

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 269–280

Aufsatzteil

18. Juli 1916

Die Gerbereichemie 1915.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 24./4. 1916.)

Das Kriegsjahr 1915 war für die deutsche Lederindustrie ein gutes Geschäftsjahr, in erster Linie natürlich wegen der andauernden Heereslieferungen. Die Aktiengesellschaften konnten gute, zum Teil sehr gute Abschlüsse aufzeigen, und manchen notleidenden Betrieb hat der Krieg wieder zur Blüte gebracht. Auch die für die Lederindustrie tätigen Kriegsausschüsse erzielten hohe Gewinne, und es wurde vorgeschlagen, einen Teil dieser Gewinne zur Gründung eines groß angelegten, gerbereiwissenschaftlichen Forschungsinstituts zu verwenden.

Auch in Nordamerika ist ein derartiges Institut geplant, das durch Beiträge der Lederindustriellen unterhalten werden soll. Nach W. H. Teas¹⁾ ist der Plan seiner Ausführung nahe; Teas weist auf die wachsende Zahl der Gerbereichemiker und auf die großen Verdienste hin, welche sich der Chemiker in den letzten 25 Jahren um die Lederindustrie erworben hat.

In Frankreich hat die Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale Preise von 1000 und 2000 Frs. für die Lösung der folgenden drei Fragen ausgesetzt²⁾:

1. Warum liefert eine zur Gerbung vorbereitete Blöße mit einem Trockengewicht P nach Aufnahme von p Gramm Gerbstoff ein Leder, dessen Gesamtgewicht kleiner ist als die Summe P + p?

2. Es soll ein Enthaarungsmittel gefunden werden, das nicht nur die Haare, sondern auch die Hautsubstanz schont, so daß die aus den Abfällen gewonnene Gelatine zu Speisezwecken Verwendung finden kann.

3. Es soll ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Sulfitcelluloseabfallauge in allen Gerbstoffauszügen gefunden werden.

I. Die tierische Haut.

Für die Beurteilung des Haut- oder Kollagenmolküls sind naturgemäß auch die Forschungsergebnisse bezüglich der chemischen Natur der Wolle und Seide von Interesse, und es mögen daher einige Einzelheiten aus dem Fortschrittsbericht von W. Masso³⁾ über Faser- und Spinnstoffe herausgegriffen werden. Die Wolle enthält eine primäre Aminogruppe und ist ganz besonders der Anthranilsäure sehr ähnlich (K. Gebhardt). Die Wolle bildet mit Säuren additive Salze (Fort und Lloyd). Formaldehyd schützt die Wolle gegen Alkalien (A. Kann). Die Seide bildet mit Zinnchlorid eine chemische Verbindung (Fichter und Müller).

Andererseits kam V. Kubelka⁴⁾ bei Versuchen über die Einwirkung von Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure auf Hautpulver zu dem Resultat, daß die quantitativen Verhältnisse bei dem rasch erzielten Gleichgewicht sich durch die Adsorptionsformel befriedigend ausdrücken lassen.

E. Kudlacek⁵⁾ weist, wie schon manche vor ihm, auf die Verschiedenheit von Haut und Hautpulver hin. In treffendem Bilde vergleicht er die Haut mit einem Topf, das Hautpulver mit den Scherben des Topfes, welche kein „Fassungsvermögen“ mehr haben. Stücke der Haut eines

¹⁾ Vortrag in der American Chemical Society, vgl. Angew. Chem. 28, III, 337 [1915].

²⁾ Collegium 1915, 239 nach Le Cuir.

³⁾ Angew. Chem. 28, I, 69 [1915].

⁴⁾ Collegium 1915, 389.

⁵⁾ Collegium 1915, 1; Angew. Chem. 28, II, 313 [1915].

Kalbskopfes ergaben nur 17,24% Stickstoff an Stelle des v. Schröder'schen Durchschnittswertes von 17,8%.

F. K. Kopreck⁶⁾ veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über die ostindischen Kippe, d. h. die Haut des Buckelochsen, Bos indicus, welche vor dem Kriege in großen Mengen nach Deutschland und Österreich eingeführt wurden.

G. J. Lamme⁷⁾ berichtet über eine neuerdings von amerikanischen Häutehändlern ausgeübte Beschwerung der Rohhäute mit Tonerdesulfat und schildert die dadurch entstehenden Nachteile.

J. H. Yocom⁸⁾ berechnet den Schaden, der im vorigen Jahre in den Vereinigten Staaten dadurch verursacht wurde, daß zahlreiches, mit der Maul- und Klauenseuche behaftetes Vieh ohne Verwertung der Häute getötet wurde, auf $1\frac{1}{2}$ Mill. Dollar.

M. Luce⁹⁾ hat eingehende Versuche über die Biologie der Dasselfliege (1914) angestellt. Die Larven ergeben ausschließlich Hypoderma bovis. Die Fliege lebt höchstens 8 Tage, weil sie nicht frisst. Die Behandlung mit Jodtinktur ist dem Abdasseln vorzuziehen. — Auch ein Ungeannter¹⁰⁾ spricht sich gegen das Abdasseln aus, weil es Löcher gibt, die man doch vermeiden sollte. Er empfiehlt (vor dem Krieg!) für die beste Lösung der Frage, einen internationalen Preis von 25 000 Frs. auszuschreiben.

Zum Konservieren der Rohfelle empfiehlt ein Ungeannter¹¹⁾, sie zuerst 1–2 Stunden mit einer wässrigen Lösung von $1\frac{1}{2}\%$ Ameisensäure und 0,02% Sublimat, dann $1\frac{1}{2}$ –1 Stunde mit einer gesättigten Kochsalzlösung zu behandeln. Die — nicht an der Sonne! — getrockneten Häute sind völlig steril und ergeben bei der Verarbeitung keinerlei Schwierigkeiten. — C. Schiffkorn¹²⁾ schlägt vor, zum Vergällen des Kochsalzes alte Ascherbrühe zu verwenden. Im Freien lagernde Häute sollen zwecks Desinfizierung mit einer 3–4%igen Lösung von Rohkresol bespritzt werden oder mit einer Kalkmilch, welcher bis zu 4% Kreolin oder Rohkresol beigemischt werden. — Nach O. Röhm¹³⁾ ist Kochsalz mit 2% Arasol, d. h. einer Kresolseife, an Stelle von Soda, ein gutes Konservierungsmittel; Salzflecken und unerwünschte Haarlässigkeit werden vermieden, ebenso bei langem Liegen im Wasser der sog. „Wasserfraß“. $1\frac{1}{4}$ –2 l pro Kubikmeter des Weichwassers genügen, aber mit dem unverdünnten Mittel darf man die Haut nicht in Berührung bringen. — E. Haile¹⁴⁾ findet bestätigt, daß die Milzbrandsporen durch eine Lösung von 2% Salzsäure und 10% Kochsalz bei 20 oder 40° abgetötet werden.

Nach P. Kauschke¹⁵⁾ kann bei Tornisterkalfellen Haar, das zwar noch fest sitzt, aber doch nicht mehr so widerstandsfähig ist wie im normalen Zustand, durch Behandlung mit Formaldehyd wieder etwas mehr befestigt werden.

II. Die vorbereitenden Operationen.

Nach O. Röhm¹⁶⁾ lassen sich die Enzyme der Bauchspeicheldrüse auch zum Weichen von

⁶⁾ Der Gerber 41, 3 [1915].

⁷⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 10, 351 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 648 [1915].

⁸⁾ Collegium 1915, 285, nach J. Am. Leath. Chem. Assoc.

⁹⁾ Collegium 1915, 344, nach Le Cuir.

¹⁰⁾ Collegium 1915, 238, nach Le Cuir.

¹¹⁾ Collegium 1915, 344, nach Le Cuir.

¹²⁾ Der Gerber 41, 279 [1915].

¹³⁾ Der Gerber 41, 133 [1915].

¹⁴⁾ Arb. Kais. Gesundheitsamt 47, 69 [1914].

¹⁵⁾ Der Gerber 41, 231 [1915].

¹⁶⁾ D. R. P. 288 095; Angew. Chem. 28, II, 648 [1915].

Häuten und Fellen verwenden. — Ein Ungenannter¹⁷⁾ beschreibt, wie die Ameisensäure mit Vorteil zum Weichen, Entkalken, Schwellen und Pickeln verwendet wird. — Auch M. Arman d¹⁸⁾ empfiehlt Ameisen- oder Buttersäure an Stelle der Schwefelsäure zum Pickeln. — P. M. Randall¹⁹⁾ hat den Verlauf des Pickelprozesses eingehend chemisch untersucht, besonders im Hinblick auf den Feuchtigkeitsverlust der Haut und deren Absorption von SO- und Cl-Ionen.

J. T. Wood²⁰⁾ gibt zu, daß das Entthaaren der Häute auch ohne Kalk erfolgen kann, er glaubt aber, daß das Haut-Kalksalz bei der Gerbung eine gewisse Rolle spielt. Ferner wirkt der Kalk lösend auf die Interfibrillarsubstanz. — Die „Rühräschere“ haben sich nicht bewährt²¹⁾, die Kosten stehen zu den zu erreichenden Vorteilen in keinem Verhältnis. Durch das Röhren kommt viel Luft in den Äscher, es bildet sich kohlensaurer Kalk, der weiterhin Äscherschatten und Kalkflecken verursacht. Eine Beschleunigung der Haarlockierung ist auch durch die bekannten Anschärfungsmittel möglich.

Ch. R. Oberfell²²⁾ berichtet ausführlich über die Analyse der in der Wasserwerkstatt verwendeten Materialien.

