

## Über die Vorgänge bei der Lederbildung.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 24/8. 1909)

(Fortsetzung von S. 2097.)

### B. Aldehydgerbung.

Die Aldehydgerbung hatte ich nicht in den Kreis meiner früheren Untersuchungen gezogen. Sie ist neueren Datums, wird aber heute vielfach angewandt, meist in Kombination mit anderen Gerbverfahren. Als Gerbmittel dient ausschließlich der Formaldehyd, d. h. das käufliche Formalin.

Es ist bemerkenswert, daß Stiasny, der Hauptvertreter der physikalischen Gerbethorie, dem aldehydgaren Leder eine Ausnahmestellung einräumt, weil es weniger alkalisch ist als die Haut, weil Formaldehyd durch Tierkohle nicht adsorbiert wird, und weil Gelatine bei der Behandlung mit Formaldehyd ihren Schmelzpunkt erhöht. Obiges Zugeständnis ist um so wertvoller, weil dadurch indirekt auch die Fähigkeit der tierischen Haut, chemische Verbindungen einzugehen, zugegeben wird.

Ebenso bemerkenswert ist, daß Meunier und Seyewetz<sup>3)</sup>, welche die vegetabilische Gerbung als einen chemischen Prozeß ansehen, die Aldehydgerbung lediglich für einen Adsorptionsprozeß halten, weil sie fanden, daß das aldehydgare Leder zwar zunächst geschmeidig ist, im Laufe der Zeit aber infolge allmählichen Rückganges der Gerbung wieder hart und brüchig wird.

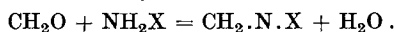
Nach Kopecky<sup>38)</sup> ist die Aldehydgerbung ein spezieller Fall der Sämischerbung, der Formaldehyd wirkt lediglich emulgierend auf das natürliche Fett der Haut. Aus dieser Fettemulsion schlägt sich alsdann ein dünner Überzug auf die Hautfaser nieder, welche dadurch wasserbeständig wird. Diese ebenso merkwürdige, als unbewiesene Ansicht wurde von zwei Seiten widerlegt. Stiasny<sup>2)</sup> zeigte, daß auch vollkommen entfettete Haut aldehydgar gemacht werden kann und Griffiths<sup>39)</sup> wies darauf hin, daß das Sämischeder gegen schwache Alkalien beständig ist, also seine Gerbung nicht lediglich einer dünnen Fettschicht verdanken kann. Griffiths ist der umgekehrten Ansicht, daß die Sämischerbung ein spezieller Fall der Aldehydgerbung sei, indem bei der Oxydation des Trans Acrolein entstehe und als Gerbstoff fungiere. Auch diese Ansicht ist nicht bewiesen, sie ist aber, wenn auch in veränderter Form, nicht ohne weiteres abzulehnen. Harries hat gezeigt, daß die Ozonide ungesättigter Fettsäuren, z. B. der Ölsäure, entstanden durch Anlagerung von Ozonmolekülen an die doppelgebundenen Kohlenstoffatome, bei der Einwirkung von Wasser oder Alkali gespalten werden in Aldehyde und Aldehydsäuren. Eine ähnliche Spaltung der Peroxysäure, welche durch Anlagerung von Sauerstoffmolekülen an die doppelgebundenen Kohlenstoffatome der ungesättigten Tranfettsäure entsteht, liegt nicht außerhalb des Bereiches der Möglichkeit:



Diese Annahme wird aber dadurch widerlegt, daß, wie ich durch Versuche feststellte, weder die Peroxysäuren, noch ihre Umlagerungsprodukte mit Natriumbisulfid reagieren.

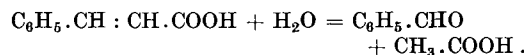
Noch eine zweite Möglichkeit kommt, allerdings kaum ernstlich, in Betracht. Bamberger hat unter den Einwirkungsprodukten aktiven Sauerstoffs auf Mono- und Dimethylanilin auch Formaldehyd gefunden, allerdings nur in geringer Menge als Nebenprodukt und bei intensiver Oxydation. Daß das Hautmolekül die Gruppe  $\text{NHCH}_3$  oder  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  enthalten und daß der etwaige Formaldehyd mit demselben Stickstoffatom, von welchem er abgespalten wurde, wieder in Reaktion tritt, ist wenig wahrscheinlich.

Während Lumière und Seyewetz<sup>40)</sup> angeben, daß einer mit Formaldehyd behandelten Gelatine der erstere durch öfters wiederholtes Waschen mit Wasser wieder vollständig entzogen werden könne, konstatierte M. Nierenstein<sup>41)</sup>, daß das aldehydgare Leder an Wasser nur einen Teil des Formaldehyds wieder abgibt, den Rest dagegen erst, nachdem es mit Schwefelsäure behandelt wurde. Er schließt daraus, daß dieser Rest mit der Hautfaser chemisch verbunden, und daß das aldehydgare Leder als eine Art Schiffischer Base aufzufassen ist, entstanden nach der Gleichung

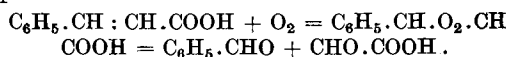


Man wird diesen Prozeß eine Kondensation nennen, aber schließlich ist jede Kondensation eine Kombination von Oxydation und Reduktion, und die obige Formel steht daher mit derjenigen, welche im vorigen Kapitel für die Sämischerbung entwickelt wurde, insofern im Einklang, als beidemal die Haut oxydiert, der Gerbstoff reduziert wird. Ein Unterschied liegt darin, daß der in Reaktion tretende Sauerstoff beim Formaldehyd nicht „aktiv“ ist.

Später<sup>42)</sup> hat auch Nierenstein die Sämischerbung in Beziehung zur Aldehydgerbung gebracht. Er ließ Hautstücke, die mit Zimtsäure getränkt waren, an der Luft liegen und konstatierte hierbei eine Bildung von Benzaldehyd. Merkwürdigerweise nimmt er an, daß letzterer als Produkt einer hydrolytischen Spaltung entstanden sei:



Die Essigsäure scheint er nicht nachgewiesen zu haben, meines Erachtens wäre eher Glyoxylsäure zu erwarten, indem die Zimtsäure zunächst gemäß der Englerschen Regel durch den Luftsauerstoff zu einer Peroxysäure oxydiert, und letztere alsdann an Stelle der früheren Doppelbindung gespalten wird:



Versuche hierüber wurden durch den Nachweis überflüssig, daß die Zimtsäure nicht gerbend

<sup>38)</sup> Collegium 1907, 278.

<sup>39)</sup> Collegium 1908, 47.

<sup>40)</sup> Vgl. diese Z. **20**, 1370 (1907).

<sup>41)</sup> Collegium 1905, 159.

<sup>42)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 584.

wirkt. 1 g Hautpulver wurde durch Vermittlung von Alkohol mit 0,5 g Zimtsäure getränkt, 6 Tage an der Luft liegen gelassen und hierauf mit warmem Alkohol ausgezogen. Das lufttrockene Hautpulver gab nur die W. B. 2,4. In kaltem Wasser ist die Zimtsäure so schwer löslich (etwa 4 mg in 10 ccm), daß schon aus diesem Grunde von einer Gerbewirkung wässriger Lösungen nicht die Rede sein kann. Angesichts der fehlenden Gerbewirkung der Zimtsäure ist auch Nierensteins Analogieschluß, die Sämischerbung sei ebenfalls eine Hydrolyse, ohne weiteres hinfällig.

Ich habe gegen diesen Schluß schon früher<sup>43)</sup> protestiert und dabei die Vermutung ausgesprochen, daß eher die Aldehydgerbung ein Analogon der Sämischerbung sei, indem auch bei ihr Peroxyde das eigentlich gerbende Prinzip darstellten. Ich konnte mich dabei auf eine Angabe von Engler und Weißberg<sup>44)</sup> berufen, welche die desinfizierende Wirkung des Formaldehyds auf die Zwischenbildung von Peroxyden zurückführen, weil seine Dämpfe aus der Luft Sauerstoff aufnehmen und alsdann Peroxydreaktion zeigen. Seither angestellte Versuche haben indessen keine Anhaltspunkte für die oben ausgesprochene Vermutung ergeben.

Je 1,5 g Hautpulver wurden mit 25 ccm einer ungefähr 5%igen wässrigen Formaldehydlösung übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Da das Hautpulver von der Lösung vollkommen bedeckt war, so ist eine Mitwirkung des Luftsauerstoffs wenig wahrscheinlich. Das gegerbte Hautpulver wurde durch Leinwand filtriert, abgepreßt und bei einem Versuch direkt, beim zweiten nach zehntägigem Liegen an der Luft mit Alkohol ausgezogen. Das lufttrocken gewordene Hautpulver ergab die W. B. 68,8 und 76,0. Aber auch die Steigerung der W. B. braucht keine Folge der Einwirkung des Luftsauerstoffs zu sein, auch in anderen Fällen nimmt die W. B. beim bloßen Lagern zu.

