhalten der Peroxysäuren und ihrer Umlagerungsprodukte noch weit klarer hervor. Je 1,5 g Peroxysäure (IIa und IIIa), sowie je 1,5 g der entsprechenden umgelagerten Oxysäure (IIb und IIIb) wurden in

100 ccm Alkohol gelöst und je 2,5 g Hautpulver 6 Tage lang unter zeitweiligem Schütteln in obigen Lösungen belassen. Hierauf wurde das Hautpulver durch Leinwand filtriert, abgepreßt und mit Alkohol erschöpfend ausgezogen.

	IIa	IIb	IIIa	IIIb
Farbe des Hautpulvers . . .	hellgelb	braun	gelb	tiefbraun
Maskierte Oxysäuren . . .	1,6%	6,2%	2,5%	9,8%
W. B.	84,2	34,0	80,9	38,6

Wie man sieht, hat sich bei den b-Versuchen etwa viermal soviel feste Substanz auf der Hautfaser niedergeschlagen als bei den a-Versuchen, trotzdem ist die W. B. nicht halb so hoch.

Den endgültigen Beweis dafür, daß für die Sämischgerbung Peroxyde oder aktiver Sauerstoff unbedingt erforderlich sind, brachten schließlich Gerbeversuche mit Hautstücken. Ein durch Alkohol entwässertes Stück Blöße wurde in zwei gleiche Teile geteilt und je eine Hälfte 14 Tage lang in eine alkoholische Lösung von 5 g Peroxysäuren (II + III), oder von 5 g umgelagerten Oxysäuren (II + III) gelegt. Aus der Peroxydlösung resultierte ein hellgelb gefärbtes, weiches und zügiges Sämischleder, das auch nach dem Einlegen in Wasser seine guten Eigenschaften beibehielt. Aus der umgelagerten Lösung dagegen wurde ein Produkt von rotbrauner Farbe erhalten, das zwar naturgemäß undurchsichtig war, aber trotz aller Stollversuche brettartig hart blieb und durch Behandlung mit Wasser noch minderwertiger wurde. Daraus folgt, daß die Lactone, trotzdem sie von der Haut aufgenommen werden und ihr einen gewissen Grad von W. B. verleihen, nicht imstande sind, das Zusammenkleben der Hautfasern zu verhindern, d. h. daß die Lactone keine Gerbstoffe sind.

Aber nicht nur der aktive Sauerstoff, sondern auch die Carboxylgruppe der Peroxysäure ist für die Sämischgerbung unentbehrlich. Dies zeigen die nachstehend beschriebenen Versuche.

Von einer etwa 10%-igen alkoholischen Lösung der Tranfetsäure werden 10 ccm mit n.-Natronlauge neutralisiert, Verbrauch 3,60 ccm. Mit dieser und mit 10 ccm der unveränderten Lösung einerseits und mit je 2,5 g Hautpulver andererseits wurden in bekannter Weise — sechstägiges Liegen, dann Extraktion mit Alkohol — zwei parallele Gerbversuche mit folgenden Resultaten ausgeführt:

Acidität des alkoholischen Auszugs, in ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH .	Versuch mit Säure	Versuch mit Salz
	3,30 (3,60)	0,35 (0)
Jodzahl der petrolätherlös. Säuren	121,2	120,5
W. B.	59,7	6,5
Maskierte Oxysäuren .	3,1%	12,1%

Aus den Jodzahlen folgt zunächst, daß die Autoxydation der ungesättigten Tranfetsäure durch die Salzbildung nicht beeinträchtigt wird. Trotzdem scheint das Salz nicht gerbend zu wirken. Dieser Schluß ist allerdings aus dem Grunde nicht ganz einwandfrei, weil das verschwundene Alkali von der Haut aufgenommen worden sein muß — alkoholunlösliche Alkalisalze der Oxysäuren sind unwahrscheinlich — und die W. B. ungünstig beein-

flussen kann. Es wurde daher auch noch ein vergleichender Versuch mit dem Äthylester gemacht, in welchen die Tranfetsäure mit Hilfe alkoholischer Schwefelsäure umgewandelt wurde. Er stellte ein gelbes, völlig neutrales Öl dar. Vom Hautpulver wurden wiederum 2,5 g in Verwendung genommen.

Acidität des alkoholischen Auszugs, in ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH .	Versuch mit Säure	Versuch mit Ester
Gerbstoff angewendet	1,149 g	1,288 g
Gerbstoff wiedergefunden	1,050 g	1,190 g
Jodzahl der petrol-ätherl. Säuren .	118,2	144,4
W. B.	70,2	17,0
Maskierte Oxy Säuren .	4,0%	3,9%

Wie der Glycerinester oxydiert sich somit auch der Äthylester wesentlich langsamer als die freie Säure und der Autoxydation geht hier wie dort eine partielle Abspaltung des Alkohols voraus. Trotzdem und trotz einer genügenden Menge maskierter Oxy Säuren ist die mit dem Äthylester erzielte Gerbung nur eine geringe.