Zum Beizen kombiniert O. Röhm²³⁾ die Wirkung der Pancreasenzymen mit derjenigen einer in Gärung oder Fäulnis befindlichen, Salze enthaltenden Flüssigkeit.

Zur Abkürzung der Gerbedauer ohne Veränderung der Qualität und des Rendements kann, wie ein Ungenannter²⁴⁾ ausführt, eine rationelle Vorbereitung der Häute für die Gerbung sehr viel beitragen. Beim Weichen sollten organische Säuren vermieden werden, weil sonst beim nachherigen Äschen eine gewisse Menge Kalksalz gebildet wird und in der Haut verbleiben kann. Außerdem bewirkt die Säure eine starke Schwellung der Haut, die im fertigen Leder einen losen Narben verursachen kann. Zusatz einer geringen Menge Alkali zum Weichwasser ist daher vorzuziehen. Auch als Anschärfmittel im Äscher ist Ätznatron besser als Schwefelnatrium oder Schwefelarsen. Letzteres soll zwar einen feinen Narben geben, ist aber teuer. Alte Äscher sollten überhaupt nicht verwendet werden, sie bedingen immer Hautverluste. Dasselbe gilt für das Beizen, welches überflüssig wird, wenn das Entthaaren und das Entkalken so gründlich wie möglich ausgeführt werden.

III. Lohgerbung.

Zur Herstellung von Gerbextrakt wurden auch Eichenblätter²⁵⁾ mit etwa 7, Fichtenzapfen mit etwa 6 und Fichtenreisig²⁶⁾ mit etwa 5½% Gerbstoff vorgeschlagen, doch fanden diese Vorschläge wenig Anklang.

J. Päbler²⁷⁾ bespricht die technische Gewinnung der Eichen- und Fichtenrinde, „ein alter Gerber aus der Eifel“²⁸⁾ die Trocknung der Lohrinden im Walde. Das Schälen erfolgte seither ausschließlich im Frühjahr, wenn die Bäume im Saft stehen. Das Verfahren von Gütschow²⁹⁾ ermöglicht die Gewinnung der Rinden zu jeder Jahreszeit. Die Hölzer wer-

den in einem geschlossenen Wagen mit Dampf behandelt, worauf sie sich leicht schälen lassen. In einem zweiten Wagen wird die Rinde durch indirekten Dampf getrocknet und schließlich an dritter Stelle gebündelt und gepreßt.

W. Moeller³⁰⁾ wies im einzelnen nach, daß aus Eichenblättern, Fichtenzapfen und Fichtenreisig (s. o.) brauchbare Gerbextrakte nicht herstellbar sind. Im ersten Falle verteuert das geringe Raumgewicht den Transport, im zweiten und dritten wirkt hauptsächlich das Harz, bzw. das Fichtenadelöl hinderlich; durch eine Sulfitierung wird nichts erreicht, und in allen drei Fällen ist der Gerbstoffgehalt zu gering. — Nach L. Pollak³¹⁾ enthält das Fichtenreisig zuviel Nichtgerbstoffe, hauptsächlich Zucker, so daß die Auszüge rasch säuern. Immerhin würden derartige Extrakte wenigstens einen echten Gerbstoff und keine Salze enthalten und wären dadurch zum mindesten den Sulfitecelluloseextrakten überlegen. Zu wünschen wäre eine vermehrte Herstellung von Fichtenrindeextrakt. Er führte sich seinerzeit schwer ein, weil seine Gerbewirkung eine andere ist als diejenige der frischen Rinde. Die Eichenrinde eignet sich aus dem Grunde nicht zur Extraktfabrikation, weil der Gerbstoff durch das heiße Wasser stark zersetzt wird; trotzdem soll neuerdings in Amerika Eichenrindenextrakt im Handel sein.

Als Ersatzgerbmaterialien wurden ferner die Weidenrinde und die Blätter des wilden Sumachs (Perrückenstrauch, *Rhus coriarius*) vorgeschlagen. Weniger Aussicht dürften die Heidelbeer- und Preiselbeerpflanze, das Heidekraut und der Ginster haben.

In den türkischen Galläpfeln (Aleppogallen) fanden Fischer und Freudenberg³²⁾ außer Tannin auch Gallussäure und ferner Ellagsäure in Form einer wasserlöslichen Verbindung. Sie konnten β -Penta-(trimethylallyl)-glucosid, mit dem Molekulargewicht 1150, krallisiert erhalten.

H. G. Bennett³³⁾ konnte durch einige neue Gerbstoffreaktionen die Pyrogallolgerbstoffe (1. Valonea, Kastanienholz, Eichenholz. 2. Sumach, Myrobalanen, Algarobilla, Tannin) von den Brenzcatechingerbstoffen (3. Quebracho, Mimosa, Gambir) unterscheiden und dabei die ersten noch in zwei Gruppen trennen. Das Hauptreagens ist Wasserstoffsuperoxyd + Kobaltnitrat; Gruppe 1 gibt eine purpurrote, 2 eine orange und 3 eine hellrote Färbung. Weitere Gruppenreagenzien sind Natriumsulfit, Kalkwasser, Kupfersulfat + Ammoniak, Essigsäure + Bleiacetat, Jod, + Jodkalium, Ferricyankalium, Natriumarsenat. Ferner lassen sich die Gerbstoffe der Valonea, des Eichen- und Kastanienholzes durch Bromwasser unterscheiden. Valonea gibt einen gelben Niederschlag von Tetrabromphenol, $C_6H_2Br_3OBr$, bei 139—141° unter Zersetzung schmelzend und beim Krallisieren aus sehr verdünntem Alkohol in Tribromphenol vom Schmelzpunkt 92° übergehend. Eichenholz liefert anscheinend denselben Niederschlag, aber in sehr geringer Menge und stark verunreinigt. Valonea gibt keinen Niederschlag. — Anstatt die Molbydanzahl (vgl. Lauffmann 1914) bestimmt A. T. Hough³⁴⁾ in ähnlicher Weise die Wolframzahl der Gerbstoffe; sie soll besonders zur Erkennung des Mangroveextraktes geeignet sein. — J. Jedlicka³⁵⁾ findet die Essigsäure-Bleiacetatprobe (nach Stiasny) zur Unterscheidung von Eichen- und Kastanienholzextrakt nicht immer zuverlässig. Versetzt man das Filtrat mit Eisenalaun, so tritt bei Eiche eine Mißfärbung, bei Kastanie eine blauviolette Färbung ein. Ein Kastanienholzextrakt gab keine Färbung, und ein Eichenholzextrakt gab die Färbung erst, wenn anstatt 5%iger

²⁰⁾ Der Gerber 41, 134 [1915].

²¹⁾ Collegium 1915, 261; Angew. Chem. 28, II, 478 [1915].

²²⁾ Ber. 46, 2485. [1913].

²³⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 9, 436 [1914]; 10, 147 [1915]; Collegium 1915, 279, 428; Angew. Chem. 28, II, 146, 403 [1915].

²⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. 33, 847 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 315 [1915].

²⁵⁾ Der Gerber 41, 85 [1915].

¹⁷⁾ Collegium 1915, 343, nach Le Cuir.

¹⁸⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 139 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 403 [1915].

¹⁹⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 10, 171 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 403 [1915].

²⁰⁾ Collegium 1915, 387, nach J. Am. Chem. Leath. Assoc.

²¹⁾ Der Gerber 41, 127 [1915].

²²⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 10, 252 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 480.

²³⁾ D. R. P. 281 717; Zusatz zu D. R. P. 200 519; Angew. Chem. 28, II, 87 [1915].

²⁴⁾ Collegium 1915, 313, nach Ledertechn. Rundschau.

²⁵⁾ C. Schiffkorn, Collegium 1915, 145; Angew. Chem. 28, II, 315 [1915].

²⁶⁾ R. Rieder, Ledertechn. Rundschau 6, 345 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 155 [1915].

²⁷⁾ Vgl. dessen Jahresbericht über die Tätigkeit der Freiberger Versuchsanstalt im Jahre 1915.

²⁸⁾ Die Lederindustrie 1915, Nr. 69.

²⁹⁾ Der Gerber 41, 86, 127 [1915].

