

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 457—472

Aufsatzeil

28. Juli 1914

## Die Gerbereichemie 1913.

Von Dr. W. F AHRION.

(Eingeg. 28.6. 1914.)

Es dürfte kaum einen anderen Zweig der allgemeinen Chemie geben, der in zwei Jahrzehnten einen derartigen Aufschwung genommen hat, wie die Gerbereichemie. Diesen Aufschwung verdankt sie in erster Linie der Organisation, und zwar der internationalen Organisation der wissenschaftlichen, speziell der analytischen Arbeit durch die im Jahre 1897 erfolgte Gründung des „Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker (I. V. L. I. C.)“. Um diese Gründung haben sich besondere Verdienste erworben H. R. Procter, Leeds, J. Gordon Parker, London, und Franz Katheriner, Worms. Die Erinnerung an den letzteren, leider zu früh verstorbenen Fachgenossen lebt u. a. weiter in dem von ihm für das Organ des I. V. L. I. C. vorgeschlagenen Titel „Collegeum“. Der Verein zählt heute über 500 Mitglieder, und zwar besteht je eine Sektion in Deutschland, Österreich-Ungarn, England, Frankreich, Italien, Belgien, Holland, Skandinavien, Spanien. Auch in Amerika zählt der Verein Mitglieder, doch ist die „American Leather Chemists Association“ für sich geblieben und hat ein eigenes Organ.

Der Schwerpunkt der technischen Fortschritte lag bis vor einigen Jahren auf dem maschinellen Gebiete, aber auch hierin ist eine Änderung eingetreten und die Praxis hat durch die theoretische Wissenschaft mächtige Impulse erhalten. Man wird *Stiasny*<sup>1)</sup> recht geben müssen, wenn er meint, die Fortschritte in der Lederindustrie werden in den nächsten 50—100 Jahren größer sein als in den letzten 1000.

Dieser raschen Entwicklung entsprechend, wird heute auch viel publiziert<sup>2)</sup> und viel patentiert. Von größeren Werken sind im vorigen Jahre die folgenden erschienen:  
 1. Josef Jettmar. Handbuch der Chromgerbung. 2. Auflage. Verlag von Schulze & Co., Leipzig. M. 25.—  
 Derselbe. Moderne Gerbmethoden. M 6,— bzw. 6,80  
 Georg Ebert. Die Entwicklung der Weißgerberei. Verlag von A. Deichert, Leipzig. M 12.—

M. C. Lamb. Lederfärberei und Lederzurichtung. Deutsch von L. Jablonski. Verlag von Julius Springer, Berlin. M 22.—

J. Dekker<sup>3)</sup>. Die Gerbstoffe. Verlag von Gebr. Bornträger, Berlin. M 20,— bzw. 21,50.

F. Kohl. Technisches Wörterbuch für die Lederindustrie in 3 Sprachen: Deutsch, Englisch, Französisch. Verlag des Ledermarkt, Frankfurt a. M. M 3,50.

J. Päßler und R. Lauffmann. Wörterbuch der wichtigsten, in der Lederindustrie angewendeten Fachausdrücke. Deutsch-Französisch und Französisch-Deutsch. Verlag von F. A. Günther & Sohn A.-G., Berlin. M 2,50.

Ferner hat Prof. Dr. Johann Päßler, Direktor der Deutschen Versuchsstation für Lederindustrie in Freiberg, Sachsen, die folgenden analytischen Leitfäden herausgegeben:

I. Die Verfahren zur Untersuchung der pflanzlichen Gerbstoffe und Gerbstoffauszüge. M 2,—

<sup>1)</sup> Vortrag auf der International Chemical Engineering and Industries Exhibition in London im Juni 1913.

<sup>2)</sup> Leider schreiben unter den deutschen Gerbereichemikern einige einen recht mangelhaften Stil. Besonders scheint bei ihnen der Unfug der Umstellung von Subjekt und Prädikat („und habe ich“), gegen welchen in kaufmännischen Kreisen seit Jahren und mit Erfolg angekämpft wird, einer neuen Blütezeit entgegenzugehen.

<sup>3)</sup> Vgl. Angew. Chem. 27, III, 267 (1914).

- II. Das Wasser und seine Untersuchung. M 1,25.
- III. Die Verfahren zur Untersuchung der Gerbebrühen und des Schwefelnatriums. M 1,25.
- IV. Die Verfahren zur Untersuchung der Fette. M 1,25.
- V. Die Färberei des loh- und sumachgaren und des chromgaren Leders. M 2,50.
- VI. Die Verfahren zur Untersuchung des lohgaren und des chromgaren Leders und die Zuckerbestimmung in Gerbstoffen, Gerbstoffauszügen und Gerbebrühen M 2,75.

Über die wichtigsten Arbeiten und Patente wird auch im Referateteil dieser Zeitschrift kurz berichtet, doch ist es besonders für den der Sache ferner Stehenden nicht ganz leicht, diese Referate zu einem Gesamtbild zusammenzufügen. Dem soll durch kurzgefaßte und das Eindringen in Einzelheiten tunlichst vermeidende Jahresberichte abgeholfen werden. Dabei dürfte der Stoff zweckmäßig folgendermaßen eingeteilt werden:

- I. Die tierische Haut und ihre Konservierung.
- II. Die vorbereitenden Operationen: Weichen, Asichern, Enthaaren, Beizen.
- III. Die Lohgerbung.
- IV. Die Mineralgerbung.
- V. Die Sämischtgerbung, Glacégerbung usw.
- VI. Die Theorie der Lederbildung.
- VII. Die Zurichtung.
- VIII. Das Leder.
- IX. Hilfsstoffe, Abfallstoffe.

### I. Die tierische Haut

ist ein wunderbares Gebilde, und ob ihre künstliche Nachahmung jemals gelingen wird, ist sehr fraglich. Sie besteht aus einem System von vielfach verschlungenen Fasern bzw. Faserbündeln. Dieser Struktur verdankt sie ihre hervorragenden Eigenschaften: Weichheit und Leichtigkeit, mäßige Porosität und Dehnbarkeit bei sehr großer Festigkeit. Eine unangenehme Eigenschaft, die geringe Haltbarkeit, teilt sie mit allen Eiweißkörpern, und es ist die Hauptaufgabe der Gerberei, diese Eigenschaft zu beseitigen. Die übrigen Eigenschaften werden, je nach der Gerbart, noch weiter entwickelt oder zurückgedrängt, z. B. ist beim Sohleeder die Dehnbarkeit vermindert, die Härte gesteigert, beim Glacéleder ist das Umgekehrte der Fall.

Die tierische Haut ist ein sehr teures Rohmaterial. 1 kg Rindshaut kostet heute etwa 1,50 M, dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die frische Haut durchschnittlich 80, das fertige Leder dagegen nur noch etwa 15% Wasser enthält, so daß etwa  $\frac{2}{3}$  des gekauften Hautgewichts bei der Gerbung verloren gehen. Die Gründe für die hohen Häutepreise liegen einmal in der sich ständig steigernden Nachfrage, so daß das deutsche Gefälle bei weitem nicht für den Bedarf genügt, andererseits in Organisationsfragen. Das deutsche Metzgergewerbe hat sich zwar noch nicht, wie das amerikanische, zur Großindustrie entwickelt, aber es ist gut organisiert und steht den Gerbern geschlossen gegenüber. Die gesammelten Häute werden heute ausschließlich auf Auktionen und an bestimmten Plätzen versteigert.

Die Ledererzeugung ist teilweise zur Großindustrie geworden, aber den paar Dutzend Großbetrieben stehen immer noch über 2500 mittlere und kleine Betriebe gegenüber<sup>4)</sup>. Man kann diesen Umstand aus gewissen Gründen begründen, auf der anderen Seite hat er aber bis heute eine Einigung der Gerber verhindert. Im Falle einer solchen Einigung hätten die Gerber ein sehr einfaches Mittel an der Hand, auch

<sup>4)</sup> Die deutsche Lederindustrie beschäftigte im Jahre 1910 92 000 Arbeiter, d. h. mehr als 3 mal soviel als die chemische Industrie.

ihrerseits auf den Häutemarkt größeren Einfluß zu gewinnen, sie brauchten nur den Einkauf ein paar Monate zu sistieren. Zwar ist obiger Markt heute international, immerhin würde die Ausfuhr der Häute naturgemäß viel Arbeit und Unkosten mit sich bringen. Einen Anlauf zu einem derartigen Vorgehen haben die Gerber im Jahre 1912 genommen, eine Ermäßigung der Häutepreise konnten sie zwar nicht erreichen, wohl aber eine Milderung der Verkaufsbedingungen, welche vorher recht nachteilig für sie waren.