Schließlich wurden auch noch Gerbeversuche mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff angestellt und zwar mit T e r p e n t i n ö l, von welchem Engler²⁴⁾ nachgewiesen hat, daß es bei der Autoxydation Peroxyde liefert. 5 g Hautpulver werden mit überschüssigem Terpentinöl (Jodzahl 328,5, Theorie 372) getränkt, abgepreßt und nach sechstägigem Liegen mit Äther ausgezogen. Der größte Teil des Gerbemittels hatte sich verflüchtigt, der geringe Verdunstungsrückstand war stark oxydiert und zeigte nur mehr die Jodzahl 87,2. Wider Erwarten erwies sich aber das Hautpulver als ganz ungegerbt, die W. B. war 0. Ein etwas besseres Resultat, nämlich die W. B. 8,0, wurde erhalten, nachdem bei einem analogen Versuch das Hautpulver zunächst mit Alkohol und Petroläther behandelt worden war. Der Äther hinterließ in diesem Falle ein ziemlich dünnflüssiges, gelbes Öl mit der Jodzahl 131,7, das sich als deutlich sauer erwies. Zu einem weiteren Versuch wurde ein größeres Blößenstück mit Alkohol entwässert, mit Petroläther und dann mit Terpentinöl getränkt und unter öfterem Stollen 8 Tage an der Luft aufgehängt. Wegen der Flüchtigkeit des Gerbemittels wurde die obige Behandlung noch zweimal wiederholt. Das so erhaltene Leder war weich und zügig und glich auch in seiner rein weißen Farbe und in seinem Verhalten gegen Wasser mehr dem Japan- als dem Sämischleder. Die Untersuchung erfolgte erst $\frac{1}{2}$ Jahr später. Die Extraktion mit Äther und Alkohol lieferte nur 2,0% einer amorphen gelben Masse, welche sowohl Säuren als Lactone enthielt, denn die Säurezahl betrug 4,9 und stieg durch Verseifung auf 13,0. Auch der Gehalt des Terpentinölleders an maskierten Oxy Säuren war sehr gering, es wurden deren nur 0,4% ätherlösliche, alkohollösliche nur in Spuren gefunden. Die Säurezahl der ersteren betrug 25,0, die W. B. des extrahierten Leders nur 22,3. Daß auch zu dieser geringen Gerbewirkung vorherige Säurebildung nötig ist, beweist wiederum für die Sämischgerbung

die Unentbehrlichkeit der Carboxylgruppe im Gerbemittel.

Aus dieser Unentbehrlichkeit wird man den Schluß ziehen müssen, daß die erste Phase der Reaktion, welche sich zwischen der Peroxysäure und der Hautfaser abspielt, eine Salz bildung ist, d. h. eine Anlagerung der Carboxylgruppe an eine basische Gruppe des Hautmoleküls. S t i a s n y bestreitet die Möglichkeit einer derartigen Salz bildung, aber es will mir scheinen, als ob die von ihm angeführten Gründe nicht ganz stichhaltig wären. Er betont zunächst, daß das Hautpulver von schwächeren und stärkeren Säuren, z. B. von Mono-, Di- und Trichloressigsäure gleiche Gewichtsmengen aufnimmt, daß somit die Affinitätskonstante ohne Einfluß ist. Aber das Hautpulver besteht noch lange nicht aus Molekülen, vielmehr setzen sich seine Partikel aus Tausenden von Einzelmolekülen zusammen⁷⁾. Es sind daher vorbereitende physikalische Prozesse notwendig, um auch die inneren Partien mit der Säure in unmittelbare Berührung zu bringen, welche letztere selbstverständliche Voraussetzung jeder chemischen Reaktion ist. Auf die Größe der Säureaufnahme ist daher nicht nur die Affinitätskonstante von Einfluß, sondern auch das Diffusionsvermögen. Je rascher eine Säure oder ihre wässrige Lösung in das Innere der Haut eindringt, um so mehr wird letztere in einem gegebenen Zeitraum von jener aufnehmen. Da nun das Diffusionsvermögen im allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht sinkt, und dieser Umstand der steigenden Affinitätskonstante entgegenwirkt, so schließt m. E. die Aufnahme gleicher Gewichtsmengen der Chloressigsäuren die chemische Natur des Vorganges nicht aus.

Daß von aromatischen Säuren mehr aufgenommen wird als von Fetten, hängt vielleicht mit dem starken Quellungsvermögen der letzteren zusammen, welches eine starke Volumenvermehrung der einzelnen Hautfasern und damit eine Verengerung der ins Innere führenden Wege mit sich bringt.

Auch daß Hautpulver aus wässriger Lösung mehr Säure aufnimmt als aus alkoholischer, scheint mir nichts gegen die chemische Natur des Prozesses zu beweisen. Wenn ich eine bestimmte Menge Alkali in alkoholischer Lösung mit Ölsäure neutralisiere, so brauche ich dazu die aus den Molekulargewichten berechnete Menge. Wenn ich aber dasselbe Quantum Alkali in wässriger Lösung neutralisiere, so verbrauche ich ungleich mehr Ölsäure. Der Grund hierfür ist bekanntlich die Hydrolyse des ölsäuren Alkalts, welches durch Wasser in freies Alkali und saures Salz zerlegt wird. Angesichts des zweifellos hohen Molekulargewichts der Haut darf man auch bei ihren Salzen eine derartige Hydrolyse als ziemlich sicher annehmen.

Schließlich darf man auch bei derartigen Versuchen keine allzu großen Differenzen erwarten. Beispielsweise habe ich ein Hautpulver mit Dorschtran sämischgar gemacht, d. h., wie sich später herausstellte, nur teilweise, denn die W. B. betrug nur 37,8. Je 2 g gegerbtes und ungegerbtes Hautpulver wurden mit 40 ccm Wasser angerührt und alsdann 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zugemischt. Nach 24 Stunden wurde durch Leinwand filtriert und ein aliquoter Teil des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ -n. Natron-

²⁴⁾ Berl. Berichte 33. 1090 (1900).