10%ige Bleiacetatlösung verwendet wurde. Charakteristisch für Kastanienholzextrakt ist der niedrige Aschengehalt von 0,7—1,1, durchschnittlich 0,9% gegenüber 1,2 bis 1,8, durchschnittlich 1,5% beim Eichenholzextrakt. — Derselbe³⁶⁾ erhielt mit einem wässrigen Auszug von morschem, in Staub zerfallenem Eichenholz eine starke Procter-Hirstreaktion. Er glaubt, daß das Eichenholz Glucuronsäure enthält, welche bei der Destillation mit Salzsäure wie die Pentosane (vgl. van Gijn und van der Waerden, 1914) Furfurol liefert: $C_6H_{10}O_7 = C_6H_4O_2 + 3H_2O + CO_2$. Ferner können sich bei Gegenwart von viel Furfurol und wenig Methylfurfurol komplexe Phloroglucide bilden, welche sowohl Furfurol als Methylfurfurol enthalten und in Alkohol löslich sind. Zur Unterscheidung und quantitativen Trennung von Furfurol und Methylfurfurol empfiehlt Jedlicka die Methode von Votoček, welche auf der verschiedenen Färbung beider mit Xyldin in Gegenwart von Essigsäure beruht. — J. S. Rogers³⁷⁾ will den Gerbstoff der „Kastanieniche“ und der „weißen Eiche“ in anderen Extraktten und im Leder dadurch nachweisen, daß seine Lösung nach Abscheidung des eigentlichen Gerbstoffs durch Hautpulver oder Bleiessig im Licht der Bogenlampe eine blaue Fluoreszenz zeigt. — L. Pollak³⁸⁾ hat in der quantitativen Bestimmung des Lignins bzw. des Phloroglucinabsorptionswertes ein neues Mittel zur Unterscheidung der Gerbextrakte gefunden. Die in einigen Punkten abgeänderte Methode von Cross, Bevan und Briggs (Chem.-Ztg. 31, 725 [1907]) ergab für 100 Teile Trockensubstanz: Eichenholzextrakt 4,29—4,86, Kastanienholzextrakt 4,17—5,06, Quebrachoextrakt 0—1,32, Sulfitecelluloseextrakt 7,88, Celluloseextrakt 4,07—4,53. Die Methode kann also einstweilen zum Nachweis von Sulfitecelluloseextrakt im Quebrachoeextrakt Verwendung finden. — L. Allen³⁹⁾ extrahierte kernfaulenes Quebrachoholz (vgl. Becker, 1914) mit destilliertem Wasser unter gewöhnlichem und unter erhöhtem Druck, in beiden Fällen blieb die Reaktion nach Procter-Hirst aus. — Nach C. Schiffkorn⁴⁰⁾ verwendet man zum Sulfitieren der Quebrachoeextrakte entweder 4% Bisulfit oder 4% Bisulfit und 2% Sulfit. Wenn also — durch Überdestillieren in Jodlösung — insgesamt mehr als 2,5% SO₂ gefunden werden, so spricht dies für die zweite Methode. Der Vorgang des Sulfitierens besteht wahrscheinlich darin, daß Glucose frei gemacht wird, welche sich mit Bisulfit verbindet. Durch Wasser wird diese Verbindung hydrolytisch gespalten. Mit organischen Säuren gibt das abgespaltene Bisulfit freie schweflige Säure. Zu deren quantitativer Bestimmung destilliert man am besten mit Methylalkohol und oxydiert mit Wasserstoffsuperoxyd; die Methode von Thauau (1914) ist nicht einwandfrei. Die sulfitierten Extrakte enthalten stets Natriumsulfat, herrührend von Verunreinigungen des Sulfits und Bisulfits oder von einer Oxydation des hydrolytisch abgespaltenen Bisulfits, manchmal auch Magnesiumsulfat, zugesetzt zur Erhöhung des spezifischen Gewichtes.

E. Giusiana⁴¹⁾ empfiehlt an Stelle des bekannten Kochschen Apparates zur Extraktion von Gerbmaterialien einen einfacheren, im wesentlichen aus einem U-Rohr bestehenden Apparat, der sich auch für das Ausziehen des Leders eignet. — H. G. Bennett⁴²⁾ ist der Meinung, daß bei der heutigen internationalen Gerbstoffbestimmungsmethode immer noch zuviel Nichtgerbstoff als Gerbstoff bestimmt wird, und möchte dieselbe daher in verschiedenen Punkten abgeändert wissen. Das Hautpulver soll vor dem Chromieren genau neutralisiert werden, anstatt 6,5 g werden nur 5 g desselben

benutzt. Zum Chromieren dient das Salz Cr₂(OH)₄Cl₂ anstatt des Cr₂(OH)₃Cl₃. Die Entgerbung findet in verdünnter Lösung statt, zu 100 ccm der seither verwendeten Lösung kommen noch 100 ccm Wasser. Die Methode ergibt weniger Gerbstoff und zwar bei Sumach 1,5, Myrobalanen 1,7, Myrobalanenextrakt 4,0, Kastanienholz 3,1, Eichenholz 3,2, Quebrachoextrakt sulfitiert 12,3, Quebrachoextrakt gebleicht 8,0, Würfelmambir 9,4, Blockmambir 7,2%. Zur Analyse der Gerbbrühen werden noch besondere Vorschläge gemacht. — Nach J. Jedlicka⁴³⁾ besteht das „Unlösliche“ des Eichenholzextraktes zu 80% aus Gerbstoff. Er wendet sich ferner gegen die von Päßler gebrauchten Ausdrücke: „trauen zu zuckerartige“ und „rohrzuckerartige“ Stoffe. Das Eichenholz enthält nicht nur Hexosen, sondern auch eine Pentose, die Xylose. Die „rohrzuckerartigen Stoffe“ sind nur selten Disaccharide, dagegen zumeist hydrolysierte Polysaccharide. Es wäre daher besser, von „zuckerartigen Stoffen vor und nach der Hydrolyse“ zu sprechen. — R. Lauffmann⁴⁴⁾ hat das von Levi und Orthmann (1913) vorgeschlagene Verfahren der Gerbstoffbestimmung mit „Reagens Nr. 33“ mit folgendem Resultat nachgeprüft. Es stellt keine Verbesserung des Hautpulververfahrens dar, kann sich aber ähnlich der Methode Löwenthal zur Fabrikkontrolle eignen, wenn es sich immer um dieselben Gerbstoffe handelt. — R. Kober⁴⁵⁾ hat seine interessanten Versuche über den biologischen Nachweis und die Bewertung von Gerbstoffen (1914) fortgesetzt. Die Chebulinsäure (Eutanin) wirkt schwächer als alle anderen Gerbstoffe. Galläpfelanthin sollte nach Moeller's Auffassung gar nicht oder nur schwach wirken, wirkt aber erheblich stark. Der Mangroverbstoff ist an Stärke der Wirkung allen anderen Gerbstoffen überlegen. Auch Trillo, Myrobalanen, Valonea, Dividivi zeigen, in Übereinstimmung mit der Praxis, eine starke Wirkung. Die Prüfung erfordert nur sehr wenig Substanz. — R. Lauffmann⁴⁶⁾ hat eine Methode zum Nachweis von Milchsäure in Gerbbrühen ausgearbeitet. Die Lösung wird — bei Gegenwart von Mineralsäuren nach vorheriger Neutralisation durch Soda- mit Bleisuperoxyd gekocht, dann — wenn nötig nach schwachem Ansäuern durch Schwefelsäure — destilliert und das Destillat entweder mit Diäthylamin und Nitroprussidnatrium oder mittels der Jodoformprobe auf Acetaldehyd geprüft.

G. Grasser⁴⁷⁾ macht eingehende Mitteilungen über die rationelle Gewinnung der Gerbbrühen und über die technische Gestaltung der Extraktionsanlagen. Vollkommen ausgezehrte Brühen eignen sich nicht zur ersten Extraktion, außer ihrem hohen Gehalt an Nichtgerbstoffen kann auch ein Kalkgehalt schädlich wirken. Die Anwendung von Druck ist zu verwerfen, sie bringt nur Gerbstoffverluste. Auch die Wärme muß vorsichtig angewendet werden; immerhin ist sie das einzige Mittel zur Beschleunigung der Extraktion. Die Bewegung der Brühen, z. B. durch Pumpen, bringt eine nachteilige Autoxydation, welche bis zur Bildung unlöslicher Gerbstoffe gehen kann. Deshalb sind geschlossene Extraktionsbatterien am besten. Zur Filtration trüber Brühen darf man niemals ausgelaugte Lohe verwenden, sie nimmt Gerbstoff auf, und die Brühe wird wässriger. — Eine sehr mühe- und verdienstvolle Arbeit: Über das Adsorptionsvermögen der Hautblöße gegenüber einigen vegetabilischen Gerbstoffen hat E. Kudlaček⁴⁸⁾ geliefert. Es wurde eine sehr große Anzahl von Gerbversuchen mit Hautstücken und sterilisierten Brühen ausgeführt; als Gerbmaterialien wurden verwendet: Myrobalanen, Mangrovenrinde, Fichtenrinde, Eichenrinde. Die Brühen wurden vor und nach dem Versuch analysiert, von dem erhaltenen Leder wurden bestimmt: das spezifische Gewicht, die Zerreißfestigkeit, die

³⁶⁾ Der Gerber 41, 233 [1915].

³⁷⁾ J. Am. Chem. Leath. Assoc. 9, 325 [1915]; Collegium 1915, 311; Angew. Chem. 28, II, 155 [1914].

³⁸⁾ Collegium 1915, 435.

³⁹⁾ Collegium 1915, 37, 130; Angew. Chem. 28, II, 156 [1915].

⁴⁰⁾ Collegium 1915, 101; Angew. Chem. 28, II, 315 [1915].

⁴¹⁾ Collegium 1915, 464, nach Le Cuir.

⁴²⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 10, 87 [1915]; Collegium 1915, 349; Angew. Chem. 28, II, 314 [1915].

⁴³⁾ Der Gerber 41, 264 [1915].

⁴⁴⁾ Collegium 1915, 457.

⁴⁵⁾ Collegium 1915, 321; Angew. Chem. 28, II, 155 [1915].

⁴⁶⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 105 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 315 [1915].

⁴⁷⁾ Der Gerber 41, 101 [1915].

