

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 221—228

Aufsatzteil

21. September 1920

Die Vorgänge bei der Gerbung I.

Von Dr. W. MOELLER.

(Eingeg. 7./8. 1920.)

Die rein chemische Auffassung der Vorgänge bei der Lederbildung als Resultat einer chemischen Wechselwirkung zwischen zwei chemischen Individuen, wie bei einer Säure und Base, ist auf Seguin, der vor mehr als 100 Jahren diese Theorie aufstellte, zurückzuführen. Diese Anschauung herrschte ungefähr bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts, bis Knapp¹⁾ mit seiner Umkleidungstheorie den Bann brach und die physikalische Auffassung ins Leben rief. Knapp betrachtete den Gerbprozeß als einen speziellen Fall der Oberflächenwirkung, bei dem die Oberfläche der tierischen Faser von den Bestandteilen des Gerbmittels umkleidet und dadurch gegen Wasser und Fäulniswirkungen geschützt wird. Während also Knapp den springenden Punkt, nämlich die physikalische Veränderung der Hautfaser in bezug auf Widerstandsfähigkeit, nicht nur durch ein physikalisches Geschehen, sondern auch durch die Natur der physikalischen Zustandsveränderung des Endproduktes erklärt, machen es sich Vertreter der rein chemischen Auffassung des Gerbvorganges sehr leicht, indem sie die Hervorbringung des wasserbeständigen und fäulniswidrigen Zustandes der Hautfaser durch die theoretisch angenommene bei vielen chemischen Wechselwirkungen einhergehende Unlöslichkeit des Endproduktes gegen Wasser als selbstverständliche Tatsache registrieren, wie etwa bei der Reaktionswirkung zweier chemischer Individuen, von denen das eine in Wasser löslich ist, ein unlösliches Salz entsteht, z. B. wie die Tonerdesalze der Fettsäuren²⁾ usw.

Ich habe in verschiedenen Arbeiten³⁾ seit einer Reihe von Jahren die physikalische Anschauung auf anderer Grundlage in wesentlich komplizierterer Weise vertreten und ausgebaut, wie sie Knapp ursprünglich aufstellte. Meinen Anschauungen liegt eine ganz bestimmte Struktur der Hautsubstanz nach der Micellartheorie von Nägeli⁴⁾ zugrunde und ferner auch eine ganz besondere Auffassung über die Natur und Beschaffenheit der verwendeten Gerbstofflösungen, zu der ich auf Grund umfangreicher mikroskopischer und ultramikroskopischer Arbeiten gelangte⁵⁾. In beiden Fällen handelt es sich sowohl bei Haut nicht um eine einheitliche feste Substanz, als auch bei den verwendeten Gerbstoffen nicht um einheitliche Lösungen, sondern in beiden Fällen liegen heterogene Gemische vor. Das läßt sich experimentell leicht nachweisen. Die Haut besteht danach aus einem unlöslichen und einem teilweise löslichen Anteil, der alle Stadien vom hochkolloiden bis zum molekulardispersen Zustande durchläuft. Der unlösliche Anteil hält von dem löslichen infolge Adsorptionswirkung einen ganz bestimmten Teil fest und gibt an Wasser einen ganz bestimmten Anteil ab. Auch die letzten Bausteine des Eiweißmoleküls befinden sich in Form von Aminosäuren in der Haut. Das habe ich ebenfalls nachgewiesen. Ähnliche Ver-

hältnisse liegen bei den Gerbstofflösungen vor, die ich nach der Theorie der Peptisationserscheinungen⁶⁾ erklärte.

Aus diesen Umrissen über die Natur der verwendeten Materialien ist es ohne weiteres klar, daß während der Vorgänge bei der Gerbung neben physikalischen auch chemische Wechselwirkungen eine Rolle spielen können, und bei einigen Gerbarten können die chemischen Vorgänge die physikalischen der Gerbung vollständig verdecken, obgleich es sich lediglich nur um einleitende Vorgänge zu den physikalischen Hauptvorgängen der Gerbung handelt. Zu den Vertretern der rein chemischen Auffassung der Gerbvorgänge ist nun in neuester Zeit Gerngroß⁷⁾ mit kurzen experimentellen Arbeiten hervorgetreten, die bezwecken, meine Anschauungen über die Vorgänge der Gerbung, insbesondere bei der Aldehydgerbung, zu widerlegen und Richtigstellungen der nach seiner Anschauung irrigen Versuchsergebnisse vorzunehmen.