lauge titriert. Es zeigte sich, daß die Säureaufnahme pro 1 g Hautpulver 3,3 und 3,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure betrug. Die Differenz ist somit nur 0,6 ccm oder, unter Berücksichtigung der unvollständigen Gerbung, etwa 0,5% HCl. Da aber, wie früher gezeigt wurde, schon ein geringer Bruchteil eines Prozents vom Gewicht der Haut an Sauerstoff zur Sämischgerbung genügt, so darf auch obige Differenz nicht vernachlässigt werden.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen halte ich eine Salzbildung zwischen der Peroxysäure und dem Hautmolekül und eine Anlagerung der Carboxyl- an eine stickstoffhaltige Gruppe, als erste Phase des Sämischprozesses, für durchaus möglich. Als zweite Phase folgt alsdann die Oxydation des Hautmoleküls und für diese Oxydation bringt, vom Standpunkt der Englerschen Theorie aus, die vorhergegangene Salzbildung den Vorteil mit sich, daß Autoxydator und Acceptor in einem und demselben Molekül vereinigt sind. Als Angriffsobjekt für den aktiven Sauerstoff kommt a priori eine stickstoffhaltige Gruppe des Hautmoleküls in Betracht und zwar vermutlich dieselbe wie für die Salzbildung. Jedenfalls geht aus den klassischen Untersuchungen Bambergers²⁵⁾ über die Oxydation der Aminokörper durch aktiven Sauerstoff hervor, daß diese Oxydation durch die Salzbildung zum mindesten nicht beeinträchtigt wird, denn die meisten Aminokörper wurden in salzsaure Lösung, d. h. in Form von Salzen, zur Reaktion gebracht.

Daß der aktive Sauerstoff der Tranperoxysäure tatsächlich mit einer stickstoffhaltigen Gruppe des Hautmoleküls chemisch zu reagieren vermag, schließe ich aus folgenden Versuchen. Je 1 g kleingeschnittene Baumwolle, Seide und Wolle, sowie 1 g Hautpulver wurden im Erlenmeyerkolben mit je 10 ccm einer (etwa 7%-igen) alkoholischen Lösung der Peroxysäuren (I + II + III) übergossen. Nach 3 Tagen wurden 10 ccm frisch bereitete alkoholische Jodkaliumlösung, nach weiteren 6 Stunden einige 60 ccm Wasser und etwas Stärkelösung zugefügt und mit Thiosulfatlösung auf Farblos titriert. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	Thiosulfatlösung verbraucht	Aktiver O verschunden
1. Blinder Versuch	4,85 ccm	—
2. Baumwolle	4,85 „	—
3. Seide	3,85 „	0,7 mg
4. Wolle	1,55 „	2,3 „
5. Hautpulver	2,0 „	2,0 „

Man sieht, daß die Menge des verschwundenen aktiven Sauerstoffs zwar in allen Fällen gering, aber deutlich differenziert ist. Die stickstofffreie Baumwolle verhält sich ganz indifferent, die Seide zerstört weniger²⁶⁾ und die Wolle sogar mehr aktiven Sauerstoff als die Haut. Der letztere Umstand spricht — beiläufig bemerkt — gegen die Vermutung, daß die Wolle aus der Haut durch eine Art Sämischprozeß entstehe⁸⁾.

Ein ganz anderes Bild ergaben die obigen Faserstoffe in ihrem Verhalten gegen die umge-

lagerten Oxysäuren. Je 1 g wurde mit 5 ccm einer alkoholischen Lösung der durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad umgelagerten Peroxysäure III imprägniert, nach freiwilligem Verdunsten des Alkohols 6 Tage an der Luft liegen gelassen und hierauf mit heißem Alkohol erschöpfend ausgezogen.

	Farbe des extrahierten Faserstoffs	Oxy- säuren wieder- gefunden	Oxy- säuren absor- biert
1. Blinder Ver- such	—	0,476 g	—
2. Baumwolle.	schwach gelblich	0,456 „	0,020 g
3. Seide	„	0,477 „	—
4. Wolle	farblos	0,471 „	0,005 „
5. Hautpulver	hellbraun	0,336 „	0,140 „

Die Fähigkeit der katalytischen Wasserabspaltung kommt somit ganz speziell der tierischen Haut zu und dürfte mit deren basischen Gruppen nichts zu tun haben, somit auch für die eigentliche Sämischgerbung nicht in Betracht kommen.

Nachdem Bamberger²⁵⁾ gezeigt hat, daß sowohl primäre, als auch sekundäre und tertiäre Aminogruppen mit aktivem Sauerstoff reagieren, könnte man die Frage, um welche Gruppe es sich beim Hautmolekül handelt, eigentlich ganz beiseite lassen. Trotzdem ist den späteren Ausführungen die Annahme zugrunde gelegt, daß das Hautmolekül eine primäre Aminogruppe enthält. Es ist zuzugeben, daß diese Annahme noch nicht strikte bewiesen ist, andererseits scheint sie mir durch Stiasny²⁾ auch nicht endgültig widerlegt zu sein. Stiasny hat in diazotiertem Hautpulver 17,8% Stickstoff gefunden „wie in unveränderter Blöße“. Nun kann aber der Stickstoffgehalt verschiedener Hautpulver um mehrere Zehntelprozent differieren. Nimmt man ferner, um nur irgend eine Zahl zu nennen, das Molekulargewicht der tierischen Haut zu 3000 an — bekanntlich ist man bei der Synthese der Polypeptide schon über 1000 gekommen —, so würde durch ein ein- oder austretendes Stickstoffatom der Stickstoffgehalt nur um etwa $\frac{1}{2}\%$ geändert, um noch weniger, wenn das Molekulargewicht noch höher liegt. Meiner Meinung nach hätte sich daher Stiasny nicht mit einer einzigen Stickstoffbestimmung begnügen dürfen. Er hat außerdem die Alkalinität des diazotierten Hautpulvers bestimmt und anstatt einer Abnahme eine Zunahme gefunden, entsprechend einem Mehrverbrauch von 0,92 und 0,66 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl pro 1 g Hautpulver. Derartige Differenzen dürfen aber, wie schon weiter oben betont wurde, nicht einfach vernachlässigt werden, sie können ja durch eine Nebenreaktion veranlaßt sein, welche das richtige Resultat verschleiert. Die experimentellen Resultate Paals, welcher im Glutipepton primären Aminostickstoff nachwies, lassen sich auch nicht wegdisputieren, in chlorierter Gelatine finden Cross, Bevan und Briggs²⁷⁾ die Gruppe NHCl, und schließlich hat Stiasny selbst bei seinen Versuchen mit Hautpulver und Formaldehyd Resultate erhalten, welche für das Vorkommen einer NH₂-Gruppe in ersterem sprechen. Immerhin nehme ich dieses Vorkommen nur unter Vorbehalt und wegen der einfacheren Darstellung an.