⁴⁸⁾ Collegium 1915, 1; Angew. Chem. 28, II, 313 [1915].

freie und gebundene Hautsubstanz, der Auswaschverlust, die Durchgerbungszahl, die Rendementszahl. Von den erhaltenen Resultaten mögen hier nur die folgenden angeführt sein. Der Nichtgerbstoff ist spezifisch leichter als der Gerbstoff. Die Geschwindigkeit der Adsorption sinkt gemäß der Reihe: Eiche, Myrobalane, Mangrove, Fichte. Der Verlust an Hautsubstanz ist bei Myrobalane und Fichte größer als bei Mangrove und Eiche. Die Zerreißfestigkeit wird durch die Konzentration der Ausgerberbrühe nur wenig beeinflußt, mehr durch die Art des Gerbstoffs und den dem Leder noch innewohnenden „Rohhautcharakter“. Beim Eichen- und Fichtenleder ist der Auslaugverlust geringer, und daher die Hitzebeständigkeit größer als beim Mangrove- und Myrobalanenleder. — Die *Lohgerbung der Kippe* hat F. K. Kopecky⁴⁹) ausführlich beschrieben. — Eine *Beschwerung des Leders mit Gerbstoff* hat, wie J. V.⁵⁰) ausführt, auch schon bei den alten Gerbmethoden stattgefunden, nur wurde der überschüssige Gerbstoff hier infolge der langen Gerbedauer unlöslich. Es wird ferner das Vorurteil des Konsumenten erwähnt, daß das hellere Leder das bessere sei, und es werden im Anschluß hieran die verschiedenen *Aufhellungsmethoden* besprochen. — In einigen, der Elektroosmose A.-G. (Graf Schwerin-Gesellschaft) patentierten Verfahren⁵¹), wird erneut der elektrische Strom als Hilfsmittel für die Gerbung herangezogen.

Der Verbrauch an *Zellstoffauszügen* — die Bezeichnung ist ganz treffend — und an künstlichen *Neradolgerbstoffen* stieg in der Berichtszeit. Was die ersteren betrifft, so bleibt W. Moeller⁵²) dabei, daß sie niemals an die Stelle der pflanzlichen Gerbextrakte treten können, weil sie ein geringes Rendement geben, und weil beim Mischen mit richtigen Extrakten Gerbstoffverluste eintreten. — Dagegen fand W. H. Dickerthorn⁵³), daß in einem derartigen Gemisch der Gerbstoffgehalt steigt, wenn man es vor der Analyse mit etwas Essigsäure versetzt. — Ferner wurde aus Amerika berichtet⁵⁴), daß die Faßgerbung mit Mischungen von *Gambir* und *Zellstoffauszug* gute Resultate liefere, auch hinsichtlich Farbe und Gewicht. In Hemlockgerbereien soll sogar eine Faßgerbung mit unvermischtem Zellstoffauszug üblich sein. — A. Groth⁵⁵) entfernt aus der *Zellstoffflaue* zunächst die schweflige Säure und hierauf durch Behandeln mit Cyanverbindungen unter Druck organisch gebundenen Schwefel, Gummiarten und Kohlenhydrate. — M. Höni⁵⁶) reinigt die Zellstoffflaue dadurch, daß er ihr genau soviel von einer Säure mit unlöslichem Kalksalz (Schwefelsäure, Oxalsäure) zusetzt, daß der an Ligninsulfosäure und flüchtige Säuren gebundene Kalk ausgefällt, und die Säuren in Freiheit gesetzt werden.

E. Glücksman⁵⁷) beschreibt, wie *Neradol II* mit Vorteil als Gerb- und Bleichmittel zu verwenden ist. Wichtig ist eine gute Entkalkung der Häute, weil sonst die Säure des Gerbstoffs neutralisiert wird und ihre Gerbwirkung einbüßt. Kombinationsgerbungen mit *Neradol II* und pflanzlichen Gerbstoffen bringen den Vorteil, daß das betreffende Leder mehr Fett aufnimmt. — Die *Badiische Anilin- und Sodafabrik* hat auf die Herstellung und Verwendung künstlicher Gerbstoffe weitere Patente erhalten. In einem „Verfahren zum Gerben tierischer Häute“⁵⁸) dienen als Gerbmittel „wasserlösliche, aromatische, hydroxylhaltige Verbindungen nichtkrystallinischen Charakters, in denen im Molekül zwei oder mehr aromatische Kerne, welche pro Kern höchstens eine Hydroxylgruppe enthalten, durch eine oder mehrere Atomgrup-

pen oder mehrwertige Atome miteinander verbunden sind, und die außer Hydroxyl eine oder mehrere andere salzbildende saure Gruppen enthalten und Leim- oder Gelatinelösung zu fällen vermögen.“ — Ein weiteres Verfahren⁵⁹) betrifft die Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Oxyverbindungen oder deren Derivate bzw. die Salze dieser Körper mit schwefligsauren Salzen und Formaldehyd unter Druck bei Temperaturen über 100°, zweckmäßig unter Innehaltung einer alkalischen Reaktion, behandelt. — D. R. P. 284 119⁶⁰) schützt die Überführung schwerlöslicher Gerbextrakte in leichtlösliche Präparate durch Behandlung mit den gemäß früheren Patenten erhältlichen künstlichen Gerbstoffen. — Im D. R. P. 288 129⁶¹) werden zum Gerben der Häute an Stelle der nach D. R. P. 262 558 (1913) und 280 233 (1914) erhältlichen Kondensationsprodukte die Lösungen der Komponenten benutzt. Verschiedene weitere Verfahren sind zum Patent angemeldet. — Die *Geellschaft für chemische Industrie in Bielefeld*⁶²) führt Phenol oder dessen Homologe durch Behandlung mit *Acetaldehyd* in *Dioxydiaryläthane* und die letzteren durch Behandlung mit *Formaldehyd* und neutralen Sulfiten in wasserlösliche, gerbstoffartige Verbindungen über.

IV. Mineralgerbung.

Als Ersatz für Chromalaun empfiehlt eine Hamburger Fabrik *Chromformiat*. Der Zentralverein der Deutschen Lederindustrie befürwortete die Aufnahme des Artikels in den Spezialtarif⁶³).

Schon längere Zeit bekannt ist das *Chromalin*, erhalten durch Reduktion von Kaliumbichromat mittels Glycerin. R. Kober⁶⁴) prüfte es mit Hilfe seiner biologischen Methode auf seine Gerbwirkung und fand dieselbe noch etwas höher als diejenige des Neradols.

F. K. Kopecky⁶⁵) beschrieb eingehend die *Chromalingerbung der Kippe* (Boxkipsfabrikation). — Das für *Treibriemen* bestimmte *Chromleder*⁶⁶) soll satt gegerbt sein, um ein Maximum von Hitzebeständigkeit aufzuweisen, andererseits soll es aber nicht übergerbt sein, weil sonst die Zug- und Reißfestigkeit leiden. (Wieviel Prozent Chromoxyd soll es denn enthalten? D. Ref.) — Nach P. Kauschke⁶⁷) ist auch bei Herstellung der *Tornisterkalfalle* die *Einbadchromgerbung* der Alaungerbung vorzuziehen. Die alaungaren Felle trocknen bei öfterem Durchnässen schwer aus und werden teilweise entgerbt. — D. N.⁶⁸) empfiehlt die *Einbadchromgerbung* auch zur Herstellung der *Näh- und Bindriemen*, welche früher nur fettig gemacht wurden. — Auch für *Pneumatische Leder* eignet sich die Chromgerbung; das fertige Leder wird mit einer Lösung von Kautschuk und Fischleim (?) in einem Gemisch von Benzin, Benzol und Naphtha imprägniert⁶⁹).

Eine Gerbmethode für *Watherproofleder*⁷⁰) stellt sich als eine Kombination des Zwei- und Einbadverfahrens dar. Die Häute werden zuerst mit Schwefelsäure und Kochsalz gepickelt, dann im Faß mit Natriumbichromat und Schwefelsäure behandelt, mit Natriumbisulfit reduziert und dann im Haspelgeschirr mit einer Brühe aus Natriumbichromat, Schwefelsäure, Natriumbisulfit und Kochsalz nachgegerbt. (Ob sich dieses umständliche Verfahren nicht vereinfachen ließe? D. Ref.) — Schließlich erweist sich ein neues amerikanisches Verfahren zur *Herstellung von Sohle-, Vache- und Riemensohle*.

⁴⁹) D. R. P. 282 850; *Angew. Chem.* 28, II, 212 [1915].

⁵⁰) *Ledertechn. Rundschau* 6, 329 [1914].

⁵¹) D. R. P. 283 285, 286 678; *Angew. Chem.* 28, II, 252, 479 [1915].

⁵²) *Der Gerber* 41, 358 [1915].

⁵³) *J. Am. Leath. Chem. Assoc.* 9, 489 [1914]; *Angew. Chem.* 28, II, 156 [1915].

⁵⁴) *Der Gerber* 41, 326 [1915].

⁵⁵) D. R. P. 280 330; *Angew. Chem.* 28, II, 30 [1915].

⁵⁶) D. R. P. 281 453; *Angew. Chem.* 28, II, 87 [1915].

⁵⁷) *Der Gerber* 41, 197 [1915].

⁵⁸) D. R. P. 281 484; *Angew. Chem.* 28, II, 87 [1915].

⁵⁹) *Collegium* 1915, 322.

⁶⁰) *Der Gerber* 41, 183 [1915].

⁶¹) *Ledertechn. Rundschau* 7, 150, [1915]; *Collegium* 1915, 427.

⁶²) *Der Gerber* 41, 231 [1915].

⁶³) *Ledertechn. Rundschau* 7, 129 [1915]; *Angew. Chem.* 28, II, 403 [1915].

⁶⁴) *Ledertechn. Rundschau* 7, 169 [1915]; *Angew. Chem.* 28, II, 479 [1915].

⁶⁵) *Der Gerber* 41, 149 [1915].

Leider⁷¹) als eine Kombination von Alaun- und Zweibadchromgerbung; die Reduktion des Natriumbichromats erfolgt durch Glucose.