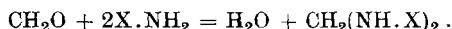
Bei zwei weiteren Versuchen wurde je 1 g Hautpulver mit 1 ccm 35%iger Formaldehydlösung behandelt, welche das eine Mal mit 70 ccm Wasser, das andere Mal mit 20 ccm Alkohol verdünnt worden war. Die W. B. des abgepreßten und lufttrocken gewordenen Hautpulvers betrug im ersten Falle 85,2, im zweiten 65,6. Der Formaldehyd wirkt somit auch in alkoholischer Lösung gerbend, wenn auch anscheinend langsamer als in wässriger.

Schließlich wurden auch einige Versuche mit Hautstücken angestellt. Wenn man zu starke Lösungen verwendet, bricht regelmäßig der Narben. Auch das aus verd. Lösungen erhaltene Aldehydleder war in seiner Qualität nicht gerade hervorragend, indessen konnte ich ein Nachlassen der Geschmeidigkeit oder eine Entgerbung bei einjährigem Lagern nicht beobachten.

Beim Benzaldehyd ist die Neigung zur Peroxydbildung viel ausgesprochener als beim Formaldehyd. E. Erlenmeyer jun.<sup>45)</sup> setzte ein Gemenge von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, durch Sand fein verteilt, der Luft aus und kon-

statierte die Bildung von Ozon und Benzoylsuperoxyd. Die verteilende Wirkung des Hautpulvers ist sicher größer als diejenige des Sandes, und angesichts seiner Fähigkeit der katalytischen Wasserabspaltung sollte man meinen, daß es auch das Essigsäureanhydrid ersetzen könnte. Trotzdem ist die gerbende Wirkung des Benzaldehyds eine ganz geringe. 1 g Hautpulver, durch Vermittlung von Alkohol mit 0,5 g Benzaldehyd getränkt, 3 Tage an der Luft liegen gelassen und dann mit Alkohol ausgezogen, ergab nur die W. B. 18,6, 1 g Hautpulver, 3 Tage lang mit einer gesättigten, wässrigen Benzaldehydlösung behandelt, die W. B. 29,4. Auch das Benzoylsuperoxyd selbst ist kein Gerbemittel, 1 g Hautpulver, mit einer alkoholischen Lösung von 0,5 g Peroxyd 24 Stunden lang behandelt, ergab zwar die W. B. 35,0, aber analog behandelte Hautstücke lieferten kein Leder. Es scheinen somit nur diejenigen organischen Peroxyde richtige Gerbstoffe zu sein, bei welchen beide Sauerstoffatome der O<sub>2</sub>-Gruppe an Kohlenstoff gebunden sind.

Angesichts der vorstehend beschriebenen Versuche wird man die Annahme, daß auch die Aldehydgerbung unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs zustande kommt, ablehnen und bis auf weiteres die N i e r n s t e i n s c h e Auffassung für richtig halten. Höchstens käme noch die Vermutung in Betracht, daß auch bei der Aldehydgerbung die Aminogruppe des Hautmoleküls nur bis zur Iminogruppe oxydiert wird, wodurch sich die folgende Formulierung ergeben würde



Jedenfalls wird man die Aldehydgerbung als ein Analogon der Sämischerbung insofern betrachten dürfen, als auch bei ihr die reaktive basische Gruppe zunächst oxydiert, alsdann fixiert und dadurch der Einwirkung des Wassers und der Fäulnisbakterien entzogen wird. Ein Unterschied beider Gerbearten liegt darin, daß das Gerbemittel bei der Sämischerbung „aktiven“, bei der Aldehydgerbung nur „reaktionsfähigen“ Sauerstoff enthält.

### C. Vegetabilische Gerbung.

In meiner ersten Mitteilung habe ich die Ansicht vertreten, die Lohgerbung entspreche der Sämischerbung insofern, als die vegetabilischen Gerbsäuren partiell hydrierte Benzolkerne bzw. Äthylenbindungen enthalten, es sei daher auch das lohware Leder aufzufassen als ein Salz, in welchem die teilweise oxydierte Hautfaser die Rolle der Base, die teilweise oxydierte Gerbsäure die Rolle der Säure spielt.

Gegen diese Ansicht wendet Stiasny<sup>2)</sup> ein, daß die Gerbsäuren, wenn sie Äthylenbindungen enthielten, sich bei der Kalischmelze anders verhalten müßten, als dies tatsächlich der Fall ist, und daß ferner die Jodzahlen der Gerbsäuren bei der Acetylierung der letzteren verschwinden. Beide Einwände muß ich gelten lassen, doch führten mich andere Gründe dazu, die oben ausgesprochene Ansicht zu modifizieren. Eine Bestätigung dieser Ansicht erblickte ich vor einigen Jahren<sup>46)</sup> in einer Mitteilung von Lumière und Seyewetz<sup>47)</sup>,

<sup>43)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 748.

<sup>44)</sup> Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 91.

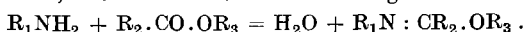
<sup>45)</sup> Berl. Berichte 28, 1959, (1895),

<sup>46)</sup> Collegium 1906, 286.

<sup>47)</sup> Collegium 1906, 205.

welche bei Versuchen mit Gelatine und Phenolen gefunden hatten, daß letztere nur bei Luftzutritt die Gelatine unlöslich machen, und daraus schlossen, daß auch bei der eigentlichen Gerbung der Luft-sauerstoff eine wichtige Rolle spiele. Bei diesem Schlusse wurde aber, wie Stiasny betont, übersehen, daß die Phenole zur Oxydation außer dem Luftsauerstoff auch Alkali (Soda) nötig haben. Nach seiner Meinung ist bei dieser Oxydation das Wesentliche die Bildung hochmolekularer, kolloidaler Stoffe, welche von der Gelatine adsorbiert werden und sie dadurch unlöslich machen. Dieser Meinung widersprechen Meunier und Seyewetz<sup>48)</sup> hauptsächlich im Hinblick auf ihre Versuche mit dem krystallisierbaren Benzochinon. Die mit Chinon behandelte Gelatine wird in einem Grade wasserunlöslich, wie es durch kein anderes Verfahren zu erreichen ist. Sogar gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist sie beständig. Ähnliches gilt für die Haut: chinongares Leder ist sogar wasserbeständiger als chromgares. Behandelt man ferner Hautstücke mit einer wässrigen Hydrochinonlösung bei Luftabschluß, so werden sie nicht verändert, behandelt man sie dagegen mit einer schwach alkalischen Hydrochinonlösung bei Luftzutritt, so werden sie nacheinander rosa, violett, braun gefärbt und vor allen Dingen richtig gegerbt. Das gerbende Prinzip ist somit auch in diesem Falle das Chinon, und da sich in einer wässrigen Chinonlösung, welche zum Gerben gedient hat, Hydrochinon nachweisen läßt, so nehmen Meunier und Seyewetz an, daß das Chinon ähnlich wie bei der Bildung des Dianilinochinons auf eine Aminogruppe der Hautfaser einwirkt. Per Analogie schließen sie, daß auch die vegetabilischen Gerbstoffe oxydable Phenole, und daß auch bei der Lohgerbung das wirksame Prinzip Chinone sind, deren Bildung vielleicht durch Oxydation begünstigt wird. Wenn ein Gerbstoff, wie z. B. das Tannin, keinerlei Chinone enthält, so geht er mit der Hautfaser nur eine molekulare Verbindung ein<sup>48)</sup>, welche durch längere Einwirkung des Wassers wieder zerlegt wird. Die Chinone dagegen liefern mit der Hautfaser chemische, gegen Wasser widerstandsfähige Verbindungen.

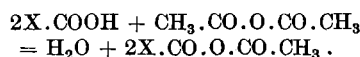
M. Nierenstein<sup>49)</sup> nimmt in den pflanzlichen Gerbstoffen die charakteristische „tannophore Gruppe“ CO oder COO an und vermutet, daß die vegetabilische Gerbung insofern ein Analogon der Aldehydgerbung sei, als das loh-gare Leder ebenfalls eine Art Schiffischer Base darstellt, entstanden nach der Gleichung



Stiasny hält diese Reaktion, für welche es an Analogien fehlt, für sehr unwahrscheinlich. Ich glaube meinerseits, daß Säureanhydride wohl mit der Haut chemisch reagieren können, aber nicht mit einer basischen, sondern mit der sauren Gruppe. Ich schließe dies aus folgenden Versuchen.