Im wesentlichen kommt es Gerngroß, ebenso wie allen anderen Vertretern der chemischen Richtung darauf an, den Nachweis zu erbringen, daß in der Haut oder im Kollagen basische reaktive Gruppen vorhanden sind, er stützt sich dabei zum Teil auf die Versuchsergebnisse früherer Forscher und auf seine eigenen. Ich bemerke aber im voraus, daß der Nachweis dafür, ob der intakte Teil der Haut oder diejenige Substanz der Haut, die das Leder bildet, basische reaktive Gruppen enthält, wahrscheinlich überhaupt nicht zu erbringen ist. Dagegen kann aber auch vom physikalischen Standpunkte der Gerbung zugegeben werden, daß in den einzelnen Bestandteilen der Haut Abbauprodukte in reichlichster Menge vorhanden sind, bis zu den Aminosäuren herunter, die selbstverständlich basische reaktive Gruppen enthalten. Ich habe auch ferner nachgewiesen, besonders bei der Chinongerbung⁸⁾, daß eine chemische Wechselwirkung dieser Abbauprodukte mit den Gerbmitteln bei den verschiedensten Gerbarten, z. B. bei der Chinongerbung und Formaldehydgerbung, zur Einleitung des Gerbvorganges eine nicht unwesentliche Rolle spielen. Das bezieht sich aber lediglich auf die Hervorbringung des kolloiden Zustandes der verwendeten Gerbmittel, die sich zunächst im molekulardispersen Zustande befinden. Durch die Wechselwirkung mit den Abbauprodukten entsteht z. B. bei der Chinongerbung aus den Aminosäuren und dem Benzochinon auf Grund der Traubeschen⁹⁾ oder Streckerschen Reaktion Chinhydron und die weitere Umformung in ein kolloides System nach Art der Humingerbung¹⁰⁾. Auch bei der Aldehydgerbung tritt selbstverständlich eine Wechselwirkung zwischen dem Aldehyd und den Aminosäuren unter Bildung von Methylenaminosäuren ein, die sauer reagieren. Demnach ist auch der von Gerngroß wiederholt angeführte Versuch von Stiasny, welcher feststellte, daß die mit Formaldehyd behandelte Haut weniger Säure aufnimmt, als die nicht behandelte, ohne weiteres erklärlich, wenn man die Säure in Verbindung mit Hautpulver titriert, wobei die Wirkung der sauren Methylenverbindungen mit in die Erscheinung tritt, und die adsorbierte Säuremenge scheinbar vermindert wird. Die Versuchsanordnung und auch die ganzen Ergebnisse habe ich seinerzeit als unrichtig bezeichnet, und auch die durch Gerngroß versuchte Berichtigung kann durch meine weiteren Arbeiten als erledigt betrachtet werden. Um das Adsorptionsvermögen von Formaldehydleder gegenüber Säuren zu prüfen, muß man die Wirkung derjenigen Stoffe ausschalten, die von der Haut bei der Gerbung an das Wasser oder Gerbmittel abgegeben werden. Meine Anschauungen über die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Aldehydgerbung habe ich in zahlreichen Arbeiten niedergelegt¹¹⁾ und besonders auf die Eigenschaft der Aldehyde in wässriger Lösung hingewiesen, bei Berührung mit den verschiedenartigsten Substanzen, besonders alkalischer Natur, ganz spontan in ein kolloides System übergeführt

¹⁾ Natur und Wesen der Gerberei und des Leders. München 1858, S. 28.

²⁾ Vgl. Fahrion, Collegium 1917, 321.

³⁾ Die Peptisationserscheinungen in Gerbstofflösungen, Collegium 1915, 49. Die pflanzlichen Gerbstoffkolloide, Collegium 1915, Nr. 548, [1916], Nr. 549—556. Peptisation und Gerbprozeß, Collegium 1915, Nr. 541—543. Die Peptisation bei der Lederbildung, Collegium 1915, Nr. 546. Haut und Leder, Collegium 1916, Nr. 549 bis 557. Die Elementarstruktur der Lederfaser, Collegium 1918, Nr. 577—584. Das Gerbstoffproblem, Collegium 1919, Nr. 585 bis 586.