Ein Schnellverfahren zur Chrombestimmung im Chromleder hat R. V. Tarshis⁷²) angegeben. Das Leder wird mit Salpeter im Nickeltiegel geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung mit einer Brechweinsteinklösung von bekanntem Wirkungswert versetzt und mit Jod titriert.

V. Sämis ch g e r b u n g u s w.

O. Röh⁷³) ersetzt bei Herstellung des Glacéleders das Eigelb durch sulfonierte Öle, aus denen die Seifen entfernt und deren sulfonierte Anteil durch Verdünnung mit unverändertem Öl tunlichst herabgesetzt wurden. Gegebenenfalls werden noch flüchtige öllösliche Stoffe, wie Toluol, Essigester u. dgl. zugefügt, deren Wirkung in einer feinen Verteilung des Fettes besteht. Das sulfonierte Öl und den Alaun läßt man nacheinander auf die Blößen einwirken. Dadurch, wie auch schon durch die Abwesenheit von Seifen, wird eine Gerinnung des Gerbemittels infolge Bildung von Tonerdeseife vermieden. Außerdem eignen sich die seifenfreien, sulfonierte Öle auch zum Fetten anderer Lederarten.

VI. Theorie der Lederbildung.

E. O. Sommerhoff, der sich schon vielfach mit den Vorgängen bei der Lederbildung beschäftigt (1913, 1914) und dabei seine Ansichten auch schon des öfteren geändert hat, ist jetzt bei der „D e h y d r a t a t i o n s - h y p o t h e s e“⁷⁴) angekommen. Er nimmt an, daß bei der Gerbung das chemisch gebundene Hydratwasser des Hautalbumins die Hauptrolle spielt, indem es unter dem Einfluß des Gerbstoffs in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werde, welche beide mit dem Gerbstoff reagieren. Bei der Lohgerbung werden die eigentlichen Gerbsäuren oxydiert, die Phlobaphene reduziert, bei der Sämis ch g e r b u n g werden die ungesättigten Fettsäuren teilweise oxydiert und teilweise reduziert. Daß diese Hypothese, besonders in ihrer Anwendung auf die Sämis ch g e r b u n g, durchaus unhaltbar ist, hat W. F a h r i o n⁷⁵) gezeigt.

Im Gegensatz zu Sommerhoff lehnt W. Moeller⁷⁶) in seiner „Peptisationstheorie“ jeden chemischen Vorgang bei der Gerbung glatt ab. Diese Theorie lautet, ganz kurz zusammengefaßt, folgendermaßen: Eine echte Lösung wirkt überhaupt nicht gerbend. Jeder Gerbstoff muß einen dem Tannin entsprechenden Peptisator und eine dem Phlobophen entsprechende peptisierte Substanz enthalten. Die Gerbung beruht auf einer „Peptisation“. Der Gerbstoff, die Haut, adsorbiert den Peptisator, wodurch die peptisierte Substanz unlöslich wird und sich in mikrokristalliner Form auf der Oberfläche der Hautfaser niederschlägt. Gegen diese Theorie wandte W. F a h r i o n⁷⁷) hauptsächlich ein, daß sie die Wasserbeständigkeit des Leders nicht zu erklären vermag, und daß sie zu sehr auf die Lohgerbung zugeschnitten, dagegen z. B. für die Chromgerbung vollkommen überflüssig ist. Gerade die Lohgerbung ist aber in der Hauptsache keine echte Gerbung, da die Phlobaphene nicht imstande sind, die Hautfaser völlig wasserunlöslich zu machen. Im übrigen waren die umfangreichen Erörterungen Moellers zur Begründung seiner neuen Theorie Ende 1915 noch nicht abgeschlossen.

Auch R. Kober⁷⁸) hat aus seinen Versuchen über das Verhalten der Gerbstoffe gegen die Blutkörperchen interessante Schlüsse auf das Wesen der Gerbung gezogen. Das Verhalten des Tannins steht mit der Moeller'schen Theorie

⁷¹) Ledertechn. Rundschau 7, 154 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 478 [1915].

⁷²) J. Am. Leath. Chem. Assoc. 9, 258 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 30 [1915].

⁷³) D. R. P. 286 437; Angew. Chem. 28, II, 479 [1915].

⁷⁴) Collegium 1915, 26; Angew. Chem. 28, II, 252 [1915].

⁷⁵) Collegium 1915, 332.

⁷⁶) Collegium 1915, 49, 193; Angew. Chem. 28, II, 252 [1915].

⁷⁷) Collegium 1915, 333, 409.

⁷⁸) Collegium 1915, 330.

nie nicht im Einklang. Die Gerbewirkung kann nicht auf die langsame Bildung von Zersetzungprodukten zurückgeführt werden, auch nur gezwungen auf die Beimischung präformierter unlöslicher Stoffe. Es muß sich um eine Reaktion physikalisch-chemischer Natur an der Oberfläche der Blutkörperchen handeln; dieser Oberfläche entspricht bei gewöhnlichen Gerbversuchen die Oberfläche der Blößenfasern. Der Gerbstoff wird an der Oberfläche der roten Blutkörperchen erst adsorbiert und dann chemisch gebunden. In dem frisch hergestellten Gemisch von Blutkörperchen, isotonischer Zwischenflüssigkeit und Gerbstoff handelt es sich um elektrolytische Dissoziation, und an der Oberfläche der Blutkörperchen entstehen Molekularaggregate (M o l a t e), wobei die Eigenschaften der Grenzschicht sich denjenigen in heterogenen Systemen nähern. Diese Molatbildung bringt es mit sich, daß manche Teile derselben wie innere Moleküle, andere wie Moleküle an einer Oberfläche mit ungesättigten Valenzen reagieren. Derartige Vorgänge bilden im wesentlichen die kolloidchemische Seite der Eiweißreaktionen.

R. L a u f f m a n n⁷⁹) spricht sich am Schlusse eines Aufsatzes: „Die neueren Gerbtheorien,“ über die Vorgänge bei der Lederbildung etwa folgendermaßen aus. Die Vereinigung des Gerbstoffs mit der Haut ist ein reiner Adsorptionsvorgang. Chemische Prozesse kommen bei der Gerbung nur insofern in Betracht, als durch dieselben niedrig molekulare Bestandteile des Gerbemittels in hochmolekulare übergeführt werden; nur die letzteren wirken gerbend. Bei den chemischen Vorgängen wirkt die Haut katalytisch mit. Irgendwelche Beweise für diese Behauptungen werden nicht beigebracht.

Ref. hat den Versuch gemacht, die Entwicklung der verschiedenen Gerbtheorien bis Ende 1914 möglichst übersichtlich und möglichst unparteiisch darzustellen⁸⁰).

(Schluß folgt.)

Abhandlungen auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes (2. Halbjahr 1915).

Zusammengestellt von HANS TH. BUCHERER.

(Eingeg. 17.6. 1916.)

Wildhagen: Die Voraussetzungen der Patenterteilung.

Vf. weist in seinem im Mai 1915 gehaltenen Vortrage darauf hin, daß eine befriedigende Lösung der Frage nach den Voraussetzungen der Patenterteilung noch nicht erreicht ist trotz der vielen auf sie verwandten Mühe. Nach seinem Dafürhalten ist es für das geltende Recht bezeichnend, daß es keine Voraussetzung der Patenterteilung ist, daß derjenige, dem ein Patent erteilt werden soll, eine Erfindung gemacht hat. Andererseits knüpft es an die Tatsache, daß eine Erfindung gemacht wurde, für den Erfinder zwar nicht die Rechtsfolge des Patentschutzes, wohl aber andere weitere und wertvolle Rechtsfolgen. — Auf diese Weise wenigstens sorgt unser Recht für den Schutz der Interessen des Erfinders. Alle die vom geltenden Recht an die Tatsache der Erfindung geknüpften Rechtsfolgen bezeichnet Verfasser als urheberrechtliche Wirkungen der Erfindung. Der Patentsucher muß, und das ist die erste wirkliche Voraussetzung der Patenterteilung, A n m e l d e r oder Rechtsnachfolger eines Anmelders sein. Diese Voraussetzung ist so bedeutsam, daß es wichtig erscheint, genau zu untersuchen, welchen Inhalt die Anmeldung haben muß, damit sie zur Patenterteilung führen kann. Nicht jeder Gedanke, mag er an und für sich noch so hoch zu bewerten sein, ist des Patentschutzes fähig; sondern der Gedanke muß auf dem Gebiete der Technik liegen, und dabei wird gefordert ein Gedanke, der dem technischen Können angehört. Das technische Können aber besteht nach Verfassers Ansicht in dem Erzeugen und Schaffen von Gegenständen, sofern diese nicht lediglich mit Hilfe der menschlichen Gliedmaßen und einfachster Werkzeuge zu beschaffen sind. Für die Ge-

⁷⁹) Kolloid-Ztschr. 17, 37 [1915].

⁸⁰) W. F a h r i o n, Neuere Gerbemethoden und Gerbetheorien. Heft 28 der „Sammlung Vieweg“. Vgl. Angew. Chem. 29, III, 210 [1916].

soll $\frac{1}{4}$ g krystallisiertes Chlorcalcium enthalten. Als besonderer Vorzug werden vollkommene Haltbarkeit und wenig hervortretender Geschmack angegeben; Chlorcalcium schmeckt bekanntlich sehr schlecht.

Chlorcalcium brauselz, Glycalcium effervescent Ritsert (Dr. E. Ritsert in Frankfurt a. M.), enthält ebenfalls Chlorcalcium in einer Brausemischung.