Die einfachste Methode zum Konservieren der Häute bietet das Trocknen an der Luft. Sie werden dabei brettartig hart und halten sich, wenn das Fleisch völlig beseitigt wurde, und die Feuchtigkeit fern gehalten wird, sehr lange. Aber das nachherige Wiederaufweichen macht manchmal Schwierigkeiten, und so benutzt man, wo angängig, die nächst einfache Konservierungsmethode, das Salzen. Das Salz wird in fester Form auf die Fleischseite aufgestreut, es bildet mit dem natürlichen Wasser der Haut eine konz. Salzlösung, welche jene bis zu einem gewissen Grade vor Fäulnis schützt. Der Billigkeit halber wird das Salz natürlich in vergälltem Zustand verwendet, als Vergällungsmittel ist Eisenoxyd von vornherein unbrauchbar, auch Petroleum hat sich nicht bewährt, dagegen am besten ein Zusatz von 5% Soda, besonders auch im Hinblick auf die Salzflecken. Diese erscheinen als Folge des Salzens auf der Narbenseite der Haut, sie verschwinden auch bei der Gerbung nicht und entwerten daher das Leder. Über die Ursache dieser Salzflecken wurde in den letzten Jahren intensiv, aber mit ganz verschiedenen Resultaten gearbeitet. Der französische Chemiker G. Abt fand die Ursache der Flecken in dem Gipsgehalt des Salzes. An den Stellen, wo sich der Gips in Körnchen ansetzt, soll unter Mitwirkung der Haut eine Fällung von Calciumphosphat stattfinden, auch Eisen soll öfters an der Fleckenbildung beteiligt sein. Dagegen fand H. Becker, Frankfurt a. M.<sup>5)</sup>, als Ursache der Flecken ausschließlich Bakterien, es gelang ihm, solche in Reinkultur zu züchten und die Flecken künstlich nachzuahmen. Allem Anschein nach gibt es verschiedene Arten von Salzflecken, die Diskussion darüber ist noch im Gange. Übrigens hat Abt<sup>6)</sup> nachträglich auch einen bei der Fleckenbildung beteiligten Mikroben gefunden, der aber von den Beckerschen Bakterien verschieden ist. Auf peptonisierter Gelatine gezüchtet, belädt er sich mit einem braunen bis schwarzen Farbstoff. Daß Blutreste bzw. das Hämaglobin der selben öfters Flecken verursachen können, wird von verschiedenen Seiten<sup>7)</sup> bestätigt. W. Eitner<sup>8)</sup> erhielt auch mit stark gipshaltigem Salz keine Flecken. Er bespricht die Fehler beim Salzen, auf 100 kg Haut sind bei zweimaligem Salzen und Weglaufenlassen der Salzlake 20–30 kg Salz nötig. An einzelnen Stellen der Haut kann sich das Salz in so großer Menge anhäufen, daß ein Auskristallisieren erfolgt, wodurch das Hautgefüge gelockert oder gesprengt wird. An derartigen Stellen häuft sich später auch der Gerbstoff und besonders der Farbstoff des Gerbematerials an, so daß auch in dieser Weise Flecken entstehen können. L. L. Lloyd<sup>9)</sup> glaubt an Bakterien, und zwar an solche, die in alkalischen Medien fortkommen. Das Salz wirke nämlich auf die amphotere Hautsubstanz in der Weise ein, daß ein alkalischer und ein saurer Körper entstehen, von denen der erstere in Wasser leichter löslich ist. Eine gesalzene und nachher gewaschene Haut hält einen Teil des Chlors des Salzes zurück. Die Angabe Beckers, daß ein Zusatz von 1/4% Chlorzink oder Senföl zum Salz die Flecken verhindere, findet Lloyd nicht bestätigt. Nach A. Seymour-Jones<sup>10)</sup> läßt sich an Stelle von Salz vorteilhaft Natriumthiosulfat verwenden. O. Röhm<sup>11)</sup> empfiehlt als Desinfektionsmittel komplexe Kupfersalze, deren Kupfer durch Ammoniak nicht mehr fällbar ist, z. B.

<sup>5)</sup> Vgl. Angew. Chem. 26, II, 485 (1913).

<sup>6)</sup> Collegium 1913, 204, 392; Angew. Chem. 26, II, 646 (1913).

<sup>7)</sup> B. Kohnstein, Collegium 1913, 395, 587; J. H. Yocom, J. Am. Chem. Leath. Assoc. 8, 22; Angew. Chem. 26, II, 703 (1913).

<sup>8)</sup> Collegium 1913, 397, nach „Der Gerber“.

<sup>9)</sup> Collegium 1913, 188, 343; Angew. Chem. 26, II, 646 (1913).

<sup>10)</sup> Vgl. Angew. Chem. 26, II, 527 (1913).

<sup>11)</sup> D. R. P. 254 131; Angew. Chem. 26, II, 118 (1914).

Cuprammoniumsalze, Giusiana<sup>12)</sup> hält Kaliumpersulfat für geeignet.

Sehr viel hat man sich seinerzeit von der Anwendung des Formaldehyds zum Konservieren der Häute versprochen, und tatsächlich wird er auch vielfach angewendet<sup>13)</sup>. Er hat aber den Nachteil, daß er nicht nur konservierend, sondern auch gerbend wirkt, infolgedessen läßt sich das abfallende Leimleder nicht mehr oder nur sehr schwer zu Gelatine verkochen.

Eine sehr energische Desinfektion ist bei Häuten nötig, welche die gefürchteten Milzbrandsporen enthalten, sie kommen hauptsächlich aus China und Argentinien. Laut einer Statistik der Lederindustrie-Berufsgenossenschaft sind in den Jahren 1906–1910 in Deutschland 255 Erkrankungen an Milzbrand vorgekommen, von denen 45 tödlich verliefen. Es wurden hauptsächlich 2 Desinfektionsmethoden vorgeschlagen, von Seymour-Jones Sublimat und Ameisensäure, von Schattenfroh bzw. später von Kohnstein ein sogenannter Pickel, d. h. eine wässrige Lösung von 10% Kochsalz und 2% Salzsäure. Einige größere Anzahl von Ärzten und Tierärzten haben im letzten Jahre diese Methoden geprüft, sie kamen aber zu ganz verschiedenen Resultaten.

## II. Die vorbereitenden Operationen.

Die erste Aufgabe des Gerbers ist das Weichen der gesalzenen oder getrockneten Häute. Manchmal genügt hierzu reines Wasser nicht, es müssen vielmehr Säuren oder Alkalien zu Hilfe genommen werden. Beide bewirken auch eine Schwellung der Haut, nach H. R. Proctor<sup>14)</sup> werden hierbei die Faserbündel in einzelne Fasern aufgespalten, und dadurch wird die innere Oberfläche der Haut wesentlich vergrößert. Eine gequollene Haut ist ein System von Hautsalz, freier Säure, unverbundener Haut und Wasser, und alle Bestandteile dieses Systems stehen in gesetzmäßiger Beziehung zur Stärke der angewandten Säurelösung. Am rationellsten ist es, die Haut zuerst in eine etwas stärkere Säurelösung und dann längere Zeit in reines Wasser zu hängen. Das Maximum der Säureaufnahme beträgt ungefähr 1 g Molekül pro 1 kg trockene Hautsubstanz, also etwa 3½% HCl oder 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und für die nasse Haut etwa 0,7% HCl oder 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ein Überschuß ist zu vermeiden, für die meisten Zwecke genügt aber viel weniger.

Der Schwellung durch Säure wirkt die Gegenwart von Kochsalz entgegen, die Behandlung der Häute mit einer salzsauren oder schwefelsauren Kochsalzlösung heißt „Pickeln“. In der zuletzt genannten Pickelflüssigkeit findet G. Grasser<sup>15)</sup>, wie dies vorauszusehen war, weder freies H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, noch NaHSO<sub>4</sub>, sondern lediglich NaCl, HCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Dem Weichen folgt zum Zweck der Haarlockierung das Äschern, d. h. eine Behandlung mit Kalkwasser, dem häufig noch Sulfide, besonders Schewefelatrat und Schewefelarsen zugesetzt werden. H. R. Proctor<sup>16)</sup> hält heute die Bildung eines Kalksalzes der Haut für wahrscheinlich, dagegen noch für ungewissen, ob dieses Kalksalz für die Erzeugung eines guten Leders besonders geeignet ist. E. Andrey<sup>17)</sup> betont die wohltätige Wirkung des im Äscher entstehenden Ammoniaks, es durchdringt das Fasergewebe und macht die Kalkaufnahme gleichmäßiger. Frischen Äschern kann man etwas Ammoniak zusetzen, alte können zuviel enthalten. R. W. Griffin<sup>18)</sup> empfiehlt Natriumpolysulfid als Zusatz zum Kalkäschern. Auch der Kalk wirkt stark schwelend. E. Giusiana<sup>19)</sup> will, besonders beim Chromleder, die „Äscherschwulst“ vermeiden durch Anwendung von

<sup>12)</sup> Collegium 1913, 174, nach „Le Cuir“.

<sup>13)</sup> Vgl. hierüber einen Artikel von J. Jettemar, Technikum wissenschaftlich-technische Beilage des „Ledermarkt“, 1913, 22.

<sup>14)</sup> Collegium 1913, 406, nach „The Leather World“.

<sup>15)</sup> Technikum 1913, 105.

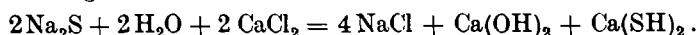
<sup>16)</sup> Collegium 1913, 15, nach „The Leather World“.

<sup>17)</sup> Collegium 1913, 23, nach „The Leather Trades Review“.

<sup>18)</sup> Collegium 1913, 74, 113, nach „The Shoe and Leather Reporter“.

<sup>19)</sup> Collegium 1913, 515, nach „Le Cuir“.

Schwefelnatrium und Chlorcalcium, wobei folgende Reaktion eintritt:



Zur Analyse von Äschern brühen werden gemäß den Beschlüssen der Londoner Konferenz von 1912 provisorische Methoden vorgeschlagen<sup>20)</sup>, die vor ihrer endgültigen Annahme noch eingehender geprüft werden sollen. Es werden bestimmt die Alkalinität, das Ammoniak, die Sulfide und der Stickstoffgehalt. Speziell mit der Bestimmung der Alkalisulfide haben sich McCandlish und Wilson<sup>21)</sup>, sowie Blocke<sup>22)</sup> befaßt.

In alten Äschern können bakterielle Prozesse zu beträchtlichen Hautverlusten führen. Diesen und noch andere Übelstände will O. Röhm<sup>23)</sup> vermeiden durch einen neuen, kalk- und schwefelfreien Äscher. Die Grundlagen sind: ein Alkali, entweder Ätznatron oder Soda oder Borax, Kresolseife als Desinfizient und Pankreastryptase als Enthaarungs- und gleichzeitiges Beizmittel.