1 g Hautpulver wurde, unter Vermittlung von 5 cem Alkohol, mit 0,5 g Essigsäureanhydrid getränkt, 6 Tage an der Luft liegen gelassen und hierauf mit heißem Alkohol ausgezogen. Die W. B.

des lufttrocken gewordenen Hautpulvers betrug 46,4. Etwa 2,5 g Hautpulver wurden mit Alkohol entwässert und hierauf 3 Tage lang in überschüssiges Essigsäureanhydrid gelegt. Nach dem Abpressen wurde es wiederholt mit Alkohol ausgezogen, trotzdem noch es noch stark nach Essigsäure. Es wurde noch mehrere Wochen an der Luft liegen gelassen und hierauf nochmals erschöpfend mit Alkohol extrahiert. Der Geruch nach Essigsäure war nunmehr vollständig verschwunden, die lufttrockene Substanz ergab die W. B. 50,8. Der Rest, im Gewicht von 1,376 g wurde durch alkoholische Kalilauge in Lösung gebracht, der Alkohol verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (ca. 300 cem) war deutlich sauer und erforderte zur Neutralisation 11,2 cem  $1/10$ -n. Natronlauge. Nach dem Eindampfen und Trocknen hinterblieben 0,101 g Natriumsalz, woraus sich für die flüchtige Säure das Molekulargewicht 88 (anstatt 60) berechnet. Wahrscheinlich waren auch neutrale Körper mit übergegangen, jedenfalls ließ sich in dem Salz Essigsäure einwandfrei nachweisen. Da nun das Essigsäureanhydrid in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, und da meines Wissens kolloidale Derivate desselben nicht bekannt sind, so muß man aus obigen Versuchen auf eine chemische Reaktion zwischen dem Hautmolekül und dem Essigsäureanhydrid schließen und zwar dürfte bei dieser Reaktion nicht eine basische, sondern die saure Gruppe des ersteren beteiligt sein. Daß die Haut ein amphoterer Körper ist, wird ja allseitig zugegeben, im Glutinepton hat Paal<sup>50)</sup> eine Carboxylgruppe nachgewiesen. Nimmt man eine solche auch im Hautmolekül an und berücksichtigt noch das der Hautfaser inwohnende Wasserabspaltungsvermögen, so kommt man zwanglos zu der Annahme, daß die obige Reaktion zur Bildung eines gemischten Anhydrids führt:



Eine analoge Reaktion nimmt Suida<sup>51)</sup> für die Wolle an, welche bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ihre saure Reaktion (gegenüber basischen Farbstoffen) fast vollständig einbüßt.

Aber die obige Reaktion bedeutet keine Gerbung: ein durch Alkohol entwässertes und mehrere Wochen in Essigsäureanhydrid gelegtes Hautstück wurde beim Trocknen hart, bleichig und durchscheinend. Es ist dies wiederum ein Beweis dafür, daß man den Satz: Leder ist tierische Haut, welche gegen kochendes Wasser beständig ist, nicht umkehren darf, und daß man Gerbeversuche mit Hautpulver von Zeit zu Zeit durch solche mit Hautstücken kontrollieren muß.

Stiasny<sup>2)</sup> unterscheidet, unter teilweiser Anlehnung an Körner, bei der vegetabilischen Gerbung zwei Stadien. Im ersten Stadium werden die kolloidal gelösten Gerbstoffe von der Haut adsorbiert, im zweiten erleiden sie eine irreversible Zustandsänderung. Stiasny hat Versuche darüber angestellt, ob die Fällung der Gerbstoffe

<sup>48)</sup> Vgl. die Färbetheorie von Sisley, Bll. Soc. chim. **23**, 865 (1900).

<sup>49)</sup> Collegium 1905, 159.

<sup>50)</sup> Berl. Berichte **25**, 1208 (1892); **27**, 1835 (1894).

<sup>51)</sup> Wiener Monatshefte **26**, 413.

durch Schutzkolloide (Hautpeptone, Nichtgerbstoffe) beeinflusst wird. Das Resultat war ein negatives und hätte eigentlich zu dem Schlusse führen müssen, daß demnach die Gerbstoffe nicht kolloidal gelöst sind, und daß die Gerbung kein physikalischer, sondern ein chemischer Prozeß ist. Diesen Schluß hat allerdings Stiasny nicht gezogen, vielmehr definiert er die vegetabilischen Gerbstoffe als „Kolloide mit osmotischem Vermögen“. Es ist derselbe Widerspruch, auf den ich schon bei Knapp hingewiesen habe: Einerseits sollen die Gerbstoffe Kolloide sein, weil sie sonst nicht auf die Haut niedergeschlagen werden, andererseits dürfen sie aber keine Kolloide sein, weil sie sonst nicht ins Innere der Haut eindringen können. Es ist nur konsequent, wenn Stiasny das erste Stadium der Gerbung für ungleich wichtiger hält als das zweite und daher die physikalischen Eigenschaften der Gerbstoffe, wie Diffusionsvermögen, relative Löslichkeit und Fällbarkeit, Adsorption durch inaktive Körper für viel bedeutungsvoller als die chemische Konstitution. Das zweite Stadium behandelt er nur ganz nebensächlich, chemische Prozesse gibt er hier zwar zu, sie beschränken sich aber seiner Meinung nach auf die adsorbierten Gerbstoffe, welche oxydiert, anhydriert oder polymerisiert werden, wobei die Haut nur katalytisch mitwirkt. Daneben gehen aber auch physikalische Zustandsänderungen, nämlich die Umwandlung der Hydrosole in die Hydrogele.

Gegen die zwei Stadien ist auch vom Standpunkt der chemischen Gerbethorie nichts einzuwenden, was aber ihren relativen Wert betrifft, so bin ich genau der entgegengesetzten Ansicht wie Stiasny, indem ich das zweite für ungleich wichtiger halte. Das erste Stadium ist nur die Vorbereitung für das zweite, es hat den Zweck, eine allgemeine und unmittelbare Berührung zwischen Haut und Gerbstoff herbeizuführen. Daß es auf physikalischen Prozessen beruht, kann man ebenfalls ruhig zugeben, denn solange die innige Berührung zwischen Haut und Gerbstoff fehlt, kann deren chemische Affinität nicht zur Wirkung kommen<sup>7)</sup>. Es wird daher die Aufnahme des Gerbstoffes von seiten der Haut nicht nach stöchiometrischen, sondern nach anderen Gesetzen erfolgen. Aber dieses erste, physikalische Stadium bietet nichts, was für den eigentlichen Gerbeprozess charakteristisch wäre. Die Haut kann mit einer großen Anzahl von Stoffen in Reaktion treten, aber nur eine begrenzte Anzahl dieser Reaktionen liefert Leder. Die Begrenzung ist gegeben einerseits durch die Knappsche Definition, andererseits durch die Wasserbeständigkeit. Alle Reaktionen, deren Produkt diesen beiden Bedingungen nicht entspricht, scheiden für die Theorie der Lederbildung aus. Wenn z. B. Stiasny zur Stütze seiner Anschauung anführt, daß die Haut von der kolloidalen  $\beta$ -Kieselsäure 5mal soviel aufnimmt als von der krystallinischen  $\alpha$ -Kieselsäure, so beweist dies gar nichts, weil keine der beiden Reaktionen Leder liefert. Letzteres aber, das Endprodukt des Gerbeprozesses, muß meiner Ansicht nach das Hauptobjekt der Forschung sein, das erste Stadium der Gerbung ist zwar für die Technik von sehr hoher, für die Gerbethorie dagegen nur von untergeordneter Bedeutung. Für diese kommt

vielmehr hauptsächlich das zweite, das chemische Stadium in Betracht, und daß bei diesem zweiten Stadium die Haut nicht nur katalytisch, sondern chemisch mitwirkt, soll nachstehend gezeigt werden.

Schon in meiner ersten Abhandlung hatte ich auf den nahen Zusammenhang zwischen Peroxyden und Chinonen hingewiesen und nachdem ich weiter gefunden hatte, daß die Tranperoxyssäuren nicht nur, wie früher angenommen, im Status nascendi gerben, lagen Versuche mit Chinon noch näher. In der Tat habe ich denn auch derartige Versuche lange vor Erscheinen der Arbeit von Meunier und Seyewetz begonnen. Zunächst wurde, wie bei der Sämischerbung, mit alkoholischen Lösungen gearbeitet. 1 g Hautpulver wurde mit einer alkoholischen Lösung von 0,5 g Chinon getränkt und nach dem Verdunsten des Alkohols 24 Stunden an der Luft liegen gelassen. Daß das Chinon die Haut braun färbt, ist aus den Lehrbüchern bekannt. Angesichts des großen Chinonüberschusses trat diese Braunfärbung im vorliegenden Falle sofort ein und blieb auch nach dem Extrahieren mit Alkohol bestehen. Das gegerbte Hautpulver ergab die hohe W. B. 92,2.