Ungeziefermittel.

In direktem Zusammenhange mit den Bedürfnissen des Krieges steht die Produktion einer ungeheuren Menge von Ungeziefermitteln. Es ist ganz unmöglich, alle Spezialpräparate, die geschaffen worden sind, hier aufzuzählen. Im allgemeinen scheinen die Erfahrungen, die man im Felde gesammelt hat, dahin zu gehen, daß die thermischen Methoden (Hitze, Dampf) bei der Bekämpfung der Läuseplage wirksamer sind, als die chemischen Mittel. Immerhin kommt auch den letzteren eine hohe Bedeutung zu, schon deswegen weil sie für die direkte Anwendung am menschlichen Körper allein in Frage kommen. Die chemischen Stoffe, welche sich als wirksam erwiesen haben und demgemäß den verschiedenen Spezialpräparaten zugrunde liegen, sind recht zahlreich. Noch zahlreicher sind freilich die mehr oder minder geschmackvollen Namen, welche die Fabrikanten zur Bezeichnung ihrer Produkte erfunden haben. Hier eine kleine Auswahl: Mene-laus, Niko-laus, Lausifutsch, Lausofan, Parasitin, Plagin, Petrograd, Juca-Juca usw.

Als wirksame Mittel haben sich erwiesen: Kresol, p-Dichlorbenzol, Cyclohexanon, Naphthalin, Anisol, Fenchel- und Anisol, Kienöl u. a. m. Zum Teil sind diese Stoffe als Ungeziefermittel längst bekannt, zum Teil ist ihre Wirksamkeit aber erst während des Krieges entdeckt worden.

Das Anisol, dessen Wirkung der Pharmakologe Fränkel entdeckt hat, scheint im ganzen doch nicht das zu halten, was man sich im Anfang davon versprach. Nach Dieterich ist seine Wirkung auf die Haut nicht ganz harmlos, zudem ist sein Geruch unerträglich, weniger in konzentriertem Zustande, als in seinen Verdünnungen. Immerhin sind zahlreiche anisolhaltige Ungeziefermittel in Verkehr gekommen, z. B. Queissers Anisol-Läusehilfe, Trikanol, Ungezieferschutzpuder von Merz & Co.; Radikal-Läusetod „Feldgrau“; Alineu-Salbe usw.

Cyclohexanon ist der wirksame Bestandteil des Lausofans, eines Ungeziefermittels der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Es gelangt als Lausofan-Lösung und Lausofan-Puder in den Verkehr.

p-Dichlorbenzol wird unter dem Namen Globol von Fritz Schulz jun. A. G. in Leipzig als wirksames Mittel zur Bekämpfung der Läuseplage empfohlen. Das p-Dichlorbenzol ist ferner der wirksame Bestandteil der Alineu-Salbe.

Kresol bzw. Kresolgemische sind als wirksame Ungeziefermittel lange bekannt. Die meisten Läusemittel des Handels dürften Kresol enthalten (Anikresol; Blattan Cresol-Puder; „JKA“ Trikresolpuder; Leukasol; Niko-Laus-Puder usw.). Ferner ist auch Naphthalin vielfach in Gebrauch. Unangenehmes Aufsehen erregt hat das Plagin, bei dessen Anwendung gegen Ungeziefer schwere Ätzungen der Haut und Geschwürbildung beobachtet worden sind, so daß Ankündigung und Vertrieb des Mittels von den Militärbehörden verboten wurde. Nach mehrfach vorgenommenen Analysen bestand das Plagin im wesentlichen aus kieselfluorwasserstoffsauren Salzen.

Schließlich sei noch der Bestrebungen gedacht,

australische Spezialitäten

durch einheimische Ersatzprodukte zu verdrängen. Die pharmazeutische Industrie sowohl wie die Apotheker bemühen sich an Stelle der ohnehin jetzt nicht erhältlichen französischen und englischen Spezialitäten deutsche Produkte einzuführen. So ist das Enesol der Firma Clin in Paris von Dr. Hans Schmidt im Laboratorium von Heyden analysiert worden, wobei festgestellt wurde, daß es völlig falsch deklariert wurde. In Wirklichkeit ist dieses bei Nervenlues viel angewendete Präparat eine alkalische Lösung von Mercurisalicylsäure und Methylarsinsäure. Als Ersatz des Enesols kommen nunmehr unter den Bezeichnungen

Hyrgarsol oder Modenol deutsche Produkte in den Handel. Noch ehe der Weltkrieg zu Ende ist, dürfte es für jede gangbare Spezialität des feindlichen Auslandes ein vollwertiges deutsches Ersatzprodukt geben. Bei unseren Gegnern dürfte es freilich an gleichen Bestrebungen nicht fehlen; nur dürfte auf der anderen Seite die Fähigkeit zur Schaffung vollwertiger Ersatzpräparate nicht in dem Maße vorhanden sein.

[A. 75.]

Die Gerbereichemie 1915.

Von Dr. W. FAHRION.

(Sohns von S. 273.)

VII. Zurichtung.

Es ist ein von den Gerbern oft beklagtes Vorurteil der Lederverbraucher, daß sie das hellere Leder immer für das bessere halten. Dadurch wird der Gerber sehr häufig genötigt, sein Leder nach der Gerbung noch aufzuhellen. In dieser Hinsicht interessant ein Aufsatz: Die neuere Verfahren zur Aufhellung der Farbe des Leders⁸¹⁾. Eine Dunkelfärbung kann auch durch starke Fettung eintreten. Mit dieser Frage befaßt sich ein Aufsatz: Wie erhält man eine helle Farbe auf stark gefetteten Leder? Wenn der verwendete Gerbstoff hell war, und das Leder gut durchgegerbt ist, so kann es mit 35% Fett noch hell, anderenfalls mit 25% schon dunkel sein. Ferner sind notwendig eine völlige Entkalkung, die Abwesenheit freier Säure und eine gute Leitung des Trockenprozesses. Auch die Art des Fettes ist von Einfluß. Tran allein gibt ein dunkles, mit Wasser gut emulgiertes Tran ein helles Leder. Der Wassergehalt des zu fettenden Leders und die Temperatur beim Fetten dürfen nicht zu hoch und nicht zu niedrig sein. Das gefettete Leder muß völlig getrocknet, aber vor dem Ausstoßen wieder angefeuchtet, ein etwaiger Fettüberschuß auf der Narbenseite sorgfältig entfernt werden. Eine Nachbleichung des gefetteten Leders ist möglich; behandelt man es z. B. zuerst mit 3%iger Natronlauge und hierauf mit 5%iger Salzsäure, so wird es zuerst sehr dunkel, aber nachher wieder hell.

Infolge der Fettknappheit wurde naturgemäß das Fett des Oberleders ein immer schwierigeres Kapitel der Gerberei. Auf einen Aufsatz: Allgemeine Grundsätze für das Schmieren des Leders⁸³⁾ sei verwiesen. Ein weiterer Aufsatz: Winken für die sachgemäße Einfettung des Leders⁸⁴⁾ behandelt das Nachfetten alter, verlegener Leder, wobei ein vorheriges Anfeuchten unerlässlich ist. Vom Kriegsausschuß für pflanzliche und tierische Öle und Fette wurde ein Neutralfettverbot, wie es für die Seifenindustrie ausgesprochen wurde, auch für die Lederindustrie erwogen. W. Fahrion⁸⁵⁾ erörterte die Gründe, welche gegen ein solches Verbot sprechen. Eine Folge der Fettknappheit war es natürlich auch, daß die Mineralöle mehr als seither zum Fetten der Leder herangezogen wurden. D. N.⁸⁶⁾ weist darauf hin, daß bei gleichzeitiger Verwendung von Stearin ein Ausschlagen des letzteren verhindert wird, und empfiehlt auch konsistente Mineralfette zum Schmieren des Leders. — Derselbe⁸⁷⁾ bespricht die Zurichtung des braunen und schwarzen Wachskalbleders. — U. J. Thaua⁸⁸⁾ untersuchte die Einwirkung verschiedener Arten von Creame auf das Leder. Es handelt sich um Lösungen von Wachs, Paraffin, Ozokerit, Lanolin u. dgl. in Mineralöl, Terpentinöl, Benzin,

⁸¹⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 187 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 480 [1915].

⁸²⁾ Collegium 1915, 345, nach Le Cuir.

⁸³⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 201 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 480 [1915].

⁸⁴⁾ Collegium 1915, 387, nach Ledertechn. Rundschau.

⁸⁵⁾ Chem. Revue 22, 77 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 626 [1915].

⁸⁶⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 90 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 316 [1915].

⁸⁷⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 153 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 480 [1915].

⁸⁸⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 181. nach Le Cuir; Angew. Chem. 28, II, 486 [1915].

Tetrachlorkohlenstoff usw., oder, wenn das Wachs teilweise verseift ist, auch in Wasser. Thau untersuchte das Verhalten des Leders bei längerem Liegen in den oben genannten Lösungsmitteln und fand, daß Wasser und Amylacetat unschädlich sind, die übrigen Lösungsmittel aber und besonders das Terpentinöl das Leder nachteilig beeinflussen. Mit Recht weist Allen⁸⁹⁾ auf das Verkehrte dieser Versuchsanordnung hin, da doch in Wirklichkeit die Lösungsmittel rasch verdunsten, und nur die festen Körper zurückbleiben.