Dem Äschern folgt das Entnahmen und diesem das Beize der Häute. Die letztere Operation hat den Zweck, den Kalk und den sogenannten „Schmutz“, hauptsächlich aus Fett bestehend, zu entfernen und gleichzeitig die Häute „verfallen zu machen“, d. h. aus dem geschwellten in den normalen Zustand zurückzuführen. Wood, Sand und Law<sup>24)</sup> haben einen Apparat, das Perrometer, konstruiert, mit dessen Hilfe dieses Verfallen genau gemessen werden kann. Ein seit Jahrhunderten verwendetes Beizmittel ist der Hundekot, dessen Verwendung aber naturgemäß viele Unannehmlichkeiten mit sich bringt. Aus diesem Grunde ist über seine wirksamen Bestandteile schon viel gearbeitet worden, zuerst und noch im vorigen Jahrhundert von J. T. Wood. Er kam zu dem Resultat, daß die Hauptwirkung auf Bakterien zurückzuführen sei. Derartige, künstlich gezüchtete Bakterien bilden den wesentlichen Bestandteil des im Handel vorkommenden Beizmittels Erodin. Wood stellte andererseits auch fest, daß der Pankreastryptase eine beträchtliche Beizwirkung zukommt. Diese letztere ist der wirksame Bestandteil eines anderen, ebenfalls im Handel vorkommenden Beizmittels, des Oropons. Nach Holtzman<sup>25)</sup> ist seine Verwendung zwar appetitlicher als diejenige des Hundekots, aber in gewerbehygienischer Beziehung auch nicht einwandsfrei, indem es stark staubt und dadurch die Schleimhäute reizt. Es enthält etwa 60% Salmiak, 25 bis 30% Holzmehl und etwa 2% getrocknete Rinderbauschspeicheldrüse. Wood hat, gemeinsam mit Law<sup>26)</sup>, seine Studien über den Hundekot wieder aufgenommen. Sie finden darin 5 verschiedene Enzyme, die aber nicht aus der Pankreasdrüse, sondern aus dem Darm stammen und Produkte bakterieller Tätigkeit sind. In einem wässrigen Auszug der Bauschspeicheldrüse fanden sie weder Pepsin, noch Trypsin. Auch E. Simon<sup>27)</sup> findet, daß eine wässrige Emulsion des Hundekots nach dem Filtrieren fast wirkungslos ist, daß also Fermente allein nicht das wirksame Prinzip sein können. Er schlägt eine Kombination von schleimgebenden Stoffen, wie Mehl, Ammoniaksalzen und sauerstoffabgebenden Mitteln als Beizmittel vor. Interessante Versuche hat J. Wohlgemuth<sup>28)</sup> in Aussicht gestellt, er will durch entsprechende operative Behandlung von Hunden verschiedene Sorten von Hundekot erhalten und mit deren Hilfe die Pankreas-, Darm- und Gallenfermente auf ihre spezifische Wirkung prüfen.

Zum bloßen Entkalken der Häute werden heute an Stelle der anorganischen vielfach die milder wirkenden organischen Säuren verwendet. Gut eingeführt hat sich die Ameisensäure, neuerdings wird auch die Butteräsäre emp-

fohlen. Nach A. Seymour-Jones<sup>29)</sup> wirkt Natriumthiosulfat unter gewissen Bedingungen sowohl entkalkend als entfettend.

J. R. Blocke<sup>30)</sup> findet, daß die Verluste an Hautsubstanz beim Weichen bis zu 1,7%, beim Äschern bis zu 1,1% der ursprünglichen, trockenen Haut betragen, in alten Äschern kann der Hautverlust noch wesentlich höher steigen.

### III. Die Lohgerbung.

Mit großer Freude wurde es begrüßt, daß Emil Fischer das Gebiet der pflanzlichen Gerbstoffe betrat und gemeinsam mit Freudenberg<sup>31)</sup> zunächst dem jahrelangen Streit über die Zusammensetzung des Galläpfletannins ein Ende machte. Sie fanden bekanntlich, daß obiges Tannin ein Glucosid, und zwar sehr wahrscheinlich Pentadigallylglucosid ist und sie konnten eine dem Tannin sehr ähnliche Pentagallylglucosid synthetisch darstellen. Den weiteren Resultaten sehen die Gerbereichemiker mit umso größerem Interesse entgegen, als tatsächlich über die chemische Natur der praktisch verwendeten Gerbstoffe — Tannin wird nicht zum Gerben verwendet — so gut wie nichts Sichereres bekannt ist. R. Lauffmann<sup>32)</sup> hat neuerdings die Säurezahlen der meisten pflanzlichen Gerbstoffe bestimmt, er erhielt stark schwankende Werte, aus denen er schließt, daß die Gerbstoffe weder reine Phenolderivate (Proctier), noch Estersäuren (Nierenstein), sondern Gemische von neutralen und sauren Körpern sind. Trotz dieser Unkenntnis ist in bezug auf die qualitative und bis zu einem gewissen Grad auch quantitative Unterscheidung der einzelnen Gerbstoffe schon ziemlich viel erreicht worden. Die wichtigste Reaktion ist die Formaldehydprobe (Stiasny), durch welche sich die Brenzcatechingerbstoffe (Quebracho, Mangrove, Mimosa, Gambir usw.) von den Pyrogallolgerbstoffen (Eiche, Fichte, Kastanie, Sumach, Valonea, Myrobalane usw.) unterscheiden lassen, indem die ersten beim Kochen mit Salzsäure und Formaldehyd gefällt werden, die letzteren nicht. Es fehlt noch eine sichere Reaktion zur Unterscheidung des Quebrachogerbstoffs von dem neuerdings vielfach verwendeten Mangroverbstoff, vielleicht bringen hier die Vorschläge von R. Lauffmann<sup>33)</sup>: Fällung mit Ammoniummolybdat und Salmiak, oder van Gyn und van der Waerdens<sup>34)</sup>: Quantitative Bestimmung der Pentosen bzw. Pentosane, einen Fortschritt. Eine Farbenreaktion, welche hauptsächlich zur Unterscheidung der Rindengerbstoffe von den Früchten- und Holzgerbstoffen dienen soll, hat B. Kohlstein<sup>35)</sup> angegeben. Die alkoholische Gerbstofflösung wird mit konz. Salzsäure gekocht, mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug mit Ammoniak geschüttelt. Eine grüne Färbung der wässrigen Lösung tritt ein bei Fichtenrinde, Eichenrinde, Mangrove usw., eine braune bzw. braungelbe bei Eichenholz, Kastanienholz, Quebracho usw. Zur Identifizierung des Gambigerbstoffs, des eingedickten Saftes der Catechuakazie, sind zollamtliche Vorschriften herausgegeben worden<sup>36)</sup>.

In bezug auf die quantitative Gerbstoffbestimmung ist es in den letzten Jahren ziemlich ruhig geworden, nachdem die „Schüttelmethode“ vom I. V. L. I. C. offiziell angenommen worden war. Von Seiten der Extraktindustrie wird gegen die heutige Methode eingewendet, daß die schwerlöslichen Gerbstoffe als wertloses „Unlösliches“ angesprochen werden, während sie in Wirklichkeit Leder geben. W. Möller<sup>37)</sup> schlägt daher vor, die Gerbstofflösung anstatt bei Zimmertemperatur bei 98—100° zu filtrieren. Levi und Orthmann<sup>38)</sup> wollen

<sup>20)</sup> Collegium 1913, 74; Angew. Chem. 26, II, 488 (1913).

<sup>21)</sup> J. Am. Leath. Chem. Assoc. 8, 28; Angew. Chem. 26, II, 618 (1913).

<sup>22)</sup> Collegium 1913, 138.

<sup>23)</sup> Collegium 1913, 374; Angew. Chem. 26, III, 484 (1913).

<sup>24)</sup> Collegium 1913, 355, nach J. Soc. Chem. Ind.

<sup>25)</sup> Vgl. Technikum 1913, 237.

<sup>26)</sup> Collegium 1913, 43, nach J. Soc. Chem. Ind.

<sup>27)</sup> D. R. P. 251 594; Angew. Chem. 25, 2511 (1912).

<sup>28)</sup> Collegium 1913, 585.

<sup>29)</sup> Vgl. Angew. Chem. 26, II, 527 (1913).

<sup>30)</sup> Collegium 1913, 564, nach „The Leather World“.

<sup>31)</sup> Ber. 45, 915, 2709 (1912); vgl. a. Ber. 46, 3272 (1913).

<sup>32)</sup> Collegium 1913, 382; Angew. Chem. 26, II, 647 (1913).

<sup>33)</sup> Collegium 1913, 10.

<sup>34)</sup> Collegium 1913, 639.

<sup>35)</sup> Collegium 1913, 645.

<sup>36)</sup> Collegium 1913, 41.

<sup>37)</sup> Collegium 1913, 473.

<sup>38)</sup> Collegium 1913, 79, 175, 264, 401, 525.

das Hautpulver durch ihr „Reagens Nr. 33“ ersetzen, dessen Zusammensetzung sie zu  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  angeben, und dessen Darstellung nichts weniger als einfach ist. Es soll wohl die Gerbstoffe fallen, dagegen Sulfitezelluloseextrakte nicht. Eine Analysenkommission der Deutschen Sektion des I. V. L. I. C. hat sich mit der Bestimmung der traubenzuckerartigen und der rohrzuckerartigen Stoffe in den Gerbmaterien befaßt<sup>39)</sup>. Appelius und Schmidt<sup>40)</sup> schlagen ein titrimetrisches Verfahren zur Zuckerbestimmung vor.