Bei einem weiteren Versuch wurde 1 g Chinon in Alkohol gelöst und diese Lösung unter zeitweiligem Schütteln mit 2 g Hautpulver 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde filtriert und mit Alkohol ausgewaschen. Das Hautpulver war wiederum tief braun gefärbt und ergab lufttrocken die W. B. 93,0. Das tiefrot gefärbte alkoholische Filtrat hinterließ beim Verdunsten neben dunkelroter amorpher Substanz auch grüne, metallglänzende Krystallblättchen, welche sich durch ihr Verhalten: unscharfes Schmelzen bei 135–155°, Löslichkeit in Wasser und verdünnter Salzsäure mit roter, in Ammoniak mit grüner Farbe, unzweifelhaft als Chinhydron,  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_5O_2$ , erwiesen. Zu seiner Entstehung ist aber Wasserstoff notwendig, und dieser Wasserstoff kann nur aus der Haut stammen, mit anderen Worten: Auch bei der Chinongerbung findet eine Oxydation der Hautfaser statt.

Gegen diesen Schluß läßt sich allerdings eine Beobachtung von G. Ciamician<sup>52)</sup> einwenden, laut welcher eine alkoholische Chinonlösung unter dem Einfluß des Lichtes derart verändert wird, daß das Chinon zu Hydrochinon reduziert, der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird. Man könnte somit behaupten, daß das Hautpulver lediglich den obigen Prozeß katalytisch beschleunige, daß die Chinongerbung in Wirklichkeit eine Aldehydgerbung sei, und daß die Färbung des Hautpulvers von kolloidalen, hochmolekularen Nebenprodukten des obigen Prozesses herrühre, welche von ihm adsorbiert wurden. Dieser Einwand erledigt sich aber dadurch, daß das Chinon auch im Dunkeln und auch in wässriger Lösung gerbt.

1 g Hautpulver wurde mit 0,1 g Chinon in wässriger Lösung behandelt und nach 24 Stunden wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen. Auch in diesem Falle hatte es sich tief braunrot gefärbt und ergab die W. B. 92,3. Sogar die Dämpfe des Chinons wirken gerbend; läßt man festes Chinon und trockenes Hautpulver in einer Entfernung von

<sup>52)</sup> Gaz. chim. ital. 1886, 111.

einigen Zentimetern nebeneinander liegen, so färbt sich letzteres deutlich rosa.

Es wurde auch ein Gerbeversuch mit einem größeren Hautstück ausgeführt, indem letzteres 14 Tage lang in eine etwa 1%-ige wässrige Chinonlösung gelegt und wiederholt noch etwas Chinon „zubessert“ wurde. Die Farbe des chinongaren Hautstücks war derjenigen lohagaren Leders ähnlich, Weichheit und Geschmeidigkeit ließen allerdings nach dem Trocknen einiges zu wünschen übrig, außerdem war das Leder, was der Gerber „leer“ nennt. Aber es war zweifellos Leder.

Was den chemischen Vorgang bei der Chinongerbung betrifft, so zeigten vergleichende Versuche mit Faserstoffen, daß wiederum, wie bei der Sämischgerbung, der aktive Sauerstoff mit einer stickstoffhaltigen Gruppe in Reaktion tritt. Je 1 g Faserstoff wurde mit 10 ccm einer ungefähr 1%-igen Chinonlösung 6 Stunden stehen gelassen und hierauf in bekannter Weise der aktive Sauerstoff titriert. Die Versuche wurden, allerdings nicht gleichzeitig, sowohl in alkoholischer als in wässriger Lösung ausgeführt.

	In alkohol. Lösung		In wässriger Lösung	
	Verbrauch an Thio-sulfat, ccm	Ver-schwun-dener O, mg	Verbrauch an Thio-sulfat, ccm	Ver-schwun-dener O, mg
Blinder Versuch.	15,1	—	17,85	—
Baumwolle . . .	14,7	0,3	17,55	0,2
Seide . . . . .	12,4	2,0	14,2	2,7
Wolle . . . . .	8,1	5,2	6,5	8,5
Hauptpulver . .	7,2	5,9	10,7	5,3

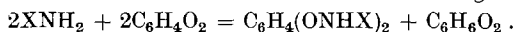
Man sieht, daß die stickstofffreie Baumwolle eine minimale, die Seide eine beträchtlich größere Menge Chinon zersetzt hat. Das Reduktionsvermögen des Hauptpulvers ist wie bei den Tranperoxyäuren 2—3mal so groß wie dasjenige der Seide, die Wolle reduziert in alkoholischer Lösung etwas weniger, in wässriger Lösung beträchtlich mehr Chinon als das Hauptpulver. Die oxydierten Faserstoffe wurden abgepreßt und mit Thiosulfatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen war die Baumwolle weiß, die Seide rötlichgrau, die Wolle hellbraun und das Hauptpulver wiederum tief rotbraun.

Um nun dem Chemismus der Chinongerbung noch näher zu kommen, schien es von Interesse, das Minimum an Chinon festzustellen, mit welchem das Maximum der W. B. zu erreichen ist. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, daß genau 1 g Hauptpulver mit steigenden Mengen Chinon, gelöst in 5 ccm Alkohol, getränkt zwei Tage an der Luft liegen gelassen, alsdann mit Alkohol ausgezogen und im lufttrockenen Zustand auf seine W. B. geprüft wurde. Folgende Resultate wurden erhalten:

mg Chinon	W. B.
15	79,5
25	88,6
30	89,0
35	90,7
40	93,0
45	93,0
50	92,4
100	92,6

Das Hauptpulver enthielt 14,0% Wasser und

0,4% Asche. Je nachdem man die regelmäßig wasserlöslich bleibenden 7% in Abzug bringt oder nicht, genügen somit 40 mg Chinon zur Gerbung von 786 und 856 mg wasser- und aschefreier Hautsubstanz. Nun liegt natürlich bei der Chinongerbung die Analogie mit dem Dianilinochinonprozeß ungleich näher als bei der Sämischgerbung, und man hat daher für erstere die Gleichung



Aus dieser Gleichung und den oben angeführten Zahlen berechnet sich für das Molekulargewicht der Hautsubstanz der Wert 2122 und 2311. Ich halte auch den letzteren Wert noch für zu niedrig, weil ohne Zweifel auch Nebenprozesse stattfinden. Früher habe ich auf wesentlich unsicherer Grundlage die Zahl 3200 errechnet.

Will man aus der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONHX})_2$  den Chinongehalt des chinongaren Hauptpulvers berechnen, so muß man natürlich das höhere Molekulargewicht zugrunde legen, man findet alsdann 2,3%. Als das chinongare Hauptpulver mit alkoholischer Lauge aufgeschlossen und weiterhin genau wie bei der Bestimmung der „maskierten Oxyssäuren“ verfahren wurde, ergaben sich 0,9% eines roten, in Äther löslichen und 1,4% eines braunen, in Alkohol löslichen Körpers. Von der Summe von 2,3% sind 0,5% für die im Hauptpulver präexistierenden maskierten Oxyssäuren abzuführen. Die verbleibenden 1,8% ergeben, auf 85% aschenfreie Trockensubstanz umgerechnet, 2,1%. Die Übereinstimmung ist somit gar keine schlechte, wenn man bedenkt, daß auch noch ein Teil der Substanz in der tiefrot gefärbten wässrigen Lösung steckt. Andererseits kann allerdings die Bestimmung aus dem Grunde nicht genau sein, weil das Chinon durch die alkoholische Lauge verändert wird. Die erhaltenen Substanzen waren beide amorph und anscheinend neutral, auf Zusatz von 1 Tropfen  $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge zu ihrer alkoholischen Lösung wurden einige prachttvolle blaue und grüne Färbungen beobachtet. Ich vermute, daß die oben gegebene Formel dem Prozeß der Chinongerbung nicht völlig gerecht wird, vor allen Dingen halte ich es nicht für ausgeschlossen, daß auch die saure Gruppe des Hautmoleküls an der Gerbung teilnimmt. Hierfür spricht eine Angabe von Z i n c k e und H e b e r a n d <sup>53)</sup>, laut welcher bei der Einwirkung von Chinon auf o-Aminophenol sowohl die  $\text{NH}_2$ - als auch die OH-Gruppe des letzteren beteiligt sind.

In wässriger Lösung genügen 40 mg Chinon nicht, um 1 g lufttrockenes Hauptpulver vollkommen zu gerben, es wurde in diesem Falle nur die W. B. 81,8 erreicht. Die Ursache hierfür liegt darin, daß das Chinon bei längerer Einwirkung des Wassers zersetzt wird, und daß die Zersetzungsprodukte nicht mehr gerbend wirken. Läßt man eine wässrige Chinonlösung längere Zeit stehen, so geht die gelbe Farbe zunächst in Rot und schließlich in ein stumpfes, an gebrauchte Lohbrühen erinnerndes Braun über. Die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, daß parallel mit der Farbenänderung der aktive Sauerstoff verschwindet, und daß das Licht und der Luftsauerstoff auf die Zersetzung des Chinons durch Wasser einen stark beschleunigenden Einfluß ausüben.