Wie reagiert nun diese primäre Aminogruppe

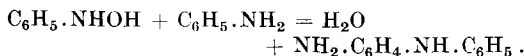
²⁵⁾ Berl. Berichte 1898—1902.

²⁶⁾ Auch Suid a hat konstatiert, daß die Seide weniger basisch ist als die Wolle.

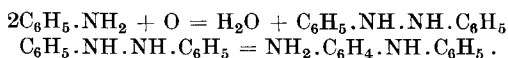
²⁷⁾ Diese Z. 21, 2509 (1908).

mit der Peroxysäure Man wird im voraus sagen können, daß die Oxydation keine intensive sein kann. In erster Linie geht sie bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, ferner ist die Peroxysäure, wie ihr Verhalten gegen Jodkalium lehrt, nur ein schwaches Oxydationsmittel und schließlich würde unter einer starken Oxydation die Struktur der Hautfaser notleiden. Dazu kommt, daß nach B a m b e r g e r die Aminokörper der Fettreihe, zu denen die Haut wohl vorwiegend zu rechnen ist, schwieriger oxydierbar sind als diejenigen der aromatischen Reihe, wenn auch die Oxydationsprodukte in beiden Fällen dieselben sind. Zu berücksichtigen ist ferner, daß die von B a m b e r g e r erhaltenen Resultate für den Sämischprozeß deshalb nicht ausschlaggebend sein können, weil er ausschließlich mit anorganischen Peroxyden, nämlich mit Wasserstoffsperoxyd und mit Kaliumpersulfat arbeitete, während es sich im vorliegenden Falle um ein hochmolekulares organisches Peroxyd handelt. Von organischen Peroxyden ist aber bis jetzt nur das C h i n o n in seiner Einwirkung auf Aminokörper, hauptsächlich auf Anilin, eingehender studiert worden. Das Produkt der letzteren Reaktion ist bekanntlich Dianilinochinon, welchem noch heute ziemlich allgemein die Formel $C_6H_5O_2(NHC_6H_5)_2$ oder $C_{18}H_{14}N_2O_2$ zugeschrieben wird. Diese Formel läßt keine Oxydation des Anilins erkennen, sie setzt vielmehr voraus, daß der aktive Sauerstoff des Chinons erhalten bleibt. Dies ist aber wenig wahrscheinlich. Zwar liefert das Chinon bei der Einwirkung von Jodkalium Hydrochinon, es läßt sich aber leicht nachweisen, daß es dabei, wie die übrigen Peroxyde, seinen aktiven Sauerstoff abgibt. Die Entstehung des Hydrochinons wäre somit in der Art zu erklären, daß der Rest C_6H_4O 1 Molekül Wasser addiert. Demgemäß ist weiter anzunehmen, daß auch das Anilin bei der Einwirkung des Chinons zunächst oxydiert wird.

Nun haben B a m b e r g e r und T s c h i r n e r²⁸⁾ gefunden, daß das Anilin bei der Oxydation mit aktivem Sauerstoff als Primärprodukt Phenylhydroxylamin $C_6H_5.NHOH$ liefert, d. h. es wird pro 1 Molekül Anilin 1 Sauerstoffatom aufgenommen. Andererseits fanden sie aber unter den Oxydationsprodukten auch p-Aminodiphenylamin, $NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_5$. Seine Bildung erklären sie durch Kondensation von Phenylhydroxylamin und Anilin



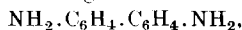
Vielleicht ist auch die Annahme zulässig, daß primär nur $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff pro 1 Molekül Anilin aufgenommen wird, und Hydrazobenzol entsteht, welches sich alsdann zum p-Aminodiphenylamin umlagert²⁹⁾:



Da das Chinon zweifellos ein schwächeres Oxydationsmittel ist als das Kaliumpersulfat, so darf

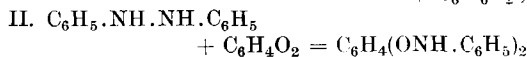
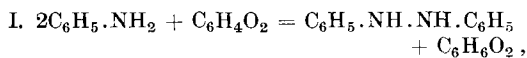
²⁸⁾ Berl. Berichte 32, 1676 (1899).

²⁹⁾ Daß es sich gerne zum Benzidin,

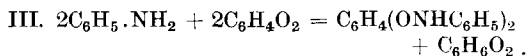


umlagert, ist bekannt.

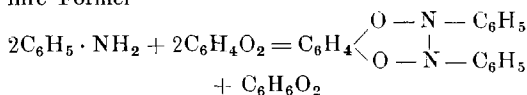
man weiter annehmen, daß jenes das Anilin überhaupt nur zu Hydrazobenzol oxydieren kann, und daß letzteres mit einem zweiten Molekül Chinon unter Aufspaltung der Gruppe O—O zusammentritt. So kommt man für die Bildung des Dianilinochinons zu folgenden Gleichungen:



oder zusammengefaßt



Erst nachträglich habe ich gefunden, daß das Resultat obiger Überlegung keineswegs neu ist, daß vielmehr schon vor 37 Jahren³⁰⁾ W i c h e l h a u s für die Dianilinochinonformel $C_{18}H_{14}N_2O_2$ anstatt der H o f m a n n s c h e n Formel $C_{18}H_{16}N_2O_2$ eingetreten ist. Auch M e u n i e r und S e y e w e t z³⁾ scheinen ähnliche Überlegungen angestellt zu haben, ihre Formel

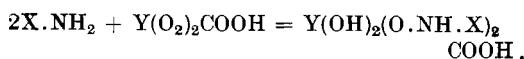


stimmt aber nicht ganz, es bleiben links zwei Wasserstoffatome übrig.