⁴⁾ Vgl. v. Nägeli, Die Stärkekörner. Zürich 1858; Theorie der Gärung. München 1879. S. 121—138. Nägeli und Schwen-dener, Das Mikroskop. München 1877. S. 532. In der neueren Kolloidchemie wird die Micellartheorie vielfach als Arbeitshypothese benutzt; vgl. Kohlschütter, Erscheinungsformen der Materie. Leipzig 1917, S. 303. Gaidukow, Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie. Jena 1910. S. 65—67. König und Kumppe, Chemie und Struktur der Pflanzenzellenmembran. Berlin 1914. S. 79—85. Haller, Die Micellartheorie v. Nägeli, Kolloid-Z. 20, 127 [1917].

⁵⁾ Vgl. die oben angeführte Literatur. Ferner: Moeller, Ultramikroskopische Untersuchungen über Gerbvorgänge in Gallerten I, II. Kolloid-Z. 19, 205—212 [1916]; 20, 257—270. [1917].

⁶⁾ Vgl. G. Varga, Kolloid.-Beihefte 9./1. 1919, ferner obige Literatur.

⁷⁾ Collegium 1920, Nr. 597; Angew. Chem. 33, I, 136 [1920].

⁸⁾ Die Chinongerbung II, Collegium 1918, 210, 214.

⁹⁾ Über die Oxydation der Aminosäuren durch Alloxan, Diamin und Chinon, Ber. 44, 3145 [1911].

¹⁰⁾ Moeller, Humussäure und Gerbsäure I, II, III, Collegium 1916, 330, 356, 385, 452.

¹¹⁾ Die Aldehydgerbung I, Collegium 1918, Nr. 574—575; Die Aldehydgerbung II, Collegium 1918, Nr. 581—582, Die Aldehydgerbung III, Collegium 1918, Nr. 582—583; Die Aldehydgerbung IV, Collegium 1919, Nr. 593; Die Aldehydgerbung V, Collegium 1920, Nr. 601.

zu werden. Dazu ist Haut, besonders bei Zusatz von Alkali zu der Aldehydlösung, in weitestgehendem Maße befähigt. Das habe ich wiederholt und auch kürzlich durch quantitative Versuche nachgewiesen.