<sup>53)</sup> Liebigs Ann. 226, 60 (1884).

Von einer ungefähr 0,1%-igen wässrigen Chinonlösung wurden je 50 ccm 3 Tage lang stehen gelassen und zwar bei zwei Versuchen in einem vollständig gefüllten und mit Glasstopfen verschlossenen Zylinder, bei zwei weiteren Versuchen in einer offenen Porzellanschale. Als dann wurde in bekannter Weise — Zusatz von Salzsäure ist beim Chinon immer notwendig — der aktive Sauerstoff bestimmt.

	Verbrauch an Thio- sulfat, ccm	Vom akti- ven O ver- schwunden %
Frisch bereitete Lösung . . . .	9,7	—
Nach 3 Tagen:		
a) bei Luftabschluß im Dunkeln	7,3	24,7
b) „ „ „ Licht	5,2	46,4
c) „ Luftzutritt „ Dunkeln	4,3	55,7
d) „ „ „ Licht	0,6	93,8

Auch durch Alkalien wird die Zersetzung des Chinons ganz wesentlich beschleunigt, während geringe Mengen Mineralsäure ohne Einfluß sind. Je 25 ccm einer etwa 0,4%-igen wässrigen Chinonlösung wurden, das eine Mal unvermischt, das andere Mal mit Zusatz von 1 Tropfen  $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge, das dritte Mal mit Zusatz von 3 Tropfen  $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure über Nacht stehen gelassen. Der Verbrauch an Thiosulfatlösung betrug 18,1, 9,5, 18,1 ccm.

Größere Mengen von Mineralsäure verzögern die Zersetzung des Chinons. 25 ccm Chinonlösung verbrauchten bei sofortiger Titration 17,9, nach dreitägigem Stehen ohne Zusatz 14,1 ccm, mit Zusatz von 0,5 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure 14,0 und mit Zusatz von 2,0 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure 15,4 ccm Thiosulfatlösung. Gleichzeitig scheint die Salzsäure die Verfärbung zu verhindern, trotzdem beim zweiten und dritten Versuch gleichviel Chinon zersetzt war, war beim dritten die Lösung hellgelb geblieben, beim zweiten hatte sie sich dunkel gefärbt. Somit dürfte die Farbenänderung auf sekundären Prozessen beruhen.

Es war von Interesse, das Verhalten des sämisch- und aldehydgaren Leders gegen Chinon zu prüfen. Wenn in beiden Fällen die reaktive basische Gruppe des Hautmoleküls oxydiert und fixiert ist, so mußte das Leder zum mindesten weniger Chinon zersetzen als die ungegerbte Haut. Dabei war allerdings auf Grund der obigen Versuche die Möglichkeit vorauszusehen, daß auch durch zufällige, für die Gerbung unwesentliche Bestandteile das Reduktionsvermögen gegenüber Chinon in positivem oder negativem Sinne beeinträchtigt werden konnte.

Durch eine verdünnte wässrige Formalinlösung und ebenso durch eine alkoholische Lösung der Tranperoxysäure wurden zwei Portionen Hautpulver aldehyd- oder sämischgar gemacht, die W. B. betrug 70,0 und 85,9. Je 2 g des gegerbten Hautpulvers wurden mit 50 ccm einer wässrigen, etwa 0,4%-igen Chinonlösung über Nacht stehen gelassen, dann durch Leinwand filtriert und 25 ccm des Filtrates mit Thiosulfatlösung titiert. Folgende Resultate wurden erhalten

	Verbrauch an Thio- sulfat, ccm	Ver- schwun- dener O, mg
Blinder Versuch . . . . .	17,93	—
Hautpulver . . . . .	11,26	5,1
Aldehydgares Hautpulver . .	14,70	2,4
Sämischgares Hautpulver . .	11,55	4,8

Das Resultat war somit beim Aldehydleder das erwartete, dagegen fiel beim Sämischleder die Differenz nahezu ins Gebiet der Versuchsfehler. Sie ließ sich aber dadurch vergrößern, daß das sämischgare Hautpulver mit Salzsäure behandelt wurde. 3 g desselben wurden über Nacht mit 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure stehen gelassen und dann gründlich mit Wasser gewaschen, so daß nach früheren Versuchen die geringe Menge der aufgenommenen Säure das Reduktionsvermögen des Hautpulvers nicht beeinflussen kann. Trotzdem, und trotzdem durch die Säurebehandlung die W. B. von 85,9 auf 64,7 gesunken war, ergab eine Wiederholung des Chinonversuches einen wesentlichen Rückgang des Reduktionsvermögens

	Verbrauch an Thio- sulfat, ccm	Ver- schwun- dener O, mg
Blinder Versuch . . . . .	17,4	—
Hautpulver . . . . .	12,4	3,8
Sämischgares Hautpulver . .	15,3	1,6

Das Endprodukt der Reaktion zwischen Chinon und Wasser ist ein amorpher, nahezu schwarzer, in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslicher Körper. Zu seiner Darstellung wurde eine wässrige Chinonlösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft. Vom nunmehrigen Rückstand, welcher mit Jodkalium keine Reaktion mehr gab, wurden 40 mg in Alkohol gelöst, 1 g Hautpulver mit dieser Lösung getränkt und 3 Tage an der Luft liegen gelassen. Bei der nunmehrigen Extraktion mit Alkohol ging so gut wie gar nichts in Lösung, das lufttrockene, schwarz gefärbte Hautpulver ergab aber nur die W. B. 25,9. Man hat somit genau dasselbe Resultat wie bei der Sämischgerbung: Die Haut nimmt zwar von den Umlagerungsprodukten des Peroxyds mehr auf als von letzterem selbst, sie wird aber viel weniger wasserbeständig. Dadurch ist wiederum der eventuelle Einwand widerlegt, daß die Haut nur die Reaktion zwischen Chinon und Wasser katalytisch beschleunige, um die kolloidalen Zersetzungsprodukte zu adsorbieren, vielmehr ist auch bei der Chinongerbung der aktive Sauerstoff unentbehrlich.

Nachdem sich das Chinon als hervorragendes Gerbmittel erwiesen hatte, lag es nahe, die pflanzlichen Gerbematerialien auf Chinone zu prüfen. Ein frisch bereiteter, wässriger Eichenrindenauszug ergab indessen keine Spur von aktivem Sauerstoff, ebensowenig ein solcher von Myrobalanen. Auch als, um eine eventuelle Zersetzung durch das Wasser zu verhüten, die Extraktion mit Alkohol vorgenommen wurde, war das Resultat ein negatives. Fertig gebildete Chinone sind somit in den pflanzlichen Gerbematerialien nicht enthalten. Auch meine frühere Annahme, daß letztere Doppelverbindungen vom Charakter des Chinhydrons enthalten, wird durch die obigen Versuche widerlegt, denn das Chinon verhält sich in Form von Chinhydron ebenso wie im freien Zustand. 0,100 g Chinhydron ergaben 0,0069 g aktiven Sauerstoff, also etwa  $\frac{1}{4}$  des Gesamtsauerstoffgehaltes. Demgemäß wirkt das Chinhydron auch noch gerbend: 1 g Hautpulver, mit einer alkoholischen Lösung

von 0,1 g Chinhydron behandelt, zeigte die Farbe des chinongaren Hautpulvers und die W. B. 92,0.