Nun wird später gezeigt werden, daß das Chinon wie mit dem Anilin auch mit der Hautfaser lebhaft reagiert, wobei die letztere tatsächlich in Leder umgewandelt wird. Trotzdem wird man nicht ohne weiteres annehmen dürfen, daß die Sämischgerbung ein Analogon des Dianilinochinonprozesses ist, weil die Tranperoxysäure sich in verschiedener Hinsicht vom Chinon unterscheidet. Einmal ist sie eine Säure, und ihre Carboxylgruppe ist, wie oben gezeigt wurde, für den Sämischprozeß notwendig. In zweiter Linie enthält sie die Gruppe O—O zum mindesten zweimal (vgl. o. T s u j i m o t o), so daß ein und dasselbe Molekül gleichzeitig oxydierend und addierend wirken kann. Demgemäß würde 1 Molekül der Peroxysäure mit 2 Hautmolekülen in Reaktion treten und daher für die in der ersten Phase dieser Reaktion angenommene Salzbildung nur eine Carboxylgruppe zur Verfügung stehen. Da aber die Salzbildung nur eine vorübergehende und ein passenderes Beispiel in der Literatur nicht zu finden ist, so soll — unter Vorbehalt — das Sämischleder als ein Analogon des Dianilinochinons betrachtet werden. Die zweite Phase der Reaktion, die Oxydation der Hautfaser, würde alsdann in der Weise vor sich gehen, daß ein aktives Sauerstoffatom der Peroxysäure zwei NH_2 -Gruppen von zwei Hautmolekülen zu NH -Gruppen oxydiert und daß das entstandene H_2O in Form von $OH + H$ die durch Abspaltung des aktiven Sauerstoffatoms frei gewordenen Valenzen absättigt. Als dritte Phase würde sodann eine Komplexbildung in der Weise erfolgen, daß die zweite O_2 -Gruppe aufgespalten wird und sich an die beiden NH -Gruppen anlagert. Dadurch würde die seitherige Salzbildung aufgehoben und die Carboxylgruppe frei. Naturgemäß werden sich alle drei Phasen unmittelbar

³⁰⁾ Berl. Berichte 5, 851 (1872).

nacheinander abspielen, und man kommt, wenn $X.NH_2$ ein Hautmolekül und $Y.COOH$ die ungesättigte Tranfettsäure bedeutet, für die Sämischerbung zu folgender Gleichung:

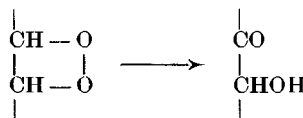


Auf Grund dieser Gleichung bedarf meine frühere Angabe, daß die Peroxysäure die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an die Hautfaser abgebe, und daß alsdann die oxydierte Hautfaser mit dem Rest der Peroxysäure, der Monoxysäure, zu einem Salz, dem Sämischedler, zusammenhalte, in verschiedenen Punkten der Berichtigung. Einmal gibt die Peroxysäure nicht die Hälfte, sondern nur ein Viertel des aufgenommenen Sauerstoffs ab, außerdem nimmt sie den abgegebenen Sauerstoff in Form von Wasser wieder auf, so daß aus der Peroxygruppe $-O-O-$ nicht die Monoxygruppe $-O-$, sondern zwei Hydroxylgruppen $(OH)_2$ entstehen. Anstatt der Monoxysäure erscheint somit eine Dihydroxysäure. Diese Dihydroxysäure verbindet sich allerdings mit der oxydierten Hautfaser, aber nicht vermöge der Carboxylgruppe zu einem Salz, sondern infolge Aufspaltung einer zweiten Peroxygruppe zu einer dem Dianilinochinon entsprechenden komplexeren Verbindung. Angesichts der Beständigkeit des Sämischedlers gegen verdünnte Alkalien ist es unwahrscheinlich, daß in der Formel $Y(OH)_2(O.NH.X)_2COOH$ die Carboxylgruppe erhalten bliebe, vielmehr dürfte sie sich mit einer Hydroxyl- zur Lactongruppe kondensieren. Hierfür sprechen verschiedene Gründe. Einmal ist die wasserabspaltende Kraft der Haut auch noch im Sämischedler erhalten: Behandelt man sämischgares Hautpulver mit einer alkoholischen Lösung der „umgelagerten Oxyssäuren“, so schlägt es beträchtliche Mengen von Lactonen unlöslich auf sich nieder. Ferner erscheint beim Aufschließen des Sämischedlers die Carboxylgruppe in den maskierten Oxyssäuren wieder, und vor allen Dingen läßt sich an der Dihydroxysäure selbst eine große Neigung zur Lactonbildung konstatieren. Die Darstellung dieser Dihydroxysäure gestaltete sich insofern sehr einfach, als sie in Petroläther löslich ist. Demgemäß wurde eine alkoholische Lösung der — in Petroläther unlöslichen — Peroxysäure II mit einer alkoholischen Jodkaliumlösung mehrere Tage stehen gelassen, hierauf mit Wasser stark verdünnt und mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung wurde mit Thiosulfatlösung gewaschen und hinterließ alsdann die Dihydroxysäure in Form eines hellgelben, in der Kälte teilweise erstarrenden und somit vermutlich nicht einheitlichen Öls, das mit Hydroxylamin nicht, wohl aber mit Essigsäureanhydrid reagierte. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad, rascher bei 105° , wurde es in Sodalösung teilweise unlöslich, beim Verseifen mit alkoholischem Kali wurde das ursprüngliche Öl regeneriert. 1 g Hautpulver, mit 0,399 g Dihydroxysäure imprägniert, nahm in 6 Tagen nur 0,016 g auf, färbte sich dadurch gelb und ergab die W. B. 29,2; ein Gerbversuch mit einem Hautstück lieferte den Beweis, daß die Dihydroxysäure für sich allein kein Gerbstoff ist.