Auf einen ausführlichen Aufsatz: Hinweise für die praktische Lederfärberei von F. Kohl⁹⁰⁾ kann nur verwiesen werden, ebenso auf einen solchen über das Färben der Pelze⁹¹⁾. Weiler und Heublein⁹²⁾ erhielten ein Patent auf ein Verfahren zum Färben von Leder. Geeignete Farbstoffe werden in Penta- oder Hexachloräthan, gegebenenfalls in Verbindung mit Spiritus, gelöst. Diese Lösungsmittel sollen vor Benzin den Vorzug haben, daß das Leder weich bleibt und ganz gleichmäßig durchgefärbt wird.

Cornelius Hey⁹³⁾ trocknet das Lackleder unter gleichzeitiger Einwirkung von Licht und von Ammoniakdämpfen (vgl. Doerr und Reinhart, 1913). — O. Böhm an⁹⁴⁾ will das Springen und Brechen des Lackes dadurch verhüten, daß er seiner Lackleder glanzpassante Zinnoxyd oder Natriumbenzoat und Natriumperborat zusetzt. — Th. Callan⁹⁵⁾ belehrt über die Zusammensetzung der Kollodiumlacke für Leder.

VIII. Leder.

Für die Heeresausrüstung werden ungeheure Mengen Leder verbraucht. Es ist begreiflich, daß aus Anlaß des Krieges über die Vor- und Nachteile des lohgaren und des Chromleders erneut diskutiert wurde. Dem Chromleder werden folgende Fehler nachgesagt: Es ist nicht so porös wie das lohgare Leder, infolge dessen behindert es als Schuhoberleder die Ausdünstung des Fußes und ist im Sommer zu heiß und im Winter zu kalt. Auf steinigen Wegen stößt sich der Narben leicht ab, und wenn es durch Regen oder Schnee naß geworden ist, so trocknet es nur langsam und wird leicht hart und brüchig. Es hat allgemein weniger „Stand“ als das lohgare Leder und ist daher mehr der Deformation, dem „Verziehen“ unterworfen. Chromsohlen lassen sich nicht nageln und gleiten auf feuchtem Boden.

Aber „ein Neutraler“⁹⁶⁾ meint, alle diese Nachteile werden im Lauf der Zeit behoben werden, und das Chromleder sei das Militärleider der Zukunft. Den Nachteilen stehen auch Vorteile gegenüber. Seine Zugkraft sei doppelt so groß wie diejenige des lohgaren Leders, sein spezifisches Gewicht geringer, seine Widerstandsfähigkeit gegen Hitze, Kälte, Nässe, Insektenfraß größer, seine Herstellung rascher und billiger. — Auch A. Seymour-Jones⁹⁷⁾ nimmt sich des Chromleders an und betont besonders, daß ein richtig gegerbtes Chromleider die genannten Mängel nicht zeige.

Daß das Chromleider gegen die Kälte widerstandsfähiger ist als lohgares Leder, wird auch von anderer Seite bestätigt⁹⁸⁾. Überhaupt wirkt die Kälte beim Lagern nur dann nachteilig, wenn das Leder zuviel Wasser oder zuviel Fett enthält. Im ersten Fall bilden sich Eiskristalle, welche das Fasergewebe sprengen, im zweiten entstehen fettige Ausschwitzungen. Beim Lackleder springt der Lack, bei Chromlackleder weniger als beim lohgaren.

Zur Instandhaltung von Ledertreibriemen empfiehlt ein Ungeannter⁹⁹⁾ Abbürsten oder Abkratzen mit stumpfem Messer, Reinigen mit Seifen- oder

Sodalösung, Einfetten mit reinem, geschmolzenem Talg oder mit einem Gemisch von $\frac{2}{3}$ Talg und $\frac{1}{3}$ Degas.

Neuerdings findet man öfters Leder mit abgebufftem Narben¹⁰⁰⁾. Nur die oberste dünne Schicht der Oberhaut wird durch Blanchieren oder Abschleifen mit Sandpapier beseitigt. Die Oberfläche erscheint trotzdem weich und samartig, weil nicht, wie beim Spalt, das Fasergewebe durchschnitten ist, und die Faserbündel direkt sichtbar sind. Das Verfahren ist besonders zu empfehlen, wenn der Narben stellenweise beschädigt ist, die Haltbarkeit des Leders wird nicht beeinträchtigt, und der Narben kann nicht mehr brechen.

Wie man die Qualität eines Leders ohne chemische Analyse beurteilen kann, legt ein Ungeannter¹⁰¹⁾ dar. Eine helle Farbe ist infolge der modernen Bleichverfahren heute kein Beweis mehr für die Güte des Leders. Wichtiger ist die Farbe des Querschnitts, sie muß vor allen Dingen gleichmäßig, dann dunkel und glänzend sein. Ungegerbte Partien im Innern lassen sich durch die Essigsäureprobe nachweisen. Die Struktur des Schnittes soll kurzfasrig sein. Wichtig ist der Griff, d. h. der Widerstand beim Biegen. Die Ansprüche an den Griff wechseln natürlich mit den Ansprüchen an das Leder. Im allgemeinen sind kleine Sprünge des Narbens weniger bedenklich als Falten beim Zurückbiegen.

Im übrigen gewinnt aber die chemische Analyse des Leders mehr und mehr an Bedeutung. R. Laffmann¹⁰²⁾ untersuchte den Einfluß der Zerkleinerungsförm des Leders auf die Analysenergebnisse. Bei Bestimmung der Feuchtigkeit, des Fettes und des Stickstoffs ist es gleichgültig, ob das Leder gemahlen oder nur geschnitten wird. Dagegen findet man in gemahlenem Leder mehr auswaschbare organische Stoffe als in geschnittenem. Die Bestimmung der Mineralstoffe, der freien Säure, besonders freier Schwefelsäure, und die Prüfung auf Zellstoffauszug können bei gemahlenem Leder unrichtige Resultate liefern, weil das Leder aus der Mühle Eisen aufnimmt. Am besten dürfte es sein, das Leder allgemein in Stückchen mit quadratischer Oberfläche zu zerschneiden, und es soll an der Freiberger Versuchsanstalt ein Zerkleinerungswerkzeug ausprobiert werden, mit dessen Hilfe das Zerschneiden immer gleichmäßig erfolgt.

W. K. Alsop¹⁰³⁾ macht darauf aufmerksam, daß das Magnesiumsulfat beim Trocknen sein Krystallwasser nicht vollständig abgibt. Dieser Umstand kann bei Bestimmung der Asche und der Schwefelsäure eine Fehlerquelle bilden.

Levi und Orthmann¹⁰⁴⁾ teilen eine einfache Methode zur Fettbestimmung im Leder unter Vermeidung des Soxhlet mit. 10 g zerkleinertes Leder werden mit 200 ccm Petroläther in einer gut verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln 24—72 Stunden stehen gelassen. Dann werden 100 ccm abpipettiert, das Lösungsmittel wird verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen und das Gewicht mit 2 multipliziert. [Das Prinzip dieser Methode ist keineswegs neu. Sie hat zwei Fehlerquellen, die sich allerdings zum Teil gegenseitig aufheben. Einmal wird durch das Fett das Volumen des Petroläthers vermehrt, in zweiter Linie ist beim Abpipettieren eine geringe Verdunstung des leichtflüssigen Lösungsmittels nicht zu vermeiden. Es ist daher vorzuziehen, die erste Lösung (ev. durch ein Filter) abzugeßen und die Extraktion mit geringeren Petroläthermengen noch zweimal zu wiederholen. Dann genügt eine Extraktionsdauer von weniger als 24 Stunden, und man hat noch den Vorteil, das entfettete Leder zur weiteren Analyse benutzen zu können. D. Ref.]

E. Nihou¹⁰⁵⁾ beschreibt Einzelheiten der Stickstoffbestimmung im Leder.

⁸⁹⁾ Chem. Revue 22, 93 [1915].

⁹⁰⁾ Collegium 1915, 307, nach The Leather World.

⁹¹⁾ Collegium 1915, 240, nach The Leather Trades Review.

⁹²⁾ D. R. P. 286 341; Angew. Chem. 28, II, 468 [1915].

⁹³⁾ D. R. P. 284 605; Collegium 1915, 336.

⁹⁴⁾ D. R. P. 286 269; Angew. Chem. 28, II, 460 [1915].

⁹⁵⁾ Collegium 1915, 217, nach The Leather World.

⁹⁶⁾ Der Gerber 41, 119 [1915].

⁹⁷⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 10, 321 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 479 [1915].

⁹⁸⁾ Collegium 1915, 315, nach Ledertechn. Rundschau.

⁹⁹⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 53 [1915]; Collegium 1915, 315.

¹⁰⁰⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 82 [1915]; Collegium 1915, 427.

¹⁰¹⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 84 [1915]; Collegium 1915, 385.

¹⁰²⁾ Ledertechn. Rundschau 7, 101 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 480 [1915].

¹⁰³⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 10, 78 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 314 [1915].

¹⁰⁴⁾ Collegium 1915, 433 nach J. Am. Leath. Chem. Assoc.

¹⁰⁵⁾ J. Am. Leath. Chem. Assoc. 10, 187 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 403 [1915].

Bei der Analyse des lohgaren Leders bezeichnet man den Quotienten: $100 \times$ gebundener Gerbstoff durch Hautsubstanz als *D u r c h g e r b u n g s z a h l*. W. J. *Ja m e s*¹⁰⁶) weist darauf hin, daß hierbei auch unlösliche organische Substanzen, z. B. die bekannte „*Blume*“ als gebundener Gerbstoff gerechnet werden. Er schlägt daher vor, den auswaschbaren Gerbstoff nicht zu filtrieren.