Wenn somit auch bei der Lohgerbung Chinone das eigentliche gerbende Prinzip sind, so müssen sie im Verlauf der Gerbung aus Phenolen gebildet werden. Es wurden daher zunächst Gerbeversuche mit Phenolen angestellt und zwar einerseits in alkoholischer Lösung oder ohne Lösungsmittel: 1 g Hautpulver wurde durch Vermittlung von Alkohol mit 0,5 g des Phenols imprägniert, 6 Tage der Luft ausgesetzt und dann erschöpfend mit

Alkohol ausgezogen. Andererseits wurden 1,2 g des Phenols in 50 ccm Wasser gelöst und 1,2 g Hautpulver unter zeitweiligem Schütteln 3 Tage mit obiger Lösung stehen gelassen, alsdann abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Bei der ersten Versuchsreihe trat in keinem Falle eine Farbenänderung ein, bei der zweiten war sie von sehr verschiedener Intensität. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	In alkohol. Lösung	In wässriger Lösung		
		Farbe des Filtrats	Farbe des gegerbten Hautpulvers	W. B.
Phenol . . . . .	—	rötlich	gelblich	23,6
Brenzcatechin . . . . .	6,0	rötlichgelb	bräunlich	36,5
Resorcin . . . . .	4,3	farblos	schwachgelblich	4,7
Hydrochinon . . . . .	12,4	tief gelbrod	braun	68,5
Pyrogallol . . . . .	4,8	tief gelb	braun	25,2
Gallussäure . . . . .	—	gelblich	gelblich	—
Tannin . . . . .	12,8	farblos	schwach fleischfarben	44,7

Wenn auch die Versuchsbedingungen verschieden waren, so darf doch aus den obigen Resultaten mit aller Sicherheit geschlossen werden, daß die Phenole in wässriger Lösung ungleich stärker gerbend wirken, als in alkoholischer oder ohne Lösungsmittel. Dabei kamen die wässrigen Lösungen in verschlossenen Kolben zur Anwendung, so daß die Mitwirkung des Luftsauerstoffs nur eine geringe sein kann. Das Verhalten der drei Diphenole macht es schon sehr wahrscheinlich, daß in der Tat die Gerbung durch Chinone bewirkt wird, denn die W. B. ist in allen Fällen parallel der Fähigkeit zur Chinonbildung. Bekanntlich vermag das Resorcin überhaupt kein Chinon zu bilden, dasjenige des Brenzcatechins ist nur in einigen Derivaten existenzfähig, und nur das Hydrochinon liefert bei der Oxydation ein wohlcharakterisiertes und im trockenen Zustand haltbares Chinon. Das Pyrogallol gibt, trotzdem es zwei Hydroxylgruppen in p-Stellung enthält, nur ein o-Chinon. Bei der Gallussäure ist es ohne Zweifel die Carboxylgruppe, welche die Chinonbildung verhindert<sup>54)</sup>. Beim Tannin schließlich ist die W. B. nur eine scheinbare, indem der in Lösung gegangene Leim teilweise durch Tannin gefällt wird.

Daß die Zersetzung der Phenole in erster Linie durch das Wasser bewirkt wird, und daß entgegen der Behauptung Stiasny's eine Mitwirkung von Alkalien — auch die Haut ist ein schwaches Alkali — nicht unbedingt notwendig ist, zeigen die folgenden Versuche. Je 0,5 g der sechs oben genannten Phenole wurden in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösungen in verschlossenen, aber nicht ganz vollen Erlenmeyerkolben 3 Tage lang stehen

gelassen. Resorcin und Gallussäure blieben vollkommen unverändert, auch die schon an sich gelblich gefärbte Tanninlösung zeigte keinerlei Farbenänderung und enthielt nach Ablauf obiger Zeit keinen aktiven Sauerstoff. Dagegen waren die ursprünglich farblosen Lösungen des Brenzcatechins, Hydrochinons und Pyrogallols deutlich gelblich oder rötlich gefärbt und ergaben mit Jodkalium, Salzsäure und Stärke eine Blaufärbung, zu deren Beseitigung 0,25, 0,30, 0,12 ccm Thiosulfatlösung erforderlich waren.

Aber wenn auch Alkalien entbehrlich sind, so beschleunigen sie doch die Chinonbildung ganz wesentlich. Eine Wiederholung der beiden obigen Versuche mit Brenzcatechin und Hydrochinon unter Zusatz von 2 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge ergab schon nach 2 Stunden eine Menge aktiven Sauerstoffs, welche 0,12 und 0,70 ccm Thiosulfatlösung entsprach. Als anstatt Lauge 2 Tropfen Anilin zugefügt wurden, blieb in beiden Fällen auch nach dreitägigem Stehen die Jodkaliumreaktion aus. Daraus ist der für die Gerbethorie besonders wichtige Schluß zu ziehen, daß bei Gegenwart eines oxydablen Körpers (Acceptors) — und als solcher fungiert auch die tierische Haut — der gebildete aktive Sauerstoff sofort mit dem Acceptor in Reaktion tritt.

Auch durch das Licht und durch den Luftsauerstoff wird die hydrolytische Zersetzung der Phenole, wie diejenige des Chinons (s. oben), beträchtlich beschleunigt. Je 50 ccm 1%-iger wässriger Hydrochinonlösung wurden unter verschiedenen Bedingungen 3 Tage stehen gelassen, worauf sich folgendes zeigte:

	Farbe der Lösung	Verbrauch an Thiosulfat
a) bei Luftabschluß im Dunkeln . . . . .	schwach rötlich	0,15 ccm
b) „ „ „ „ Licht . . . . .	rötlich	0,1 „
c) „ Luftzutritt „ „ „ „ „	bräunlich	0,1 „
d) „ „ „ „ „ Licht . . . . .	tief braunrot	0,3 „

Da das gebildete Chinon seinerseits durch das

<sup>54)</sup> Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint die Ansicht Körners, daß die pflanzlichen Gerbstoffe keine Carboxylgruppen enthalten, einleuchtend.

Wasser zersetzt wird, und da die Verfärbung sekundärer Natur ist, so kann es nicht weiter auffallen, daß der Gehalt an aktivem Sauerstoff der Farbinintensität nicht proportional ist.

Die seitherigen Versuche wurden nicht mit

ausgekochtem Wasser ausgeführt und beweisen somit die Entbehrlichkeit des Luftsauerstoffs noch nicht sicher. Bei weiteren Versuchen wurde daher das Hydrochinon in frisch ausgekochtem destillierten Wasser gelöst und diese Lösung mit Mineralöl überschichtet. In allen Fällen trat nach längerem Stehen eine deutliche Verfärbung der Lösung und Jodkaliumreaktion ein. Es erscheint mir daher sicher, daß die o- und p-Polyphenole auch ohne den Luftsauerstoff durch Wasser allein zu Chinonen oxydiert werden. Natürlich müßte dieser Oxydation eine Reduktion parallel gehen, und tatsächlich ist Ähnliches beobachtet worden, Bamberger und Demuth<sup>56)</sup> schreiben: „Es ist bekannt, daß das Phenylhydroxylamin bei mannigfachen Anlässen eine korrelative Reduktion und Oxydation erleidet und einerseits in Anilin, andererseits in Azobenzol und Nitrobenzol übergeht.“ Auch eine Angabe von Wake und Ingle<sup>57)</sup>, nach welcher Hydrochinon aus Wjsscher Lösung, d. h. aus einer Lösung von Chlorjod in Eisessig, welche nachher mit Wasser verdünnt wird, zwar Jod aufnimmt, aber auch Jod freimacht, spricht für eine gleichzeitige Oxydation und Reduktion. Wake und Ingle erwähnen nichts von einer Mitwirkung des Luftsauerstoffs, allerdings nehmen sie auch nur eine Umlagerung des Hydrochinons (zu Dihydrobenzochinon?) an. Indessen dürfte doch richtiges Chinon,  $C_6H_4O_2$ , entstehen, O. Donny<sup>58)</sup> erhielt aus wässriger Hydrochinonlösung und Tierkohle Chinhydron. Er schreibt zwar die Oxydation der Tierkohle zu, andererseits ist aber bekannt, daß eine wässrige Chinonlösung durch Tierkohle reduziert wird. Auch der Umstand, daß eine wässrige Dimethylaminlösung mit Chinon und Hydrochinon dieselbe Verbindung liefert<sup>59)</sup>, dürfte durch die Annahme einer bloßen Hydrolyse des Hydrochinons am einfachsten zu erklären sein. Analog liefert Hydrochinon mit Anilin eine Verbindung, welche mit Dianilinochinon zum mindesten große Ähnlichkeit hat. Mischt man konzentrierte wässrige Lösungen von Hydrochinon und Anilin, so scheidet sich die von Hebebrand<sup>60)</sup> beschriebene Doppelverbindung  $C_6H_6O_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$  in Krystallen aus. Mischt man aber molekulare Mengen Hydrochinon und Anilin in verdünnter, wässriger Lösung, so bleibt letztere kurze Zeit klar, um dann allmählich einen roten, anscheinend amorphen Niederschlag abzuscheiden. Durch das Licht und den Luftsauerstoff wird diese Abscheidung ganz beträchtlich beschleunigt, sie findet aber auch im Dunkeln und bei Luftabschluß statt. Filtriert man im letzteren Falle den Niederschlag ab und läßt das Filtrat von neuem im Dunkeln stehen, so beginnt auch die Ausscheidung

von neuem, und dieses Spiel läßt sich wochenlang fortsetzen. Der Niederschlag zeigt alle Eigenschaften des Dianilinochinons, er ist so gut wie unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Bronzocatechin und Pyrogallol zeigen gegen Anilin ein ähnliches Verhalten, nur geht die Abscheidung des Niederschlags noch viel langsamer vor sich. Lösung und Niederschlag sind beim Bronzocatechin rot, beim Pyrogallol gelb. Dagegen geben Resorcin, Callussäure und Tannin unter denselben Bedingungen keine Fällung.