Gemäß den vorstehenden Ausführungen war zu erwarten, daß sich der Sämischerprozeß nicht in

seine einzelnen Phasen auflösen lassen, d. h. daß es nicht gelingen wird, die Hautfaser zuerst zu oxydieren und dann mit dem Reduktionsprodukt der Peroxysäure, der Dihydroxysäure, zu kuppeln. Der Versuch entsprach dieser Erwartung. Als Oxydationsmittel diente Wasserstoffsuperoxyd. Daß dieses an die Haut Sauerstoff abgibt, habe ich schon früher konstatiert. Es gelang in keinem Falle, Hautpulver durch Behandeln mit sauren oder neutralen Wasserstoffsuperoxydlösungen wasserbeständiger zu machen, vielmehr trat beim Kochen des oxydierten Hautpulvers mit Wasser stets völlige Lösung ein. Die Lösung gelatinierte aber nach entsprechender Konzentration beim Erkalten nicht mehr, ein Beweis, daß das Hautpulver immerhin chemisch verändert war³¹⁾. Vermutlich geht unter dem Einfluß des stärkeren Oxydationsmittels die Veränderung der NH_2 -Gruppe weiter als bis zur NH -Gruppe, nach B a m b e r g e r gibt Anilin mit Wasserstoffsuperoxyd alle Oxydationsstufen bis zum Nitrobenzol. Auch die aufeinander folgende Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Dihydroxysäure vermochte nicht, Hautpulver in Leder überzuführen. 2 g Hautpulver wurden mit 1% aktiven Sauerstoff in Form einer neutralen, stark verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung 24 Stunden lang behandelt, hierauf abgepreßt und mit etwa 1 g Dihydroxysäure in alkoholischer Lösung 6 Tage stehen gelassen. Das abgepreßte und mit Alkohol extrahierte Hautpulver war schwach gelb gefärbt und ergab die W. B. 28,9, also fast genau denselben Wert wie beim analogen Versuch ohne Wasserstoffsuperoxyd.

Da nun bei der praktischen Sämischerbung die Peroxysäure im Überschuß vorhanden ist, so kann nur ein Teil derselben am eigentlichen Gerbeprozess teilnehmen, der Rest wird sich nach kürzerer oder längerer Zeit umlagern. Wie diese Umlagerung vor sich geht, ist für den Sämischerprozeß nicht von allzuhoher Bedeutung, es soll daher nur kurz darauf eingegangen werden. Die schon früher konstatierte Neigung der umgelagerten Oxyssäuren zur Lactonbildung spricht für die Gegenwart von Hydroxylgruppen. Die Wasserstoffatome dieser Hydroxylgruppen scheinen durch Metall ersetzbar zu sein, denn wenn man die umgelagerten Oxyssäuren oder auch direkt die Peroxysäuren mit alkoholischer Lauge behandelt und den Alkaliüberschuß mit Säure zurücktitriert, so erhält man wesentlich höhere Verseifungszahlen als für die unveränderte Tranfettsäure. Endlich scheinen die umgelagerten Oxyssäuren auch mit Hydroxylamin zu reagieren, während diese Reaktion, wie schon früher erwähnt, bei der Dihydroxysäure ausbleibt. Diesem gesamten Verhalten wird die Annahme der nachstehenden Umlagerung gerecht



³¹⁾ Auch S t i a s n y hat Hautpulver mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, mit dem Resultat, daß durch die Oxydation weder die Acidität, noch die Alkalinität geändert wird. Seine Versuche ergaben aber wiederum Differenzen, welche meines Erachtens nicht vernachlässigt werden dürfen.

Jedenfalls enthält bei der praktischen Sämischgerbung das Gerbmittel außer Peroxysäuren auch eine größere oder geringere Menge von umgelagerten Oxysäuren und da das Vermögen der katalytischen Wasserabspaltung nicht nur der Haut, sondern auch noch dem Leder zukommt, so wird das fertige Sämischleder außer dem eigentlichen Gerbstoff, der Dihydroxysäure, auch wesentliche Mengen von Lactonen enthalten, wodurch der stark schwankende Gehalt an „maskierten Oxysäuren“ vollkommen erklärlich wird.

Schließlich könnte noch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht die Peroxysäuren bei der Einwirkung alkoholischer Lauge weitgehender verändert werden als beim bloßen Erhitzen. In der Tat ergaben parallele Gerbversuche mit beiden Arten von Oxysäuren (aus der Peroxysäure III) abweichende Resultate, im ersten Fall zeigte das behandelte Hautpulver die W. B. 43,5 bei 8,2%, im zweiten die W. B. 25,4 bei 11,6% maskierten Oxysäuren. Aber Gerbversuche mit Hautstücken bewiesen wiederum, daß die Peroxysäuren auch schon durch bloßes Erhitzen ihre Gerbfähigkeit verlieren.

Daß die Sämischgerbung ein chemischer Prozeß ist, dürfte nach den seitherigen Ausführungen nicht mehr zweifelhaft sein. Eine definitive Formulierung dieses Prozesses ist naturgemäß nicht möglich, solange die chemische Konstitution des Hautmoleküls und der ungesättigten Tranfettsäure und ihrer Autoxydationsprodukte nicht genau bekannt ist. Von einer „leimfällenden“ Wirkung des Gerbmittels kann keine Rede sein, nur die „umgelagerten Oxysäuren“ sind in Wasser nicht ganz unlöslich, aber auch derartige Lösungen fällen Leimlösung nicht. Vielmehr dürfte die Veränderung, welche die Haut bei der Sämischgerbung erleidet, folgendermaßen zu erklären sein. Die Haut enthält auch ohne Säurebehandlung³²⁾ reaktionsfähige stickstoffhaltige Gruppen. Diese Gruppen bilden den Angriffspunkt, sowohl für das heiße Wasser bei der Leimbildung, als auch für die Fäulnisbakterien in Gegenwart von kaltem Wasser. Dieselben Gruppen bilden aber auch den Angriffspunkt für das Gerbmittel, durch welches sie gleichzeitig reduziert und fixiert und dadurch vor der Einwirkung des Wassers und der Bakterien geschützt werden. Als die „tannophoren Gruppen“ des Gerbmittels sind einfach die Sauerstoffmoleküle zu betrachten, welche die ungesättigte Tranfettsäure aus der Luft aufnimmt.