G. Grasser<sup>41)</sup> hat einen Artikel über die Herstellung der Gerb- und Farbstoffe extrakte geschrieben, der aber nach L. Pollak<sup>42)</sup> viel Veraltetes enthält. Ein normaler Bestandteil des Eichenholz- und Kastanienholzextraktes ist die Essigsäure<sup>43)</sup>. Zur Klärung der Extrakte wird zumeist Blut benutzt. Da es schwer zu konservieren ist, so sucht man schon lange nach Ersatzstoffen, Lepetit, Dollfus und Gansser<sup>44)</sup> schlagen Harzseife vor. Die Quebracholextrakte werden häufig mit Natriumsulfit oder -bisulfit behandelt (sulfitiert), die Produkte haben den Vorteil, schon in kaltem Wasser vollkommen löslich zu sein. Es wurde ihnen nachgesagt, daß sie viel Mineralsalze an die Haut abgeben, nach Versuchen von G. Grasser<sup>45)</sup> trifft dies aber nicht zu. Die Extraktgerbung hat vor der alten Gerbung den Vorteil, daß viel stärkere Brühen verwendet werden können, wodurch die Gerbedauer abgekürzt wird. Da nun das lohgare Leder ausschließlich nach Gewicht gehandelt wird, so wird es schon seit längerer Zeit direkt mit Gerbextrakten beschwert. Der überschüssige Gerbstoff kann durch Einwalken einer Leimlösung unauswaschbar gemacht werden<sup>46)</sup>.

Vor einigen 20 Jahren machte die elektrische Gerbung viel von sich reden, sie konnte sich aber nicht einführen, es fehlte damals auch an der wissenschaftlichen Begründung. Irgend etwas scheint aber doch an der Sache zu sein, Rideal und Evans<sup>47)</sup> fanden, daß der elektrische Strom die Diffusion der Gerbstoffe stark beschleunigt. Interessant ist ein Gerbverfahren der chemisch-technischen Studiengesellschaft Hersfeld<sup>48)</sup> laut welchem die Haut zuerst mit Alkohol entwässert, dann 2 Tage mit einer alkoholischen und hierauf noch 14 Tage mit einer wässrigen Gerbstofflösung behandelt werden soll.

Ein schwieriges Kapitel ist die analytische Untersuchung gebrauchter Gerbebrühen. Eine von R. Vanicek<sup>49)</sup> vorgeschlagene Methode zur raschen Bestimmung des Gerbstoffs und der Acidität ist nach R. Lauffmann<sup>50)</sup> nicht zuverlässig. F. Tazero<sup>50)</sup> verwirft alle seitherigen Methoden der Säurebestimmung und will den Farbstoff der Eichenrinde als Indicator verwenden. Die meisten Pyrogallolgerbstoffe geben nach kurzem Stehen ihrer wässrigen Lösungen Niederschläge, die sogenannte „Blume“, welche aber von den Gerbern gern gesehen wird, weil sie die Farbe des Leders günstig beeinflußt. Päßler und Hoffmann<sup>51)</sup> haben die Blume der Valonea, Dividivi und Myrobalone untersucht. Die erste erwies sich als reine Ellagsäure, bei der zweiten war die Ellagsäure durch pektinartige Stoffe stark verunreinigt, und die dritte enthielt außer Ellagsäure auch krystallisierte Chebulinsäure. Durch Steri-

<sup>39)</sup> Vgl. J. Päßler, Collegium 1913, 88, 269; Angew. Chem. 26, II, 600 (1913).

<sup>40)</sup> Collegium 1913, 308; Angew. Chem. 26, II, 647 (1913).

<sup>41)</sup> Chem.-Ztg. 37, 373 (1913); Angew. Chem. 26, II, 376.

<sup>42)</sup> Chem.-Ztg. 37, 668 (1913).

<sup>43)</sup> Vgl. J. Jedlicka, Collegium 1913, 33; Angew. Chem. 26, II, 527 (1913); L. Pollak, Collegium 1913, 86; Angew. Chem. 26, II, 487.

<sup>44)</sup> Vgl. Angew. Chem. 26, II, 408 (1913).

<sup>45)</sup> Technikum 1913, 9.

<sup>46)</sup> Vgl. W. Eitner, Collegium 1913, 128, nach „Der Gerber“.

<sup>47)</sup> Chem.-Ztg. 37, 1224 (1913).

<sup>48)</sup> D. R. P. 253 171, 254 101; Angew. Chem. 25, 2511 (1912) u. 26, II, 119 (1913).

<sup>49)</sup> Angew. Chem. 26, I, 68 (1913).

<sup>50)</sup> Collegium 1913, 194; Angew. Chem. 26, II, 648 (1913).

<sup>51)</sup> Ledertechn. Rundschau 1913, 129; Angew. Chem. 26, II, 487 (1913).

lisieren der Lösung ließ sich die Ausscheidung verhindern.

Eine ziemliche Erregung haben in die Kreise der Gerbereichemiker die im letzten Jahre erneuerten Versuche gebracht, das lästige Abfallprodukt der Cellulosefabrikation, die Sulfitzelluloseextrakte, in der Lederindustrie unterzubringen. Vom volkswirtschaftlichen Standpunkte aus kann man ruhig zugeben, daß eine Verwendung dieser Extrakte als Gerbstoffe wünschenswert ist, ob sie aber im Interesse der Lederverbraucher liegt, ist eine andere Frage. Der Hauptbestandteil der Sulfitzelluloseextrakte, die Lig-ninsubstanzen, hat zwar mit den Gerbstoffen die Fällbarkeit durch Leim und Alkalioide gemeinsam, ist aber sonst sehr verschieden von ihnen, z. B. gibt sie mit Eisen-salzen keine Färbung und bei der Methode Löwenthal nur sehr geringe Werte. Auch gegen Hautpulver zeigen die Sulfitzelluloseextrakte ein anderes Verhalten als normale Gerbstoffe, sie geben zwar bei der offiziellen Analysenmethode verhältnismäßig hohe Zahlen, doch zeigen diese unter sich eine so geringe Übereinstimmung, daß die Bestimmung nach Päßler Ansicht<sup>52)</sup> eigentlich gar keinen Zweck hat. Für sich allein geben die Sulfitzelluloseextrakte kein brauchbares Leder, sondern ein unverkäufliches bleichiges Produkt. Sie können daher nur im Gemisch mit anderen Extrakten verwendet werden, und zwar kommen in erster Linie die Mangroveextrakte in Betracht, welche zwar billig sind, aber ein rotes Leder liefern, dessen Farbe durch die Beimischung aufgehellt wird, ferner geringwertige, dunkle Quebracholextrakte. Natürlich war es von hohem Wert, eine zuverlässige Reaktion zum Nachweis der Sulfitzellulose in Gerbextrakten zu haben, und tatsächlich haben Procter und Hirst schon 1909 eine solche angegeben: 5 ccm der Lösung — von der bei der Gerbstoffbestimmung vorgeschriebenen Konzentration — werden mit 0,5 ccm Anilin tüchtig geschüttelt und hierauf mit 2 ccm konz. Salzsäure vermischt. Bei reinen Gerbstoffextrakten resultiert eine klare Lösung, bei sulfitzellulosehaltigen eine deutliche, flockige Fällung. Es wurde nun aber von verschiedenen Seiten<sup>53)</sup> gezeigt, daß gewisse Eichenholz- und Kastanienholzextrakte die obige Reaktion auch in Abwesenheit von Sulfitzellulose geben können, allerdings nicht so rasch und nicht so scharf. Edlicka meint, wenn nicht innerhalb 2 Stunden eine deutliche Flockenbildung eintrete, könne man den betreffenden Extrakt ruhig als rein erklären. Eine andere, von amerikanischen Chemikern vorgeschlagene Reaktion scheint noch nicht genügend erprobt zu sein: 40 ccm einer 2%igen Gelatinelösung und 30 ccm Eisessig werden gemischt und 7 ccm dieser Mischung zu 10 ccm der zu untersuchenden Lösung (Analysenstärke) zugegeben. Bei Gegenwart von Sulfitzellulose tritt eine Fällung ein, die auch beim Kochen nicht verschwindet.

Bei Mischungen von Sulfitzellulose mit Gerbstoffextrakten soll, wie manche behaupten, ein Gerbstoffgewinn eintreten, andere konstatierten einen Gerbstoffverlust, z. B. F. M. Loveland<sup>54)</sup> bei solchen Extrakten, deren Gehalt an Nichtgerbstoffen den Gerbstoffgehalt übersteigt. Dagegen fand H. Winter<sup>55)</sup> bei festen Quebracholextrakten tatsächlich einen Gewinn, besonders wenn die Mischung bei Siedetemperatur vorgenommen wurde, weil die Sulfitzellulose in diesem Falle auf die unlöslichen Anteile des Quebracholextraktes lösend einwirkt. Nach W. Eitner<sup>56)</sup> kann zwar Sulfitzelluloseextrakt unter Umständen die Gerbung beschleunigen, indem er das spezifische Gewicht der Brühen erhöht. Er ist aber kein richtiger Gerbstoff, sondern lediglich ein Füllmittel und unter allen Umständen viel zu teuer.

Das größte Aufsehen hat aber im letzten Jahre die Erscheinung des ersten synthetischen Gerb-

<sup>52)</sup> Tätigkeitsbericht der Freiberger Versuchsstation für 1913, S. 27.

<sup>53)</sup> Collegium 1913, 224 (Ch. Monnet); 249 (Gansser); 291 (L. Pollak); 317 (J. Jedlicka); Angew. Chem. 26, II, 528, 646 (1913).

<sup>54)</sup> J. Am. Leath. Chem. Assoc. 7, 664; Angew. Chem. 26, II, 528 (1913).

<sup>55)</sup> Ledertechn. Rundschau 5, 161; Angew. Chem. 26, II, 646 (1913).