Auf Grund meiner Anschauungen über die Natur der Haut und der darin enthaltenen Bestandteile wäre eigentlich die Widerlegung der weiteren chemischen Experimente von Gerngroß überflüssig, da sie, selbst wenn die Resultate richtig wären, ja ganz erklärlich sein würden. Die Resultate sind aber zudem noch unrichtig, und deswegen muß ich darauf noch näher eingehen. Da die Haut nachgewiesenermaßen Abbauprodukte enthält, die basische reaktive Gruppen enthalten, so muß die Haut als Ganzes natürlich auch alle diejenigen Reaktionen zeigen, die man mit Gemischen von Körpern mit basischen reaktionsfähigen Gruppen erhält. Demnach sind derartige Reaktionen eigentlich ganz bedeutungslos für die Auffassung des Endvorganges der eigentlichen Gerbung, nämlich die Überführung des intakten Anteiles der Haut in Leder. Durch das Vorhandensein von Spaltprodukten oder Aminosäuren in der Haut werden alle diejenigen chemischen Vorgänge bei der Gerbung vorgetäuscht, die zu den umfangreichsten und kompliziertesten Theorien der rein chemischen Auffassung geführt haben, und diesem Irrtum unterliegt auch Gerngroß. Durch diese Abbauprodukte der Haut werden aber nicht nur die chemischen Vorgänge bei der Gerbung vorgetäuscht, sondern auch die Adsorptionsvorgänge erleiden dabei eine Beeinflussung, die ebenfalls den Gesamtverlauf als einen chemischen Vorgang erscheinen läßt. Aus diesem Grunde können auch alle die von den Vertretern¹²⁾ der chemischen Richtung angeführten Versuche, auf die auch Gerngroß wieder Bezug nimmt, über die Einwirkung von Säuren auf Hautpulver nicht als maßgebend für den Gerbvorgang selbst und auch nicht für die Adsorptionserscheinungen bei der Haut ins Feld geführt werden. — Die von Gerngroß unternommenen synthetischen Versuche zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus dem o-Protocatechualdehyd sind ja in rein theoretischer Beziehung für die Gerbereichemie sehr interessant, für die Gerbvorgänge aber bedeutungslos. Immerhin liegt aber in diesen Versuchen eine Bestätigung meiner Anschauungen und Beobachtungen, daß Protocatechualdehyd ohne Soda für sich allein nicht gerbt, sondern sich genau so verhält, wie etwa Pikrinsäure, durch deren Adsorptionsvermögen gegenüber Hautpulver sich $KNaP^{13)}$ seinerzeit ebenfalls täuschen ließ. Pikrinsäure verhält sich bekanntlich den verschiedenen Eiweißstoffen gegenüber ganz verschieden, wie ja aus der mikrochemischen Färbelchre bekannt ist. Das Keratin der Haut z. B., die Epidermis, wird intensiv und echt gefärbt. Das Kollagen der Bindegewebshaut nimmt zwar ganz erhebliche Mengen Pikrinsäure auf, diese läßt sich jedoch schon durch kaltes Wasser wieder herauswaschen¹⁴⁾. Es tritt also keine Gerbung ein. Das gleiche ist mit dem Protocatechualdehyd der Fall. Protocatechualdehyd wird von dem Bindegewebe der Haut ebenfalls aufgenommen und erteilt der Haut seine eigene Farbe, die aber infolge ganz selbstverständlicher Nuancenverschiebungen, wie es ja bei Oberflächenwirkungen häufig vorkommt, von dem Schwefel- und Fahlgelb seiner Lösung beim Eintrocknen mehr in Goldgelb auf der Hautfaser übergeht. Von einem wirklichen Farbumschlag ist aber keine Rede. Zweifellos ist neben der Adsorption auch eine chemische Bindung mit den Spaltprodukten der Haut unter Bildung von Methylen-Aminosäuren eingetreten. Diese Kondensationsprodukte sind farblos und lassen sich als leicht löslich aus der Haut heraus waschen. Man kann demnach auch gern vom physikalischen Standpunkte der Gerbtheorie aus zugeben, daß chemische Wechselwirkungen vorliegen, da ja die chemische Reaktionswirkung der Spaltprodukte der Haut für den Endvorgang der Gerbung nicht unmittelbar in Betracht kommt. Zudem liegt ja hier keine Gerbung vor, sondern, wie ja Gerngroß selbst zugibt, nur eine Färbung, genau wie bei der Pikrinsäure, und auch diese Färbung ist nicht echt, genau wie bei der Pikrinsäure, sondern läßt sich mit kaltem Wasser wieder herauswaschen. Seine Hände sind aber dabei, wie er sagt, echt gefärbt worden. Nun ist es ja aber aus der Biochemie bekannt, daß die Oberflächen der Hände aus einem ganz anderen Körper bestehen, wie das Kollagen der Haut, oder, besser gesagt, aus einem Gemisch anderer Körper. Es muß auch an dieser Stelle betont werden, daß die Färbvorgänge, die so häufig in Parallele mit den Gerbevorgängen gestellt werden, keineswegs stichhaltig für die Vorgänge bei der Gerbung sind. Die bei der Färbung verwendeten Materialien, nämlich Wolle und Seide, sind nach meiner Theorie¹⁵⁾ bereits als gegerbte Produkte zu betrachten, d. h. sie stellen bereits einen Körper dar, bei dem das Kollagen als Ursprungskörper durch einen physiologischen Gerbprozeß umgewandelt

ist. Aber auch hierin finden sich noch die verschiedenartigsten Verbindungen mit basischen reaktiven Gruppen und auch schwefelhaltigen Gruppen, die selbstverständlich auf Grund rein chemischer Vorgänge der echten Färbung zugänglich sind, z. B. mit Pikrinsäure und auch mit Protocatechualdehyd, wie es Gerngroß aus der Färbung seiner eigenen Handflächen konstatiert hat.

In schlagender Weise wird die von mir gegebene Darstellung der Vorgänge bei der Behandlung des Hautpulvers mittels Protocatechualdehyd durch die weiteren Versuche von Gerngroß durch die mit Formaldehyd behandelten Hautpulverproben bewiesen, die in ihrem Verhalten gegenüber Protocatechualdehyd abwichen. Es ist klar, daß, wenn man die in der Haut vorhandenen Abbauprodukte und reaktiven Substanzen zunächst durch die chemische Wechselwirkung mit einem Teil des zur Gerbung verwendeten Formaldehyds in Methylen-Aminosäure oder dergleichen überführt, daß dann weitere Wechselwirkungen mit einem anderen Aldehyd ausgeschlossen sein müssen. Es kann demnach auch keine Konzentration dieser Substanzen auf die Hautfaser und demnach auch keine Verfärbung mehr stattfinden. Die von Gerngroß für den veränderten Farbton angeführte Erklärung ist demnach nicht stichhaltig.

Das bezieht sich auf den Nachweis basischer reaktiver Gruppen in der Haut, der, soweit es den intakten Teil der Haut oder den für die Gerbung in Frage kommenden Teil angeht, als völlig mißlungen betrachtet werden muß.