Zum Schluß soll noch darauf hingewiesen werden, daß der Sämischprozeß in der Natur nicht ohne Analogien ist. Häufig kommen Eiweiß- oder eiweißartige Körper zusammen mit Fetten vor, so daß die letzteren in feiner Verteilung der Einwirkung des Luftsauerstoffes oder eines anderen Oxydationsmittels dargeboten werden. Als weitere Begleiter derartiger Gemenge finden sich häufig fettspaltende Lipasen, welche aus dem Neutralfett freie Fettsäuren entstehen lassen, sowie Oxydasen, welche auch bei Luftabschluß Oxydationsprozesse

ermöglichen. Da nun die meisten natürlichen Fette, wenn auch oft nur in geringer Menge, ungesättigte Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung enthalten, so werden unter den obigen Vorbedingungen wie bei der Sämischgerbung primär Peroxyde entstehen, welche teilweise mit den Eiweißkörpern in Reaktion treten, teilweise umgelagert werden und zur sekundären Bildung schwer löslicher Lactone Veranlassung geben. Es war zu Anfang der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts, als von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen wurde, daß tierischen und pflanzlichen Produkten, welche gleichzeitig Eiweiß und Fett enthalten, letzteres durch Äther nicht vollständig entzogen werden kann. Es wurden verschiedene Methoden zur Beseitigung dieses Mißstandes vorgeschlagen. Bogdanow empfahl, zuerst mit Äther und dann mit Alkohol zu extrahieren, Dormeyer Aufschließen mit Pepsinsalzsäure, Weibull mit konzentrierter Schwefelsäure, Liebermann und Szekely mit alkoholischer Natronlauge. Die letztere Methode wurde neuerdings in etwas anderer Form wiederum von Kumagawa und Suto³³⁾ vorgeschlagen, ich habe sie schon vor Jahren³⁴⁾ dazu benutzt, um das „maskierte Fett“ aus der mit Äther erschöpften Substanz herauszuholen. Über die Natur des schwer ausziehbaren Fettes wurden verschiedene Ansichten geäußert. Naegeli und Löw, sowie Pflüger meinten, daß lediglich die feine Verteilung des Fettes seine völlige Extraktion verhindere, W. Völz³⁵⁾ fand aber diese Ansicht nicht bestätigt. Er erhielt allerdings nach der Methode von Lehmann (Extraktion mit Äther unter gleichzeitiger ständiger Zerkleinerung des Materials durch kleine Kugelmühlen) höhere Resultate als nach Soxhlet, aber nach der Methode Dormeyer noch höhere. Dagegen wurden die letzteren Resultate erreicht und teilweise sogar noch übertroffen, wenn nach Bogdanow zuerst mit Äther, dann mit Alkohol extrahiert wurde. Da Völz außerdem auch die Angabe früherer Autoren bestätigt fand, daß das schwer extrahierbare Fett stickstoffhaltig sei, und da der Stickstoff nur teilweise aus Lecithin stammte, so schloß er sich der Ansicht von Nerking an, nach welcher obiges Fett mit einem Eiweißkörper chemisch verbunden ist und durch die Peptonisierung aus dieser Verbindung wieder abgeschieden wird. Die von anderer Seite geäußerte Meinung, daß die Eiweißkörper selbst bei der Aufschließung ätherlösliche Spaltstücke liefern, konnte Liebermann³⁶⁾ widerlegen.

Man sieht, daß auch andere Fachgenossen durch das hohe Molekulargewicht und die kolloidale Beschaffenheit der Eiweißkörper nicht davon abgehalten wurden, eine chemische Verbindung derselben mit Fett anzunehmen. Bei der Fettbestimmung wird man in derartigen Fällen die höchsten Ausbeuten erhalten, wenn man nach meiner Methode zuerst mit Äther, dann mit Alkohol extrahiert, dann mit alkoholischer Lauge aufschließt

³³⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1494.

³⁴⁾ Chem.-Ztg. 1895. 1000; diese Z. 8, 529 (1895).

³⁵⁾ Ar. Physiol. 97, 666; vgl. dort auch die übrige Literatur.

³⁶⁾ Ar. Physiol. 108, 481.

³²⁾ Stiasny hat darauf hingewiesen, daß eine vorherige Behandlung der Haut mit Säure für die Gerbung nicht unbedingt erforderlich ist.

und in bekannter Weise die in Äther oder Alkohol löslichen „maskierten Oxsäuren“ abscheidet. Auch hierbei kann sich noch ein Manko ergeben, weil die maskierten Oxsäuren in Wasser und verdünnten Mineralsäuren nicht unlöslich sind. Man kann aber den größten Teil der in die wässrige Lösung gegangenen Säuren durch Eindampfen der Lösung und neuerliche Abscheidung erhalten, wie ich dies schon früher beschrieben habe³⁷⁾. (Forts. folgt.)

Nahrungsmittel- und Handelsproduktenuntersuchungen der amerikanischen Station im Staate Connecticut.

Von Dr. NIEDERSTADT.

(Eingag. 29./7. 1909.)

Im 32. Jahre besteht bereits die Station im genannten Staate. Ihre Tätigkeit war bis 1895 ausschließlich landwirtschaftlichen Untersuchungen gewidmet, von welchem Zeitpunkte an dann die Prüfung von Nahrungs-, Genuß- und Heilmitteln aufgenommen wurde. Nachdem genannte Station in Connecticut lange Zeit die erste mit solcher Tätigkeit war, wurde ferner im Jahre 1898 ein dergartiges Institut in Kentucky, 1903 ein solches in Norddakota und Wyoming, 1905 in Maine ein gleichartiges eröffnet.