<sup>56)</sup> Collegium 1913, 170, nach „Der Gerber“.

s t o f f s gemacht. Daß derartige Gerbstoffe wünschenswert sind, ist leicht einzusehen, wenn man z. B. hört, daß in Frankreich jährlich 14 000 ha Kastanienwald der Extraktindustrie zum Opfer fallen. Daß synthetische Gerbstoffe von der Art der Pentagalloylglucose (s. o.) für die praktische Gerbung nicht in Betracht kommen können, gibt natürlich auch E m i l F i s c h e r unumwunden zu. Es handelt sich daher bei dem neuen Produkt nicht um einen eigentlichen Gerbstoff, sondern um einen gerbstoffähnlichen Körper. Der Erfinder, E. S t i a s n y<sup>57)</sup> nennt derartige Körper S y n t a n e. Zu ihrer Herstellung werden Phenole, besonders Kresol, mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure einige Stunden auf 100—120° erhitzt, der erkaltenen Masse wird unter Umrühren Formaldehyd — 1 Mol. auf 2 Mol. Phenol — zugesetzt und dann die überschüssige Schwefelsäure neutralisiert. Die Produkte sind teigförmig und erinnern im Aussehen an pflanzliche Gerbeextrakte. Die Herstellung hat die B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a f a b r i k übernommen, sie bringt bis jetzt das „N e r a d o l I I“ in den Handel. Es ist leicht löslich in Wasser, und diese Lösung gibt die meisten Gerbstoffreaktionen, z. B. mit Eisensalzen eine blauschwarze Färbung, mit Leimlösung und Bleiacetat Fällungen. Dagegen gibt die Lösung, im Gegensatz zu den pflanzlichen Gerbstoffen, auch die Reaktion Procter-Hirst (s. o.). Zur Unterscheidung von Neradol II und Sulfitecelluloseextrakt gibt S t i a s n y folgende Reaktion an: 10 ccm einer etwa 5%igen Lösung werden mit 1—2 Tropfen einer 1%igen Alaunlösung und etwa 5 g festen Ammoniumacetats kräftig durchgeschüttelt. Bei reinem Neradol bleibt die Lösung auch nach 24 stündigem Stehen klar, bei Sulfitecelluloseextrakt entsteht eine flockige Fällung. Ferner macht S t i a s n y noch darauf aufmerksam, daß bei der analytischen Untersuchung der Gesamtrückstand nicht auf 100° erhitzt werden darf, weil er sonst Zersetzung erleidet. Die Haut wird durch Neradol in ein rein weißes Leder übergeführt, das aber noch der Füllung bedarf, so daß das Neradol entweder nur zum Angerben oder im Gemisch mit Gerbextrakten verwendet wird. Auf letztere soll es eine bleichende und auf ihre schwerlöslichen Bestandteile eine lösende Wirkung ausüben.

Wie zu erwarten war, hat das Erscheinen dieses neuen Gerbemittels eine große Zahl von Publikationen hervorgerufen. Da die Extraktindustrie eine Konkurrenz befürchtet, so ist es verständlich, daß ein Teil dieser Publikationen an dem Neradol kein gutes Haar lässt, die betreffenden Ausführungen gipfeln in der Behauptung, daß das Neradol die Haut nicht gerbe, sondern auflöse. Ebenso verständlich ist es, daß ein anderer Teil der Publikationen an dem neuen Gerbemittel nur Vorteile entdecken kann. Wohltuend berühren dagegen die Erwiderungen S t i a s n y<sup>58)</sup> mit ihrem streng sachlichen Ton, und wenn er meint, die Praxis werde das letzte Wort in der Angelegenheit sprechen, so kann man ihm darin nur recht geben. Erwähnt mag schließlich noch das Urteil E i t n e r<sup>59)</sup> sein: Das Neradol ist kein eigentlicher Gerbstoff, das Neradolleder gleicht einigermaßen dem Formalinleder, es wird nach dem Trocknen hornig, durch Stollen läßt es sich aber wieder weich machen und bleibt dann, im Gegensatz zum alaungaren Leder, auch bei nochmaliger Waschung weich. Das Neradol ist geeignet zum Angerben und zur gemischten Gerbung, aber nicht mit sulfitierten Extrakten. Zum Bleichen von Extrakten ist es nicht geeignet, wohl aber, trotzdem es selber lichtempfindlich ist, zum Aufheilen dunkler Leder.

Weitere künstliche Gerbstoffe will die Badische Anilin- und Soda-fabrik<sup>60)</sup> darstellen durch Kondensation von Kresolsulfosäuren mit Phosphoroxychlorid. Andererseits hat das Neradol auch schon Nachahmung gefunden: R ö h m und H a a s<sup>61)</sup> ersetzen bei der Kondensation von Phenolen und Formaldehyd die Schwefelsäure durch neutrale Sulfite.

<sup>57)</sup> Collegium 1913, 139, 165, 320, 429; D. R. P. 262 558; Angew. Chem. 26, II, 487, 527 (1913).

<sup>58)</sup> Collegium 1913, 528, 597.

<sup>59)</sup> Collegium 1913, 441, nach „Der Gerber.“

<sup>60)</sup> D. R. P. 266 139; Angew. Chem. 26, II, 704 (1913).

<sup>61)</sup> D. R. P. 265 855, 265 915; Angew. Chem. 26, II, 704 und 703 (1913).

#### IV. Die Mineralgerbung.

Die C h r o m g e r b u n g nimmt dauernd an Bedeutung zu. Zum Einbadverfahren wird immer noch in großen Mengen der C h r o m a l a u n benutzt, trotzdem das teure Kaliumsulfat dabei verloren geht. Verschiedene Verfahren zur Herstellung von krystallisiertem Chromalaun wurden patentiert<sup>62)</sup>. A. W o l f f<sup>63)</sup> verwendet ameisensaures Chromoxyd, und W. H. P h i l i p p<sup>64)</sup> löst Chromoxyd in Sulfitecelluloseextrakt.

Die Herstellung des w e i ß e n L e d e r s , wie es jetzt für Damenschuhe sehr beliebt ist, beschreibt J. L. N e j e d - l y<sup>65)</sup>, es erhält eine kombinierte Gerbung mit Chromsalz und Alaun.

Leider ist reines Chromleder als S o h l e d e r nicht verwendbar, es ist nicht hart genug und gleitet auf feuchtem Boden. Nur für die Sohlen von Sportschuhen wird Einbadleder benutzt, das man nach der Gerbung, um es härter zu machen, zuerst mit Chlorbarium- und dann mit Glaubersalzlösung tränkt. P. C a s t i a u<sup>66)</sup> will es statt dessen zuerst mit vegetabilischem Gerbstoff nachbehandeln und dann mit Paraffin und Harz imprägnieren.

Die E i s e n g e r b u n g , mit der sich K n a p p schon vor mehr als 50 Jahren so große Mühe gab, soll wieder auflieben, eine ganze Anzahl von Patenten<sup>67)</sup> wurde B y s t r o n und v. V i e t i n g h o f f auf verschiedene Gerbemethoden erteilt. Das Wesentliche dabei ist, daß eine Ferrosulfatlösung in der Haut zu basischem Ferrisulfat oxydiert wird, entweder durch Stickoxyde oder Nitrite oder Ferrinitrat, -bichromat oder -chlorat. Das Entsäuern kann nicht, wie beim Chromleder, durch schwache Alkalien erfolgen, weil diese entgerbend wirken, dagegen durch Neutralsalze, besonders Natriumsulfat<sup>68)</sup>. P. T. R e i n s c h<sup>69)</sup> verwendet zur Eisengerbung eine basische Eisenchloridlösung, hergestellt mit Hilfe von Magnesiumcarbonat. Als Nachteile des Eisenleders führt P. M. C. A r m s t r o n g<sup>70)</sup> an, daß es dünner und weniger geschmeidig sei als Chromleder. Ferner läßt es sich nicht mit vegetabilischen Gerbstoffen nachgerben, und schließlich wird auch behauptet, daß das Eisenoxyd auf Kosten der Haut zu Eisenoxyd reduziert werde.

#### V. Sämischi gerbung usw.

W. F a h r i o n<sup>71)</sup> erhielt ein Patent auf die Beschleunigung der Sämischi gerbung durch die in der Firnisindustrie üblichen Sikkative.

R e n n e r und M ö l l e r<sup>72)</sup> wollen die bei der Mineralölraffination abfallenden S ä u r e h a r z e zum Gerben verwenden.

#### VI. Theorie der Lederbildung.

A. B r o c h e t<sup>73)</sup> hat Versuche über die Aufnahme von Säuren durch chromiertes Hautpulver in Gegenwart von Kochsalz gemacht. Er fand, daß diese Aufnahme proportional dem Molekulargewicht ist, und schloß daraus auf eine chemische Bindung auch zwischen Haut und Gerbstoff. Es wurde ihm allerdings eingewendet, daß die Haut an Stelle der betreffenden Säure Salzsäure aufnehme, doch handelt es sich wohl auch in diesem Falle um äquivalente Mengen, und außerdem hat P r o c t e r (s. im Abschnitt II) auch ohne Kochsalz ähnliche Resultate erhalten. Auf Grund dieser Resultate gibt P r o c t e r<sup>74)</sup> heute zu, daß die Haut mit Mineralsäure eine wirkliche chemische Verbindung von der Art eines, allerdings leicht hydrolysierbaren Salzes bilden kann. Ob das Leder eine salzartige Verbindung von Haut

<sup>62)</sup> D. R. P. 265 046 (J. H e r t k o r n); D. R. P. 265 170 (H. C h a u m a t); Angew. Chem. 26, II, 631 (1913).

<sup>63)</sup> D. R. P. 255 110, 259 922; Angew. Chem. 26, II, 119 u. 335 (1913).

<sup>64)</sup> D. R. P. 254 866; Angew. Chem. 26, II, 118 (1913).

<sup>65)</sup> Collegium 1913, 409, nach der „Allgem. Gerber-Ztg.“

<sup>66)</sup> Collegium 1913, 517, nach Le Cuir.

<sup>67)</sup> D. R. P. 255 320/255 326; Angew. Chem. 26, II, 119 (1913).

<sup>68)</sup> D. R. P. 256 350; Angew. Chem. 26, II, 191 (1913).

<sup>69)</sup> D. R. P. 265 914; Angew. Chem. 26, II, 703 (1913).

<sup>70)</sup> Technikum 1913, 171, nach J. Am. Leath. Chem. Assoc.

<sup>71)</sup> D. R. P. 252 178; Angew. Chem. 25, 2511 (1912).

<sup>72)</sup> D. R. P. 262 333; Angew. Chem. 26, II, 487 (1913).