Aber auch die Gerbversuche, welche Gerngroß mit dem Protocatechualdehyd unternommen hat, sind von einem ganz anderen Gesichtspunkte aus zu betrachten. Gerngroß meint, eine Richtigstellung meiner Beobachtung über die Unfähigkeit des reinen unveränderten Protocatechualdehydes zur Gerbung vornehmen zu müssen. Ich betone, daß ich meine Behauptung, daß Protocatechualdehyd als solcher nicht gerbt, nach wie vor in vollem Maße aufrecht erhalte, und das hat ja eigentlich Gerngroß schon zur Genüge selbst bewiesen. Protocatechualdehyd für sich allein ohne Soda verwendet, ist zur Färbung, sei es der echten oder unechten, fähig, nicht aber der Gerbung. Gerngroß hat dann durch den Zusatz von Soda zu dem Protocatechualdehyd einen Gerbeffekt erzielt und wundert sich darüber. Dabei übersieht aber Gerngroß, daß Protocatechualdehyd zu denjenigen Körpern gehört, genau so wie Pyrogallol, die leicht autooxydable Gruppen enthalten. Wird also Protocatechualdehyd durch Zusatz von Soda der Autooxydation der Luft oder des Wassers zugänglich gemacht, so entstehen daraus, ähnlich wie bei Pyrogallol und Gallussäure¹⁶⁾, ganz neue Verbindungen, deren Konstitution sich infolge ihres kolloiden Charakters genau wie jedem anderen gerbenden System, vorläufig noch der Untersuchung entzieht. Die Gerbung mit einem solchen System ist keine Aldehydgerbung im gewöhnlichen Sinne, sondern geht hier vollständig in eine Gerbung über, die den bei der Chinongerbung auftretenden Erscheinungen ähnelt. Der Beweis liegt besonders darin, daß, wie Gerngroß bestätigt, das erhaltene Leder eine braungelbe Farbe zeigt, also ähnlich wie das Chinonleder. Daß tatsächlich eine konstitutionelle chemische Veränderung mit dem Protocatechualdehyd bei dem Zusatz von Soda vor sich geht, läßt sich sehr leicht nachweisen. Die Lösung verfärbt sich, je länger sie steht, immer mehr, genau wie soda-alkalische Pyrogallollösungen oder die Lösungen anderer solcher autooxydablen Körper, besonders auch alkalischer Hydrochinonlösungen. Die Gerbungen sind auch hier, wie Gerngroß bei dem alkalischen Protocatechualdehyd bestätigt, „nicht besonders stark“, das liegt aber im Wesen aller Humingerbungen. Indirekt liegt auch ein Beweis in dem von Gerngroß vorgenommenen Versuch mit o-Vanillin, welches nicht gerbt. Wenn man sich die Konstitution dieser beiden Körper, des o-Vanillins und des o-Protocatechualdehyds, vergegenwärtigt, so ergibt sich, daß gerade die wichtige Hydroxylgruppe in der Orthostellung, welche für die Bildung kolloider kondensierter Systeme notwendig ist, durch Methylierung ausgeschaltet ist. Dieser Körper ist demnach auch gegenüber autooxydablen Einflüssen relativ beständig. Demnach kann es auch nicht zur Bildung kolloider Systeme und auch nicht zur Auslösung eines Gerbeffektes mit diesen Körpern kommen.

Daß tatsächlich in diesen Fällen die Orthostellung der Hydroxylgruppe bei diesen Phenolderivaten von ausschlaggebender Bedeutung für die Bildung kondensierter Systeme mittels Autooxydation in genau derselben Weise, wie es bei dem Hydrochinon und Chinon und auch bei den von Gerngroß verwendeten Aldehydderivaten der Polyphenole der Fall ist, geht aus Versuchen hervor, die ich inzwischen mit einem weiteren Isomeren dieser Polyphenolaldehyde, nämlich dem Resorcydaldehyd¹⁷⁾, unternommen habe. Dieser farblose Aldehyd ist in Wasser so gut wie unlöslich, und die alkoholische Lösung ist nur ganz schwach rosa infolge Verunreinigungen gefärbt. Die tierische Haut wird so gut wie gar nicht damit gefärbt und auch nicht gegerbt. Erst bei Zusatz von Soda, und zwar in ziemlich er-

¹²⁾ K u b e l k a, Kolloid-Z. **19**, 172 [1916]; Procter, Kolloid.-Beihefte **2**, 250 [1911]; Procter, Wilson, Journ. of the chem. Soc. **109**, 307 [1916]; K u b e l k a, Collegium **1915**, 389.