Aus obigen Versuchen ist zu schließen, daß bei der Lohgerbung das Wasser eine wichtige, seither nicht erkannte Rolle spielt. Daß die vegetabilischen Gerbstoffe in der Tat oxydable Polyphenole enthalten, und daß bei der Gerbung ähnliche Verhältnisse obwalten wie bei den oben beschriebenen Fällungsreaktionen, zeigten einige Versuche mit einem frisch bereiteten wässrigen Eichenrindenauszug. Erst nach dreitägigem Stehen gab er die Jodkaliumreaktion, auf Zusatz von 2 Tropfen Normallauge trat dieselbe schon nach 2 Stunden, auf Zusatz von 2 Tropfen Anilin auch nach 3 Tagen nicht ein. Zusatz einer etwas größeren Menge wässriger Anilinlösung bewirkte die langsame Abscheidung eines Niederschlags. Wie das Anilin wirkt auch die Haut als Acceptor und beschleunigt die Chinonbildung. Daß die letztere auch bei Luftabschluß vor sich gehen kann, zeigt die Grubengerbung, welche — allerdings sehr langsam — vorzügliche Resultate liefert. In Übereinstimmung hiermit habe ich auch die Angabe von Meunier und Seyewetz, daß Hydrochinon bei völligem Luftabschluß nicht gerbe, nicht bestätigt gefunden. 1,5 g Hautpulver und 1,5 g Hydrochinon wurden auf den Boden eines trockenen Erlenmeyerkolbens gebracht und letzterer alsdann durch eine bis auf den Boden reichende Glasröhre mit ausgekochtem, destilliertem Wasser langsam und vollständig gefüllt, luftdicht verschlossen und im Dunkeln 8 Tage stehen gelassen. Das Hydrochinon war vollständig in Lösung gegangen, welche letztere rötlich gefärbt war und nach dem Abfiltrieren eine deutliche Jodkaliumreaktion ergab. Das Hautpulver war schmutzig-bräunlich gefärbt und ergab lufttrocken die W. B. 28,2.

Nun kann aber die Lohgerbung keine reine Chinongerbung sein, weil die Haut bei letzterer nur geringe Substanzmengen aufnimmt, während ein sattgegerbtes lohbares Leder ungefähr ebensoviel Gerbstoff als Hautsubstanz enthält. Zweifellos bestehen ja auch die pflanzlichen Gerbstoffe nur zu einem geringen Teil aus reinen Polyphenolen, sie enthalten außer diesen noch eine Anzahl anderer wasserlöslicher Verbindungen. Die „Nichtgerbstoffe“, welche von der Haut nicht aufgenommen werden, sind naturgemäß für die Gerbetheorie nur von untergeordneter Bedeutung, vielleicht sind aber unter ihnen die früher erwähnten, gleichzeitig mit den Chinonen entstehenden Reduktionsprodukte zu suchen. Ungleich wichtiger sind die Phlobaphene. Wenn auch über ihre Zusammensetzung Sichereres noch nicht feststeht, so ist doch kaum zu bezweifeln, daß sie als Derivate von Polyphenolen aufzufassen sind, indem die Hydrolyse der ursprünglichen Phenole zum Teil

<sup>55)</sup> Analoge Versuche mit reiner, krystallisierter Carbonsäure ergaben, in Übereinstimmung mit H. D. Gibbs (Chem. Zentralbl. 1909, I, 1092) niemals eine Farbenänderung, aber trotzdem eine deutliche Jodkaliumreaktion.

<sup>56)</sup> Berl. Berichte **34**, 4018 (1901).

<sup>57)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1908, 315.

<sup>58)</sup> Chem. Zentralbl. 1908, I, 2184; vgl. auch M. Matsui, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1201.

<sup>59)</sup> F. Mylius, Berl. Berichte **18**, 467 (1885).

<sup>60)</sup> Berl. Berichte **15**, 1973 (1882).



schon im Pflanzenkörper stattfand. Etti hat die Phlobaphene als Anhydride, Körner als Oxydationsprodukte der primären Gerbsäuren angesprochen, ich habe sie schon früher mit den „umgelagerten Peroxyden“ in Beziehung gebracht, eine Ansicht, welche die beiden obigen in sich schließt und durch das Verhalten des Chinons gegen Wasser und des Reaktionsproduktes gegen die Haut (s. o.) eine Stütze erhält. Jedenfalls liefern die Phlobaphene bei der Hydrolyse keinen aktiven Sauerstoff mehr. Dem Tannin gleichen sie darin, daß sie — im Gegensatz zu den Phenolen — Leimlösung fällen und von der Haut in verhältnismäßig großer Menge aufgenommen werden. Diese Aufnahme dürfte daher auf denselben Gesetzen beruhen wie diejenige des Tannins. Nun ist letzteres bekanntlich ein kristallisationsfähiger Körper, und man wird daher auch vom Standpunkte der physikalischen Gerbethorie annehmen müssen, daß es nicht unverändert von der Haut aufgenommen wird. Einer wässrigen Lösung wird es durch Hautpulver quantitativ entzogen, während letzteres aus alkoholischen Lösungen nur geringe Mengen auf sich niederschlägt. Ferner ergaben Versuche, daß die Wolle weder aus wässriger, noch aus alkoholischer Lösung nennenswerte Mengen von Tannin aufnimmt. Daraus schließe ich, daß für die Reaktion zwischen Haut und Tannin einerseits die wasserabspaltende Kraft der ersteren, andererseits die Mitwirkung des Wassers notwendig ist. Daß das Tannin auch durch „gewachsene“ Tonerde gefällt wird (Methode Wislicenus), steht mit obiger Anschauung nicht im Widerspruch, denn Sendérens<sup>61)</sup> hat gezeigt, daß auch der Tonerde das Vermögen der katalytischen Wasserabspaltung zukommt. Beim Erhitzen des Tannins entstehen keine wasserunlöslichen Produkte, dagegen scheidet eine mit Alkali versetzte, wässrige Tanninlösung bei längerem Stehen intensiv gefärbte Niederschläge aus, deren Entstehung ich auf eine primäre Hydrolyse — ohne Bildung aktiven Sauerstoffs — und eine sekundäre Wasserabspaltung zurückführe. Ich nehme an, daß auch bei der Reaktion zwischen Haut, Tannin und Wasser zunächst eine Hydrolyse des Tannins und alsdann eine Bildung schwerlöslicher Anhydroderivate stattfindet, welche sich auf die Haut niederschlagen. Bei intensiver Einwirkung des Wassers gehen diese Anhydroderivate wieder in die leichtlöslichen Hydrate über, daher die Entgerbung. Daß letztere niemals vollständig ist, läßt wiederum vermuten, daß ein Teil der gefällten Anhydroderivate mit der Haut in chemische Reaktion tritt, und zwar, analog dem Essigsäureanhydrid, mit sauren Gruppen.

Die Lohgerbung setzt sich somit aus zwei verschiedenen Prozessen zusammen. Der eine ist chemischer Natur: Die im Gerbmateriale enthaltenen o- und p-Polyphenole gehen unter dem Einfluß des Wassers in Chinone über, welche mit Hautmolekülen in schon früher beschriebener Weise in Reaktion treten. Der andere Teil der Gerbung ist nur teilweise chemischer Natur: Die Phlobaphene werden durch das Wasser ebenfalls chemisch verändert, die entstandenen Produkte liefern unter dem katalytischen Einfluß der Haut Anhydroderivate, welche in Wasser un-

löslich oder schwer löslich sind und aus diesem Grunde auf der Hautfaser niedergeschlagen werden. Ich zweifle nicht daran, daß man es in dem in vielen Gerbmateriale enthaltenen „schwerlöslichen Gerbstoff“ und ebenso in den Niederschlägen, welche sich zuweilen aus Gerbstofflösungen abscheiden, ebenfalls mit derartigen Anhydroderivaten zutun hat.

Das lohgere Leder ist somit in allen Fällen ein Gemisch von Chinon- und Phlobaphenleder, und erst die Kombination beider Gerbearten führt zu einem technisch brauchbaren Produkt. Das Chinonleder ist zwar in hohem Grade wasserbeständig, aber es ist, wie schon früher erwähnt, „leer“, es bedarf der Füllung, der Aufpolsterung durch die Phlobaphene, und Böttinger<sup>1)</sup> hatte vollkommen recht, wenn er die Notwendigkeit der letzteren betonte. Aber die Phlobaphene sind, wie das Tannin, keine vollwertigen Gerbstoffe, sie vermögen die Haut nicht vor der Einwirkung des heißen Wassers zu schützen, vielmehr ist die W. B. des Phlobaphenleders nur eine scheinbare, indem ein Teil des in Lösung gegangenen Leims durch die in derselben Lösung befindlichen Phlobaphene gefällt wird. Aber auch das Phlobaphenleder scheint bei längerem Lagern wasserbeständiger zu werden, was wiederum vermuten läßt, daß wenigstens ein Teil der Phlobaphene und ihrer Hydrolyseprodukte mit sauren Gruppen von Hautmolekülen in chemische Reaktion treten kann.