<sup>73)</sup> Collegium 1913, 160, nach Compt. rend.

<sup>74)</sup> Collegium 1913, 15, 406.

und Gerbstoff darstelle, sei noch nicht erwiesen, doch spreche vieles dafür, jedenfalls seien bei der Gerbung außer der Adsorption auch chemische Kräfte wirksam. Wenn man derartiges liest, so kann man nicht mehr daran zweifeln, daß die chemische Gerbetheorie an Boden gewinnt, das gleiche gilt ja auch für die chemische Theorie der Färbung.

Garelli und Apostolo<sup>75)</sup> haben Gerbversuche mit Wismutnitrat ausgeführt. Um eine Abscheidung von basischem Salz zu vermeiden, wurde der wässrigen Lösung Mannit oder Glycerin zugesetzt. Es resultierte ein Leder, das sich durch Stollen weich machen ließ, aber, ähnlich dem Alaunleder, durch längere Einwirkung des Wassers wieder vollständig entgerbt wurde. Die Vff. sind auf Grund ihrer Resultate geneigt, der chemischen Gerbetheorie Fahrens zuzustimmen. Dieselben<sup>76)</sup> haben auch Gerbversuche mit Fettsäuren gemacht, nachdem Garelli schon 1910 gezeigt hatte, daß man Leder erhält, wenn man die Haut mit den Ammoniakseifen der Fettsäuren, und zwar nicht nur der ungesättigten, und nachher mit Milchsäure behandelt. Nunmehr wurde gefunden, daß ein Lösungsmittel überhaupt überflüssig ist, sondern daß sich die Haut direkt durch Schütteln mit den Fettsäuren, mit Hilfe von wenig Alkohol in Wasser suspendiert, in Leder überführen läßt. Die Stearinäure z. B. läßt sich dem betreffenden Leder durch Alkohol und Äther nur teilweise entziehen, bei der schließlichen Verseifung mit alkoholischer Lauge wurden 2,0—2,6% gebundene Stearinäure konstatiert, auch gegen heißes Wasser ist das Stearinleder bis zu einem gewissen Grade beständig. Die Vff. bestreiten daher die Angabe Fahrens, daß die gesättigten Fettsäuren und die Ölsäure nicht gerbend wirken, sie geben aber zu, daß die ungesättigten Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung energischer gerben. (Ich habe seinerzeit<sup>77)</sup> ohne Schüttelapparat gearbeitet, und bei meinen Versuchen ließen sich Stearinäure und Ölsäure der Haut quantitativ wieder entziehen. Ich habe aber wiederholt darauf hingewiesen, daß durch die mechanische Bearbeitung der Haut der chemische Vorgang wesentlich beschleunigt werden kann, weil eben dadurch die unbedingt notwendige, innige Berührung der reagierenden Körper gefördert wird. Ich habe ferner nachgewiesen, daß auch bei den stärker ungesättigten Fettsäuren die Carboxylgruppe unbedingt notwendig ist. Wenn also tatsächlich schon die Carboxylgruppe der Stearinäure zu einer Art Gerbung genügt, so sehe ich hierin nur einen neuen Beweis für die chemische Natur des eigentlichen Gerbevorgangs. D. Ref.)

C. Apostolo<sup>78)</sup> hat gezeigt, daß der Schwefel zu den Gerbstoffen gehört. Ein ähnliches Schwefelleder hatte A. Seymour-Jones<sup>79)</sup> schon früher dargestellt, und auch bei der Zweibad-Chromgerbung findet ja eine partielle Gerbung durch Schwefel statt. Auch der Befund von E. Sommerhoff<sup>80)</sup>, daß in Wasser vollkommen unlösliche, kolloidale Phosphate, Hydroxyde, Sulfide, Silicate, ferner Ultramarin und Phlobaphene bei längerem Schütteln gerbend wirken, ist nicht prinzipiell neu, Knap hat schon vor über 50 Jahren auf die gerbende Wirkung wasserunlöslicher Körper, wie Mehl, Hirn, Eigelb, Schwermetallseifen usw. hingewiesen.

E. Sommerhoff<sup>81)</sup> hat außerdem eine ganze Anzahl neuer Theorien aufgestellt, bei welchen nicht nur die Kolloidchemie und die von Werner vertretenen Anschauungen, sondern zum Teil auch die reine Chemie Pate gestanden haben. Zunächst denkt er sich die Zusammensetzung der Haut folgendermaßen. Die Elemente derselben sind „Albuminkugelzellen“, welche ihrerseits aus einer im „Gelzustand“ befindlichen, wasserarmen, semipermeablen Hülle und einem mehr oder weniger im „Solvzustand“ befindlichen Zellinhalt bestehen. Von derartigen Zellen enthält die Haut zwei Klassen, die  $\alpha$ -Zellen sind schon

in der Kälte fähig, mit Farb- und Gerbstoffen zu reagieren, indem diese die Hülle durchdringen und mit dem Inhalt unter leichter Wasserabspaltung und Übergang in den Gelzustand komplexe Molekularradditionen bilden. Die  $\beta$ -Zellen sind zu derartigen Reaktionen nur in der Wärme fähig und kommen daher für den Gerber gar nicht in Betracht. Sie sind aber auch nicht fäulnisfähig und müssen bei der Gerbung möglichst intakt bleiben, während die fäulnisfähigen  $\alpha$ -Zellen durch die Gerbung unschädlich gemacht werden müssen. Ref. kann sich nicht versagen, hierzu aus dem schon früher erwähnten Vortrag von Stiasny einen Satz zu zitieren: „Vor 100 Jahren entwickelte ein Chemiker eine Gerbetheorie, welche heute vielleicht absurd erscheint, von deren Richtigkeit aber der Erfinder völlig überzeugt war. Die Haut bestehe aus einem löslichen, der Fäulnis ausgesetzten und aus einem unlöslichen, der Fäulnis widerstehenden Teil.“

Während bei der obigen Theorie die eigentliche Chemie noch nicht in Betracht kommt, spricht sich Sommerhoff in seinem zweiten Artikel dahin aus, daß bei der vegetabilischen Gerbung die Oxydation der nassen Haut durch die Luft zweifellos eine große Rolle spielt, der Gerbstoff wirke bei dieser Oxydation als Katalysator. Das Gerbmaterial enthalte virulente  $\alpha$ -Gerbstoffkolloide, welche von der Haut unter Oxydation resorbiert werden und ferner koagulierte oder tote  $\beta$ -Gerbstoffkolloide, welche von der Haut ohne Oxydation resorbiert werden. (Die Ansicht, daß die Gerbung in letzter Linie auf eine Oxydation der Hautfaser hinauslaufe, habe ich vor 11 Jahren<sup>82)</sup> ausgesprochen, und die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Gerbstoffkolloide erinnern sehr deutlich an meine Unterscheidung zwischen Chinon- und Phlophosphengerbung<sup>83)</sup>. D. Ref.) Für die Beurteilung der Gerbextrakte sei die Gerbstoffbestimmung durch Hautpulver ganz wertlos, vielmehr sollen die Extrakte eine große „Kolloidkraft“ haben und in ihrem Verhalten an einen „gut verkochten Leim“ erinnern. Nach der Methode Löwenthal sollen sie einen guten Titer geben, weil daraus auf ihre Fähigkeit, Luftsauerstoff aufzunehmen, rückwärts geschlossen werden können.

In seinem dritten Artikel betont Sommerhoff, daß die Vorgänge bei der Seidenbeschwerung auch für die Gerberei „von höchster Bedeutung“ seien. Die Gerbung bezwecke, die Quellfähigkeit des Hautgewebes gegen Wasser herabzusetzen, daß kaltes und warmes Wasser nicht mehr fähig ist, dasselbe in den gelatinösen Zustand überzuführen. (Dieser Satz erinnert an die Körner'sche Definition des Leders als tierische Haut, welche das Vermögen der molekularen Imbibition mehr oder weniger verloren hat und nur noch kapillares Imbibitionsvermögen besitzt. D. Ref.) Bei der Mineralgerbung verwendet man Metallsalze, die eine gewisse Fähigkeit haben, Sauerstoff labil aufzunehmen und ihn leicht wieder abzugeben. (Diese Eigenschaft geht sowohl dem Alaun als auch dem Chromalaun ab. D. Ref.) Man lagere an die Haut eine „Pseudobase“ an. Die so entstandene komplexe Molekularaddition zeige die Eigenschaften ihrer Komponenten, nämlich diejenigen des kolloidalen basischen Albumins in der Dehnbarkeit, diejenigen des kolloidalen basischen Chromsulfats in der Fähigkeit, Kolloidwasser gebunden zu halten. Überhaupt spiele das Kolloidwasser, das bei der Seidenbeschwerung das eigentliche Beschwerungsmitel darstelle, auch bei der Gerbung eine sehr wichtige Rolle, man dürfe es aber nicht, wie die physikalischen Chemiker, als Absorptionswasser auffassen. Z. B. unterscheide sich das fröhre lohgare von dem schnell gerbten Leder dadurch, daß es viel mehr außerordentlich fest gebundenes Kolloidwasser, aber wohl weniger resorbierten wasserfreien Gerbstoff enthalte, aus diesem Grunde zeige es keinen bleichen Charakter. Das Strecken des feuchten Chromleders habe den Zweck, einen Gleichgewichtszustand zwischen dem Kolloidwasser, dem Albuminzellkolloid und dem Chromhydroxyzellkolloid herzustellen und

<sup>75)</sup> Collegium 1913, 422; Angew. Chem. 26, II, 647. (1913).

<sup>76)</sup> Collegium 1913, 425; Angew. Chem. 26, II, 647 (1913).

<sup>77)</sup> Angew. Chem. 22, 2086 (1909).

<sup>78)</sup> Collegium 1913, 420; Angew. Chem. 26, II, 647 (1913).

<sup>79)</sup> Technikum 1913, 100, nach „The Leather World“.