Untersuchung von Futterstoffen und Getreide.

Von Futterstoffen finden sich im Bericht ausführliche Untersuchungen von Baumwollsaatmehl, Leinmehl, Gluten, Quaker Oatmeal (Haferfuttermehl). Reismehl, Reiskleie hatten nicht die garantierten Gehalte erreicht, es fanden sich nur 14,4% Protein, 2,70% Fett.

Quaker dairy feed, Futterstoff, ein Gemisch von Hafer und Weizen, sollte 12,09% Rohprotein und 3,49% Fett enthalten, jedoch fanden sich größere Mengen Hülsen und Spelzen.

Niger Seeds, Negersamen, sind die Früchte von *Guizotia Abyssinica*, einer Composite, deren Anwendung als Viehfutter in Amerika in Gebrauch ist. Die Pflanze, in Abessinien und Indien ursprünglich zu Hause, jetzt in Amerika und auch in Europa angepflanzt, wird als Viehfutter verwandt.

Haferfutter wird hergestellt von der amerikanischen Cerialien Co. Die Gehalte sind 7,80% Wasser, 7,48% Asche, 5,12% Protein, 1,60% Fett, 28,53% Faserstoff, 49,17% stickstofffreier Extrakt (Stärke und Gummi). Im Haferfutter wurde mitunter Weizen entdeckt, sonst war es rein.

Amerikanisches Viehfuttersalz soll, zwischen Futter gemischt, helleres Fleisch und weißeres Fett erzeugen sowie zur Vermehrung des Fleisches beitragen. Es besteht aus 16% Kochsalz, 63,5% Glaubersalz, 4,8% Bittersalz, 9,3% kohlensaurem Natrium. Ob hiernach die behauptete Wirkung möglich ist, erscheint doch recht zweifelhaft.

Baumwollsaatmehl ergab 9,1% Wasser, 48,83% Rohprotein, 5,90% Asche, 4,24% Faserstoff, 8,55% Fett, 23,38% sonstige stickstofffreie Extraktstoffe.

Leinsamenmehl gab im Durchschnitt von 31 Analysen 38,2% Protein, 2,4% Fett.

Der Winterweizen hatte im Mittel von 20 Analysen von Norwich 11,76% Wasser, 4,37% Asche, 15,87% Protein, 4,42% Fett, 6,87% Faserstoff, 56,71% stickstofffreie Extraktstoffe.

Es sind ferner die mikroskopischen und anatomischen Übersichten einiger besonders als Viehfutter verwandter Stoffe aufgezählt. Es ist die Rede von Hanfsamen (*Hempseed [Cannabis sativa]*), ferner von Madiasamen (*Madia Seed [Madia sativa]*), welcher am Pacific von Nord- und Südamerika gebaut wird und auch für die Ölgewinnung von Wichtigkeit ist. Es ist eine aus Chile stammende Composite.

Der Sesamsamen (*Sesamum indicum L.*) wird im Großen in den wärmeren Teilen von Nord- und Südamerika angebaut, besonders dient derselbe für die Produktion von Sesamöl und Futterkuchen.

Von dem Mohnsamen (*Papaver somniferum L.*) ist vor allem eine weiße und schwarze Varietät im Gebrauche, er wird besonders in Amerika wegen des Ölgehalts und seiner vielfachen Anwendung kultiviert. Auch in Europa findet das Mohnöl vielfachen Gebrauch.

Die Erdnuß (*Arachis hypogaea L.*) stammt ursprünglich von Brasilien, ist jetzt über Südeuropa, Indien, China, Japan verbreitet, da ihre Früchte, Blätter, Stengel und Kraut viel zur Viehfütterung verwandt werden. In Nordkarolina ist namentlich eine öltreiche Varietät im Gebrauch. Tennessee produziert zwei Varietäten, die weiße und rote. Die Frucht enthält gewöhnlich zwei Samen, selten mehr oder weniger. Das Öl dieser Früchte wird auch dort besonders geschätzt und vielfach auch zu Eßzwecken verwendet.

II. Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln.

Bis zum Jahre 1896, in dem das Reinnahrungsmittel-Gesetz im Staate erlassen wurde, zeigte es sich, daß ein Viertel bis ein Drittel aller Gewürze verfälscht waren. Man konnte annehmen, daß für 50 000 Doll. minderwertige Gewürze verkauft wurden. So wurden mehrere hundert Tons Kakao-schalen, als hauptsächlichste Verfälschung in einer amerikanischen Stadt, präpariert.

Zur Vermischung mit den Gewürznelken wurden die Schalen geröstet, für schwarzen Pfeffer wurden sie halb verkohlt. Zu gleichen Zwecken wurden Olivenstengel verwendet, wobei die frühere Schärfe durch Cayennepfeffer wieder aufgebeßert war. Reiskleie, Tapiocamehl, Olivenstengel dienten zum Aufhellen, Senf wurde mit gelben Farben, wie Curcuma, aufgefärbt. Unter 32 Gewürzproben wurden 6 mit Verfälschungen beobachtet.

Bei Gewürznelken fanden sich unter 23 Proben 5 mit Reis und Kornprodukten, bei 26 Proben weißen Pfeffers eine mit Kornmehl vermischt. Weißer und schwarzer Pfeffer stammen bekanntlich von derselben Pflanze, die erstere Form ist der äußeren Schale beraubt.

Unter 49 Proben schwarzen Pfeffers waren 7 Proben mit Cayennepfeffer, Kaffeehülsen, Bohnen-, Weizenabfall, Biskuit und Sand vermischt gefunden.

Cayennepfeffer enthielt Maismehl und Farbensatz. Dieser unreelle Verkauf von minderwertigen

³⁷⁾ Diese Z. 15, 1262 (1902).