Da nun eine möglichst hohe W. B. des lohger Leders anzustreben ist, so muß es die Aufgabe der praktischen Lohgerbung sein, die vorhandenen Phenole nach Kräften auszunützen und das Maximum an aktivem Sauerstoff mit ihnen zu erzeugen. Zu diesem Zweck ist eine Einwirkung des Wassers auf die Phenole unerlässlich, andererseits müssen aber die gebildeten Chinone vor einer weitergehenden, zersetzenden Einwirkung des Wassers geschützt, es muß dafür gesorgt werden, daß der gesamte aktive Sauerstoff nicht mit Wasser, sondern mit Hautmolekülen reagiert. Von den verschiedenen Methoden der Lohgerberei wird entschieden die Grubengerbung der obigen Aufgabe am meisten gerecht. Wasser ist nur in geringer Menge vorhanden, so daß nur ein beschränktes Quantum von Phenolen in Lösung gehen kann, und die entstehenden Chinone finden schon im Status nascendi Hautmoleküle als Acceptoren vor. Gleichzeitig mit den Phenolen gehen auch Phlobaphene in Lösung, aber die Konzentration der Lösung bleibt immer dieselbe. Die Lösung ist immer eine kaltgesättigte, nur in dem Maße, als Chinone durch die Haut zersetzt, und Phlobaphene auf ihr niedergeschlagen werden, geht neuer Gerbstoff in Lösung. Darin liegt ein Schutz der Phenole gegen die zersetzende Einwirkung des Wassers, es liegt darin aber auch ein den Gerbeprozess verzögerndes Moment. Weitere solche Momente sind die niedrige Temperatur, der Abschluß des Lichtes und des Luftsauerstoffs, sowie die Säurebildung aus Nichtgerbstoffen. Jedenfalls machen die vorstehenden Ausführungen die seit langem bekannte Tatsache vollkommen verständlich, daß die Grubengerbung zwar ausgezeichnete Resultate liefert, daß sie aber dazu einer langen Zeit bedarf.

<sup>61)</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1909, 192.

Im Gegensatz zur Grubengerbung ist bei der **Brühengerbung** der gesamte Gerbstoff schon in wässriger Lösung vorhanden, und es liegt auf der Hand, daß schon bei der Herstellung dieser Lösung ein gewisser Teil der Phenole durch das Wasser zersetzt werden kann, ohne daß der aktive Sauerstoff für die Gerbung nutzbar gemacht worden wäre. Der Verlust wird mit der Extraktionstemperatur steigen, und in der Tat ist ja der Vorteil niedriger Extraktionstemperaturen schon lange bekannt. Auch wenn die Brühen mit Häuten beschickt sind, wird eine Neubildung von Phlobaphenen nicht ganz zu vermeiden sein, weil das Volumen der Gerbstofflösung ungleich größer ist als dasjenige der Häute, so daß es an der allseitigen Berührung fehlt. Instinktiv sucht man diesem Mangel durch Bewegung (Treib- und Haspelfarben) abzuweichen, wobei gleichzeitig auch die begünstigende Wirkung des Lichtes und des Luftsauerstoffs ausgenutzt wird. Im Gerbfaß fällt diese Mitwirkung weg, dafür ist aber hier das Mißverhältnis zwischen dem Volumen der Haut und demjenigen der Gerbbrühe nicht so groß.

Bei der **Extraktfabrikation** findet eine intensive Einwirkung heißen Wassers auf den Gerbstoff statt, auf der anderen Seite ist aber zu berücksichtigen, daß die betreffenden Polyphenole ungleich beständiger sind als das Hydrochinon, und daß dem modernen Extraktfabrikanten eine Reihe von Hilfsmitteln zur Einschränkung der Zersetzung zur Verfügung stehen. In der Tat habe ich bei einigen regulären Eichen- und Fichtenextrakten nach starker Verdünnung mit Wasser und mehrtägigem Stehen immer eine schwache Jodkaliumreaktion erhalten. Trotzdem ist außer Zweifel, daß die Forderung, das Maximum an aktivem Sauerstoff aus dem Gerbmateriale herauszuholen, bei der heutigen Extraktgerbung vernachlässigt wird, daß letztere vielmehr weit aus überwiegend eine Phlobaphengerbung ist.

Die Verhältnisse der praktischen Lohgerberei lassen sich bei Laboratoriumsversuchen nur ungenügend nachahmen, immerhin bringen auch die nachstehend beschriebenen Versuche eine Bestätigung der obigen Ausführungen. Von einem alkoholischen Eichenrindenauszug wurden je 25 ccm in folgender Weise zur Gerbung von je 1,5 g Hautpulver verwendet.

a) Das Hautpulver wurde mit der alkoholischen Lösung übergossen und unter zeitweiligem Umschütteln 6 Tage damit stehen gelassen.

b) Der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand in 25 ccm kalten Wassers gelöst und das Hautpulver wie oben damit behandelt.

c) Der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand dreimal mit heißem Wasser aufgenommen

und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht, schließlich wieder in 25 ccm Wasser gelöst und weiter wie oben verfahren.

In allen drei Fällen wurde das Hautpulver am Schluß des Versuches erschöpfend mit Alkohol ausgezogen. Folgende Resultate wurden erhalten:

Farbe des lufttrockenen Produktes . . . . .	a	b	c
	hell fleisch-rot	braun-rot	hellbraun
Gerbstoff aufgenommen:			
in g . . . . .	0,397	0,330	0,419
in % des gegerbten Pulvers . . . . .	20,9	18,0	21,8
W. B. . . . .	35,8	53,5	51,4

Da beim Versuch a kein aktiver Sauerstoff zur Wirkung kam, so dürfte hier die gesamte W. B. eine scheinbare, d. h. lediglich eine Leimgerbstofffällung sein. Die Menge der letzteren beträgt 171% der aufgenommenen Gerbstoffmenge. Nimmt man dasselbe Verhältnis auch für die beiden anderen Versuche an, so berechnet sich die scheinbare W. B. zu 30,8 und 37,3, und somit die wirkliche W. B. zu 22,7 und 14,1. Der Versuch b steht der rationalen Gerbung am nächsten, beim Versuch c ist die Phlobaphengerbung auf Kosten der Chinongerbung begünstigt, daher die geringere W. B.

Nach den seitherigen Ausführungen ergibt ein Vergleich der Sämisch- und der Lohgerbung folgendes. Bei beiden Gerbearten sind das gerbende Prinzip Peroxyde, welche eine Oxydation der Hautfaser mit nachfolgender Komplexbildung veranlassen. Bei der Sämischgerbung entstehen die Peroxyde aus stark ungesättigten Transfettsäuren, die saure Reaktion des Gerbemittels und die Mitwirkung des Luftsauerstoffs sind unerlässlich, das Wasser wirkt schädlich und wird daher im Verlauf der Gerbung sukzessive entfernt. Bei der Lohgerbung entstehen die Peroxyde aus Phenolen, ihre Bildung wird durch Alkali begünstigt, Säure wirkt in größerer Menge schädlich. Auch der Luftsauerstoff wirkt beschleunigend, er ist aber nicht unbedingt notwendig. Wohl aber ist die Mitwirkung des Wassers unerlässlich, und es wird daher erst nach Beendigung des Gerbeprozesses entfernt. Bei beiden Gerbearten werden außer dem eigentlichen, chemisch wirkenden Gerbstoff noch Substanzen aufgenommen, deren Fällung der wasserentziehenden Kraft der Hautfaser zuzuschreiben ist. Bei der Sämischgerbung sind die erwähnten Substanzen Lactone, ihre Menge ist in der Regel gering, und die Eigenschaften des fertigen Leders werden durch sie kaum beeinflusst. Bei der Lohgerbung sind jene Substanzen als Anhydroderivate der (hydrolysierten) Phlobaphene anzusprechen, ihre Menge ist beträchtlich, und sie sind zur Erzielung eines guten Leders notwendig. (Schluß folgt.)

## Referate.

### I. 3. Pharmazeutische Chemie.

**M. Zipkin.** Über den weißen Präcipitat. (Apothekerztg. 24, 661—662, 819 [1909]. Mitget. von Ernst Schmidt, Marburg.)

Zur Aufklärung der Konstitution des weißen Präcipitates ließ man einwirken: A. Jodäthyl auf unschmelzbaren Präcipitat, B. Jodmethyl auf schmelzbaren Präcipitat, C. Jodmethyl auf Oxydimercuriammoniumchlorid und D. Natriumthio-