<sup>80)</sup> Collegium 1913, 381; Angew. Chem. 26, II, 647 (1913).

<sup>81)</sup> Collegium 1913, 377, 416, 533; Angew. Chem. 26, II, 647 (1913).

<sup>82)</sup> Vgl. meine Arbeit: Zur Theorie der Lederbildung, Angew. Chem. 16, 665 (1903).

<sup>83)</sup> Vgl. meine Arbeit: Über die Vorgänge bei der Lederbildung, Angew. Chem. 22, 2083 (1909).

zur Verwachsung der komplexen, kolloidalen Molekularaddition zwischen Albumin und Chromhydroxyd beizutragen usw. (Wenn man die bisherigen Ausführungen Sommerhoff's überblickt, so wird man zunächst seine lebhafte Phantasie bewundern. Dann wird man konstatieren, daß er öfters mit anderen Worten dasselbe sagt, was andere vor ihm gesagt haben. Ferner hat er den Ausdruck „Adsorption“ durch den Ausdruck „komplexe Molekulare Addition“ ersetzt. Was er aber sonst Neues bringt, sind Hypothesen, ohne jede experimentelle Begründung. Es mag in dieser Beziehung nur noch erwähnt sein, daß in jüngster Zeit der Vorgang bei der Seidenbeschwerung ziemlich einwandfrei als ein chemischer Prozeß erwiesen wurde. D. Ref.)

## VII. Zurichtung.

Unter dieser Bezeichnung — englisch „finishing“ — faßt man alle diejenigen Operationen zusammen, deren die gegerbte Haut noch bedarf, um verkaufsfertiges Leder zu werden. Die wichtigsten dieser Operationen sind, abgesehen von den rein mechanischen, das Fetten und das Färben.

Zum Fettene dienen hauptsächlich Talg, Tran, Degras, Rinderklauenöl. Gegen die Mineralöle hatte man früher ein Vorurteil, neuerdings werden sie aber, besonders in der Chromgerberei, in großen Mengen verwendet. Sie haben den Vorzug der chemischen Indifferenz, während die Glyceride innerhalb des Leders nachträgliche chemische Veränderungen erleiden können, und zwar entweder eine Spaltung oder eine Oxydation. Die letztere ist beim Degras vorwiegend. Infolge der obigen Veränderungen zeigt das Leder manchmal unliebsame Ausschläge, entweder aus freien festen Fettsäuren oder aus harzigen Autoxydationsprodukten bestehend. B. Kohnstein<sup>84)</sup> fand in derartigen Ausschlägen auch Cholesterin und vermutet daher eine Verfälschung von Klauenöl mit Wollfett, welche aber jedenfalls sehr selten ist.

Neuerdings wird das Fett häufig nicht als solches, sondern in wässriger Emulsion verwendet, weil es in derartiger feiner Verteilung leichter ins Leder eindringen kann. Als emulgierende Mittel dienen Seifen und besonders sulfurierte Öle, hauptsächlich Türkischrotöl. Wertvolle Angaben über die Zusammensetzung derartiger „Emulsionsöle“, welche auch in manchen Zweigen der vegetabilischen Gerbung als Beschleunigungsmittel Verwendung finden, hat V. J. Thua<sup>85)</sup> gemacht.

J. Jettema<sup>86)</sup> bespricht die Methoden zum Aufhellen des lohgaren Leders. P. Schneid<sup>87)</sup> will dieses Aufhellen durch sukzessive Behandlung mit wässrigen Aluminiumsalzlösungen und Ammoniak erreichen, der entstandene weiße Niederschlag soll die dunkle Farbe verdecken.

G. Grasser<sup>88)</sup> bespricht das Schwarzfärben der Leder, J. L. Neddy<sup>89)</sup> das Färben des Chromleders, M. C. Lambo<sup>90)</sup> das Färben der Pelze. Das in der Textilfärberei schon länger bekannte Verfahren, Azofarben direkt auf der Faser zu erzeugen, hat die A.-G. für Anilinfarbenfabrikation<sup>91)</sup> auch auf das Leder übertragen.

Besonders bei der Zurichtung des Lackleders, Möbelleders, Hutschweißleders usw. wird neuerdings vielfach Nitrocellulose verwendet, M. C. Lambo<sup>92)</sup> beschreibt die betreffenden Verfahren. Die Lackierung des Leders ist ein besonders schwieriges Kapitel, zum Aufrocknen des Lacks wollen Doerr und Reinhardt<sup>93)</sup> Ammoniakdämpfe, A. Jungs<sup>94)</sup> das Uviolet mit heranziehen.

Das Trocknen des Leders empfiehlt A. Seymour-Jones<sup>95)</sup> im Vakuum vorzunehmen, erzeugt durch eine Körtingsche Dampfstrahlpumpe.

## VIII. Leder.

Auch die Methoden der Lederanalyse sollen verarbeitet werden, zurzeit arbeitet noch eine Kommission des I. V. L. I. C. darüber. Sehr nachteilig wirkt ein Gehalt an freier Schwefelsäure, leider existiert noch keine einwandfreie Methode zu deren Bestimmung. Nach einer Mitteilung von J. Päßler<sup>96)</sup> macht in dieser Beziehung das Neradolleder besondere Schwierigkeiten, und L. Soddy<sup>97)</sup> weist darauf hin, daß frische Schwefelsäure sich öfters auch erst im Lauf der Analyse bildet. Über die Zuckerbestimmung im Leder hat außer der deutschen (s. Abschnitt III) auch eine Kommission der American Leather Chemists Association gearbeitet<sup>98)</sup>. Wie sich beschwern gmitteln: Glucose, Bariumsalze und auch zu große Mengen von Extraktaten (s. Abschnitt III), hauptsächlich sulfitierten, im Leder nachweisen lassen, zeigt E. Giusiana<sup>99)</sup>. H. Strunk<sup>100)</sup> beschreibt einen Fall der Beschwerung mit Magnesiumsulfat. An den aus dem betreffenden Leder hergestellten Tornistern waren die Eisenteile verrostet, die Messingteile mit Grünspan überzogen, und die Lederteile schwarz und brüchig geworden. Interessant ist die Gegenüberstellung der Analysen eines nach alter Methode (A, stärkste Brühe 40° Barkometer) und eines nach der modernen Extraktgerbung (B, stärkste Brühe 100° Barkometer) gerbten Leders durch H. Newton-Foward<sup>101)</sup>.

	A	B
Wasser . . . . .	14,0%	14,0%
Hautsubstanz . . . . .	42,0%	35,0%
Gebundener Gerbstoff . . . . .	8,0%	24,0%
Auswaschbarer Gerbstoff . . . . .	35,0%	25,0%
Gerbungszahl . . . . .	102,4%	140,0%
Durchgerbungszahl . . . . .	83,3%	71,4%

Nach Veitch und Rogers<sup>102)</sup> ist die normale Zusammensetzung eines guten Sohledders: Ledersubstanz 75—93%, Hautsubstanz 43—57%, gebundener Gerbstoff 31—42%, auswaschbarer Gerbstoff 5—15%, Ätherlösliches 1—6%, Asche 0,25—1,0%, Feuchtigkeit durchschnittlich 15%, auch bei feuchtem Wetter niemals über 20%. Von den untersuchten amerikanischen Sohleddern entsprachen 63% den obigen Anforderungen nicht, indem sie mit Glucose oder Bittersalz oder beiden belastet waren. U. J. Thua<sup>103)</sup> hat einen Analysengang für Chromleder angegeben. Die französische Heeresverwaltung will Zweibadchromleder nicht mehr annehmen, weil es Schwefel enthält. Nach W. Eitner<sup>104)</sup> enthält allerdings normales Zweibadleder 0,2—0,3% Schwefel und schwärzt infolgedessen blanke Metalle. Diesem Übelstand läßt sich aber dadurch abhelfen, daß man die Metalle mit einem Lack überzieht. Auch ist für Blank-, Sattler- und Riemenleder die Einbadgerbung vorzuziehen, weil für diese Zwecke das Zweibadleder zu dehnbar ist. Aber für die Zwecke der Automobilbefüllung muß das Leder sogar 4 und noch mehr Prozent Schwefel enthalten, weil es hier sehr weich und dabei widerstandsfähig und hitzebeständig sein soll, und weil der Schwefel durch eine Art Vulkanisationsprozeß die Verbindung des Leders mit dem Gummipneumatik begünstigt. Deshalb geht bei diesem Leder der eigentlichen Gerbung eine richtige Schwefelgerbung voraus.

Wichtiger als die chemische ist unter Umständen die mechanische Prüfung, z. B. von Treibriemen-

<sup>84)</sup> Collegium 1913, 68, nach der „Allgemeinen Gerber-Ztg.“

<sup>85)</sup> Collegium 1913, 219, 344; Angew. Chem. 26, II, 488, 648. (1913).

<sup>86)</sup> Technikum 1913, 307.

<sup>87)</sup> D. R. P. 263 475.

<sup>88)</sup> Technikum 1913, 73.

<sup>89)</sup> Collegium 1913, 240, nach der „Allgemeinen Gerber-Ztg.“

<sup>90)</sup> J. Dyers & Col. 29, 160; Angew. Chem. 26, II, 568 (1913).

<sup>91)</sup> D. R. P. 258 751.

<sup>92)</sup> Collegium 1913, 404, nach „The Leather World“

<sup>93)</sup> D. R. P. 267 524.

<sup>94)</sup> D. R. P. 253 309.

<sup>95)</sup> Technikum 1913, 82, nach „The Leather World“.

<sup>96)</sup> Collegium 1913, 648.

<sup>97)</sup> Technikum 1913, 90, nach „La Bourse aux cuirs“.

<sup>98)</sup> Collegium 1913, 17, 64.

<sup>99)</sup> Collegium 1913, 394, 502.

<sup>100)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 37, 613 (1913).

<sup>101)</sup> Technikum 1913, 34, nach „The Leather World“.