Zum Nachweis von Zellstoffauszug im Leder (1914) wird letzteres nach W. *Moeller*¹⁰⁷) grob zerkleinert und mit heißer alkoholischer Lauge (absoluter Alkohol mit 10% Normallauge) in der Wärme behandelt. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung angesäuert, filtriert und nach *Procter-Hirst* geprüft. Auch *Neradol II* läßt sich in der Flüssigkeit mittels der von *Stiasny* angegebenen Reaktion (1913) nachweisen. — *Appelius* und *Schmidt*¹⁰⁸) schneiden das Leder in kleine Würfel und kochen 5–10 g mit 100 ccm Wasser einmal auf. Das Filtrat wird mit 25 ccm 25%iger Salzsäure nochmals aufgekocht. Vom nunmehr klaren Filtrat werden 50 ccm mit 20 ccm *Cinchoninlösung* (1914) und ganz wenig Tanninlösung versetzt und nochmals ohne Umschütteln zum Sieden erhitzt. Bei Gegenwart von Zellstoffauszug tritt der klumpige, schwarze Niederschlag deutlich ein. — Auch *R. Luffmann*¹⁰⁹) gibt zu, daß man das Leder besser nur fein zerschneidet. Dann ist aber ein Ausziehen mit Lauge überflüssig; heißes Wasser genügt, sowohl die Anilin- als die Cinchoninreaktion treten sicher ein, wenn Zellstoffauszug vorhanden ist.

W. J. *Kelley*¹¹⁰) erhielt mit der Methode von *Rehbein* (1913) zur Bestimmung der Schwefelsäure im Leder keine guten Resultate; gegenüber der *Dennstedtschen Verbrennungsmethode* ist die Substanzmenge zu hoch. — *M. Jala de*¹¹¹) führt bei der Methode *Balland-Maljean* (1914) die Bestimmung der Gesamtschwefelsäure in folgender Weise aus. 5 g des mit Hilfe eines Hobels zerkleinerten und mit Chloroform entfetteten Leders werden mit 40 ccm 1%iger Pottaschelösung gründlich durchtränkt, auf dem Wasserbad eingedampft, bei 110° getrocknet und alsdann im Muffelofen bei reichlicher Luftzufuhr verascht. Die Asche wird mit Salzsäure aufgenommen, die Kieselsäure in üblicher Weise entfernt und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt. Der Einfluß des Heizgases kann vernachlässigt werden. — *P. Nicollardot*¹¹²) bemängelt bei dieser Methode, daß die Schwefelsäure etwa vorhandenen Ammoniumsulfats als freie Schwefelsäure mit bestimmt wird. Er schlägt vor, das entfettete Leder 3 Stunden mit Wasser auszukochen und im filtrierten Auszug einerseits die freie Säure zu titrieren, andererseits die Schwefelsäure durch Chlorbarium zu fällen. Derselbe Versuch wird gleichzeitig unter Zusatz von Bariumcarbonat ausgeführt; aus beiden erfährt man die Menge der gesamten und der freien Schwefelsäure. *Freier Schwefel* kommt nur im Zweibadchromleder vor, er kann bestimmt werden durch Ausziehen des Leders mit Chloroform und des Verdunstungsrückstandes mit Petroläther. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels verbrennt man das Leder in der Bombe mit überschüssigem Sauerstoff unter 10 Atm. Druck. — Nach *R. Luffmann*¹¹³) treten bei dem von *Päßler* vorgeschlagenen *Dialysierverfahren* (1914) geringe Mengen freier organischer Säure überhaupt nicht in Erscheinung. Am besten dialysiert man 10 bis 20 g des in Würfchen zerschnittenen Leders unmittelbar. Wenn das Dialysat sauer reagiert, so wird eine weitere

Probe Leder zur Verjagung flüchtiger Säuren 8 Stunden bei 60–65° getrocknet und dann dialysiert. Wenn auch dieses Dialysat sauer reagiert, wird eine weitere Probe Leder mit heißem Wasser ausgezogen und der Auszug auf Schwefelsäure und Chlor geprüft. Sind sie vorhanden, so wird noch auf *Oxalsäure* geprüft. Ist diese zugegen, so kann die Frage, ob das Leder freie Mineralsäure enthält, überhaupt nicht entschieden werden. Ist keine Oxalsäure zugegen, so wird auf *Milchsäure* geprüft (vgl. unter III). Ist diese vorhanden, so kann der Nachweis freier Mineralsäure wiederum nicht erbracht werden. Wenn aber keine Milchsäure vorhanden ist, so muß das Leder *freie Mineralsäure* enthalten, und diese kann alsdann auch nach dem Vorschlag von *Päßler* quantitativ bestimmt werden.

*Veitch und Rogers*¹¹⁴) weisen darauf hin, daß man bei der *Zuckerbestimmung im Leder* keinen zu großen Überschuß an basischem Bleiacetat zur Beseitigung des Gerbstoffs anwenden darf. Sie verteidigen zwar die amerikanische Methode (1913), geben aber zu, daß bei manchen Ledern die alte v. *Schröder* Methode vorteilhafter ist.

IX. Hilfsstoffe, Abfallstoffe.

Durch übereinstimmende, experimentell begründete Gutachten von *J. Päßler*, Freiberg, *L. Allen*, Hamburg, *Dunbar*, Hamburg, *W. Moeller*, Hamburg erscheint einwandfrei bewiesen¹¹⁵), daß bei der Gerbung von *Vachleder* eine Verunreinigung des Gebrauchswassers durch Kaliendlaugen schwere Schädigungen hervorrufen kann. Sie äußern sich vorwiegend in einem eigentümlichen, harten Griff, in einer ungünstigen Farbe und in einer anscheinend ungenügenden Durchgerbung des Leders.

*A. Roth*¹¹⁶) bespricht die Ergebnisse von Versuchen, welche auf Veranlassung des Gesundheitsamtes des Staates Massachusetts unter seiner Mitwirkung in einer großen amerikanischen Gerberei bezüglich der Behandlung und Verwertung der Gerbereiabwässer ausgeführt wurden.

Auch die Mitteilungen von *C. C. Smoot*¹¹⁷) über die Verarbeitung und Nutzbarmachung der Gerbereiabfälle beruhen auf Betriebserfahrungen, und zwar in einer kleineren Söhlledergerberei.

Aus gebrauchten, alkalischen Ascherbrühen wird nach *J. Helfrich*¹¹⁸) durch Tonerde-sulfat ein stickstoffhaltiger Schlamm gefällt, der, auf 15% Wasser gebracht, als Düngemittel verwendbar ist.

*M. Fische*¹¹⁹) behandelt das *Leimleder* vor dem Kalken mit Salzsäure oder Schwefelsäure, um eine Verhärtung zu verhüten.

Anläßlich der Gerbstoffknappheit war auch vorgeschlagen worden, den *Gerbstoff aus lohgaren Lederabfällen* wieder zu gewinnen. Nach *W. Moeller* fällt aber dieser regenerierte Gerbstoff seiner Menge nach kaum ins Gewicht und hat außerdem nur eine sehr geringe Gerbekraft.

*W. Prager*¹²⁰) hat sein Verfahren zur Entgerbung von Chromlederabfällen mit Hilfe saurer Salze (1913) dadurch verbessert, daß er zur Erzielung hellerer Gerbbrühen den Lösungen obiger Salze reduzierend wirkende Substanzen, z. B. schweflige Säure zusetzt.

[A. 64.]

¹⁰⁶) *J. Am. Leath. Chem. Assoc.* **10**, 316 [1915]; *Collegium* **1915**, 352.

¹⁰⁷) *Collegium* **1915**, 99; *Angew. Chem.* **28**, II, 315 [1915].

¹⁰⁸) *Collegium* **1915**, 80.

¹⁰⁹) *Ledertechn. Rundschau* **7**, 121 [1915]; *Collegium* **1915**, 227; *Angew. Chem.* **28**, II, 403 [1915].

¹¹⁰) *J. Am. Leath. Chem. Assoc.* **9**, 340 [1914]; *Angew. Chem.* **28**, II, 31 [1915].

¹¹¹) *Collegium* **1915**, 385, nach *Le Cuir*.

¹¹²) *Collegium* **1915**, 384, nach *Le Cuir*; vgl. *Angew. Chem.* **28**, II, 87 [1915].

¹¹³) *Ledertechn. Rundschau* **7**, 105 [1915]; *Collegium* **1915**, 292; *Angew. Chem.* **28**, II, 315 [1915].

¹¹⁴) *J. Am. Leath. Chem. Assoc.* **9**, 421 [1915]; *Angew. Chem.* **28**, II, 154 [1915].

¹¹⁵) Vgl. *W. Moeller*, *Kaliabwässe und Lederindustrie*. *Collegium* **1915**, 373.

¹¹⁶) *J. Am. Leath. Chem. Assoc.* **9**, 512 [1914]; *Collegium* **1915**, 241; *Angew. Chem.* **28**, II, 316 [1915].

¹¹⁷) *J. Am. Leath. Chem. Assoc.* **9**, 523 [1914]; *Collegium* **1915**, 277; *Angew. Chem.* **28**, II, 316 [1915].

¹¹⁸) *J. Am. Leath. Chem. Assoc.* **10**, 367 [1915]; *Collegium* **1915**, 426; *Angew. Chem.* **28**, II, 648 [1915].

¹¹⁹) *D. R. P.* 278 110; *Collegium* **1915**, 39.

¹²⁰) *D. R. P.* 287 288, Zus. zu *D. R. P.* 257 286; *Angew. Chem.* **28**, II, 648 [1915].