<sup>102)</sup> Technikum 1913, 329, nach einer vom Landwirtschaftsamt der Ver. Staaten herausgegebenen Broschüre.

<sup>103)</sup> Collegium 1913, 206.

<sup>104)</sup> Collegium 1913, 66, nach „Der Gerber“.

leder auf Zugfestigkeit. Mit diesem Thema hat sich ein Ausschuß beschäftigt, den der Deutsche Verband für die Materialprüfung der Technik speziell für die Lederprüfung eingesetzt hat. Dieser Ausschuß tagte am 26./9. 1913 zum erstenmal in Leipzig, er kam aber zu dem Resultat, daß die Prüfung kleiner Probestücke einen Schluß auf die Zugfestigkeit des Riemens selbst nicht zuläßt. Bei einem gerissenen Treibriemen wurde von einem Ungekannten<sup>105)</sup> festgestellt, daß das Ledergefuge an der betreffenden Stelle sehr locker, aber abnorm fettreich war. Es wurde daraus geschlossen, daß der Riemen beim Einbrennen (= Imprägnieren mit Fett von 70—80° Wärme) noch feucht war, und daß der entstandene Wasserdampf ein explosionsartiges Zerreissen des Hautgefuges verursacht hatte.

### IX. Hilfsstoffe, Abfallstoffe.

Auf einen Artikel von W. Appelius<sup>106)</sup>: Das Wasser als Kesselspeisewasser und Gebrauchswasser in der Gerberei, kann nur verwiesen werden.

Ein wunder Punkt der Lederfabrikation ist die Be seitigung der Abwässe, deren Menge pro Haut auf 400—1900 l täglich geschätzt wird. Z. B. ist in Frankreich ein Gesetz in Vorbereitung, nach welchem jedes Abwasser gesundheitsunzulässig, zum Viehtränken geeignet und für die Meeresfauna und -flora nicht nachteilig sein soll. Natürlich setzt sich die französische Lederindustrie gegen allzu rigorose Vorschriften zur Wehr, wobei auch betont wird, daß dieselbe unter allen französischen Industrien an dritter Stelle steht. L. Meunier<sup>107)</sup> findet es vorteilhaft, alle Abwässer einer Fabrik zu mischen, weil sie sich gegenseitig ausfällen. H. Kühl<sup>108)</sup> empfiehlt das biologische Verfahren, der Schlamm aus Chromgerbereien soll geröstet und als Chromrückstände verkauft werden. E. Giusiana<sup>109)</sup> will aus gebrauchten Chrombrühen das Chrom als Hydroxyd fällen und letzteres durch Schmelzen mit Soda in Natriumchromat überführen.

Die ausgelaugte Lohe wird zumeist als Brennmaterial verwendet, wobei aber ihr hoher Wassergehalt stört. Th. Budischowski<sup>110)</sup> beschreibt ein Verfahren, nach welchem die Lohe in einer rotierenden Trommel durch die heißen Rauchgase getrocknet wird.

Um chrombare Lederabfälle auf Leim vorarbeiten zu können, müssen sie zunächst entgerbt werden. Diesen Zweck will Giusiana<sup>111)</sup> durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kaliumpersulfat, A. G. Mans<sup>112)</sup> durch abwechselnde Behandlung mit Wasser, Kalkwasser und Säure, M. Prague<sup>113)</sup> durch saure Salze und S. R. Tromma<sup>114)</sup> durch Wasserstoff- oder Natriumsuperoxyd erreichen. [A. 136.]

## Die Abderhaldenschen Abwehrfermente<sup>1)</sup>.

Von Dr. C. BRAHM.

(Aus der chemischen Abteilung des Tierphysiologischen Institutes der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.)

(Eingeg. 18. 5. 1914.)

Auf Grund unserer heutigen Anschauungen sind wir zu der Annahme berechtigt, daß der tierische Organismus die Möglichkeit besitzt, zu verhindern, daß jede einzelne Zelle in ihren Funktionen Störungen von außen her erleidet.

<sup>105)</sup> Collegium 1913, 614, nach der „Allgemeinen Gerberzeitung“.

<sup>106)</sup> Ledertechn. Rundschau 5, 105; Angew. Chem. 26, II, 488 (1913).

<sup>107)</sup> Collegium 1913, 214, 391; Angew. Chem. 26, II, 424 (1913).

<sup>108)</sup> Ledertechn. Rundschau 5, 105, 155; Angew. Chem. 26, II, 488, 648 (1913).

<sup>109)</sup> Collegium 1913, 453, nach „Le Cuir“.

<sup>110)</sup> Collegium 1913, 130, nach der „Allgemeinen Gerberztg.“

<sup>111)</sup> Collegium 1913, 174, 516, nach „Le Cuir“.

<sup>112)</sup> D. R. P. 253 242; Angew. Chem. 25, 2512 (1912).

<sup>113)</sup> D. R. P. 257 286; Angew. Chem. 26, II, 227 (1913).

<sup>114)</sup> D. R. P. 259 247; Angew. Chem. 26, II, 335 (1913).

<sup>1)</sup> Vortrag in der Sitzung des Märkischen Bezirksvereines Deutscher Chemiker in Berlin am 28. April 1914.

Es ist besonders der Darmkanal, in welchem die aufgenommene Nahrung durch Fermente so weit abgebaut wird, daß nur ein Gemisch indifferenter Stoffe zurückbleibt. Dieser Abbau erfolgt stufenweise, so daß immer nur ganz geringe Mengen der einfachsten Abbaustufen entstehen, eine Vorsichtsmaßregel, die verhindert, daß der Organismus auf einmal mit großen Mengen einfacher Nahrungsbausteine überschwemmt wird. Weiterhin wird dadurch verhindert, daß in den Blutkreislauf Stoffe gelangen, welche dem Blute fremdartig sind. Auch wird der einzelnen Körperzelle immer ein einheitliches Material geliefert, so daß sich ihr Stoffwechsel immer in denselben Bahnen vollziehen kann, einerlei welcher Art auch die aufgenommene Nahrung ist. Nur für den Fall, daß bluteigene Stoffe in zu großer Menge in das Blut gelangen, sind bestimmte Regulationsvorrichtungen eingeschaltet. So wird beispielsweise Zucker zu Glykogen aufgebaut und als solches deponiert, oder überschüssige Kohlenhydrate werden in Fett umgewandelt und als solches gespeichert. Im Überschuß vorhandene Aminosäuren werden abgebaut und die entstehenden Bruchstücke zu den mannigfachsten Synthesen verwandt. Genügen diese Prozesse nicht, so kann die Niere regulierend einwirken und die im Blut im Überschuß vorhandenen Stoffe auf die Norm zurückführen, ferner können auch die Schweißdrüsen Stoffe nach außen abgeben.

Aber nicht nur den Zellen der Darmwand, sondern allen Zellen des Organismus fällt die gleiche Aufgabe zu. Denn so gut wie erstere verhindern, daß fremdartige Stoffe ihre Wandungen passieren, so wenig darf auch die einzelne Zelle Stoffe entlassen, die sie nicht vorher so weit zerlegt hat, daß sie bluteigen geworden sind. Ohne diese Regulation würde das Blut fortwährend eine wechselnde Zusammensetzung zeigen. Wir müssen annehmen, daß innerhalb der Zellen eines Organismus Bedingungen vorherrschen sind, die annähernd konstant sind, sowohl im chemischen als auch im physikalischen Sinne. Um zu verhindern, daß fremdartige Stoffe in die Blutbahn kommen, muß die Arbeit, die in den einzelnen Zellen zu leisten ist, möglichst rasch geschehen. Gewissermaßen als Sicherheitsventil ist zwischen den Darmkanal und die übrigen Organe die Leber eingeschaltet. Eine weitere wichtige Schutzwehr bildet die Lymphe, welche die Beziehungen zwischen den Körperzellen und dem Blut vermittelt.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse lassen sich körperfremde und körpereigene Stoffe unterscheiden. Erstere sind solche Verbindungen, deren Struktur und Zusammensetzung von den Bestandteilen des Organismus völlig verschieden sind, z. B. alle Nahrungsstoffe. Letztere sind Stoffe, die schon der speziellen Art des Individuums angepaßt sind. Die spezifisch aufgebauten Stoffe des Blutes sind dann als blut- oder plasmafremd zu betrachten, und die zelleigenen Substanzen als blutfremd oder als plasmafremd.

In feinerer Weise unterscheidet man dann noch zwischen organeigenen, zelleigenen oder bluteigenen Stoffen im Gegensatz zu zellfremden, „blut- oder plasmafremden“ Stoffen. Alle diese Annahmen basieren auf der Vorstellung einer ganz spezifischen Ausgestaltung jeder Organzelle. Alle Beobachtungen, die sich mit dem Stoffwechsel der einzelnen Zellen befaßten, führen zu der Auffassung, daß im lebenden Organismus alle Zellen in harmonischer Weise zusammenarbeiten. Unsere heutigen Anschauungen über das Wesen der Verdauung gehen dahin, daß dieselbe nicht nur den Zweck hat, nicht diffundierbare Stoffe in eine Form überzuführen, in der sie die Darmwand passieren können, sondern zweifellos ist der Hauptzweck der Verdauung der, durch tiefgehenden Abbau der verschiedenen Nahrungsstoffe mittels Fermenten diesen jede Eigenart zu nehmen. Unsere Nahrung besteht aus Zellen mit ganz eigenartigem Gefüge.

Die Eigenart der Zellbestandteile sichert der einzelnen Zelle ihre besondere Funktion. Während der Inhalt einer bestimmten Gruppe von Zellen nicht zum Aufbau einer anderen dienen kann, gelingt eine Ausnutzung dieses Materials zu neuen Zwecken, wenn die komplizierten Moleküle in einfachste Bruchstücke zerlegt werden, aus welchen dann die einzelne Zelle sich ihr besonderes Zelleiweiß wieder aufbaut. Nur solche Stoffe werden von allen Körper-