¹³⁾ Natur und Wesen der Gerberei und des Leders. München 1858. S. 19.

¹⁴⁾ Vgl. U n n a u. G o l o d e t z, Die Bedeutung des Sauerstoffs in der Färberei. Leipzig 1912. S. 54.

¹⁵⁾ Beiträge zur biologischen und chemischen Vorgeschichte der Haut und Blöße, Collegium **1918**, Nr. 577.

¹⁶⁾ Vgl. Engler und Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autooxydation. Braunschweig 1904, S. 128 bis 130.

¹⁷⁾ Präparat der Firma E. Merck, Darmstadt.

heblichen Mengen, tritt nach mehrtägiger Einwirkung eine Gerbung ein. Dabei verfärbt sich die Lösung und auch die Haut sehr stark, wie es ja auch schon Gerngroß bei dem Protocatechualdehyd unter Zusatz von Soda oder in der damit gegerbten Haut festgestellt hat. Bei dem Resorcyaldehyd tritt aber eine viel intensivere Dunkelfärbung ein, die auf die Bildung hochkolloider Systeme zurückzuführen ist, in ähnlicher Weise, wie sie auch schon bei Chinongerbung, auch schon ohne Sodazusatz, auftritt. Die Gerbung rührt demnach nicht von der Aldehydgruppe her und auch von keiner chemischen Wechselwirkung der Haut selbst oder den Bestandteilen der Haut. Es ist demnach ganz richtig, wie Gerngroß sagt, daß nicht die Aldehydgruppen bei diesen Polyphenolen, sondern die Hydroxylgruppen für die Gerbung verantwortlich zu machen sind und zwar nach meiner Theorie gerade die in Orthostellung befindliche Hydroxylgruppe, die über die Bildung von Chinon schließlich zu kolloiden huminartigen Verbindungen führt, und erst dann tritt der Gerbeffekt ein. Die Aldehydgruppe ist also in diesem Falle für die Gerbung ganz nebensächlich, und wenn auch nebenher mit den Spaltprodukten oder Aminosäuren der Haut eine Wechselwirkung zu Methylenaminosäuren eintritt, so sind diese wie bei allen anderen derartigen Kondensationsverbindungen wasserlöslicher Natur, die also zur Hervorbringung des Gerbeffektes, der auf die Wasserunlöslichkeit hinausläuft, gar nicht mit in Betracht gezogen werden können.

Auf Grund dieser chemischen Vorgänge und Veränderungen der o-Protocatechualdehydlösung in alkalischer Lösung sind auch die Adsorptionsversuche, die Gerngroß noch weiter anführt, für den Gerbvorgang selbst gar nicht zu berücksichtigen, denn der gerbende Körper in dem Protocatechualdehyd ist ja letzten Endes nicht der Aldehyd selbst, sondern die infolge chemischer Veränderungen daraus entstehenden Verbindungen. Die sämtlichen von Gerngroß am Schlusse in der Zusammenstellung niedergelegten Feststellungen über den Nachweis von reaktionsfähigen basischen Gruppen im Kollagen einerseits und das Vorliegen von chemischen Reaktionen beim Gerbprozeß andererseits können als widerlegt und nicht stichhaltig betrachtet werden. Diese oder ähnliche Versuche wären nur dann von Bedeutung, wenn der Nachweis dafür vorläge, daß der Eiweißkörper, in diesem Falle die Hautsubstanz, ein einheitliches, chemisches Individuum wären. Das ist aber bisher in keinem Falle gelungen¹⁸⁾, und auch Gerngroß hat diesen Beweis nicht angetreten. Er geht also bei der Erklärung dieser Versuche von einer Hypothese aus, die unrichtig ist, denn man kann sich sehr leicht von dem Gegenteil überzeugen, daß das Hautpulver aus einem Gemisch aller möglichen Einzelbestandteile der Eiweißkörper besteht, die in adsorbiertem Zustande festgehalten werden. Wahrscheinlich ist das Adsorptionsvermögen des unveränderten Eiweißkörpers im vitalen Prozeß gegenüber freien Aminosäuren und anderen Säuren sehr groß. Erst neuerdings hat Abderhalden¹⁹⁾ festgestellt, daß Aminosäuren gegenüber kolloiden Stoffen ein nicht unerhebliches Adsorptionsvermögen besitzen. Entsteht also aus dem Kollagen unter der Annahme, daß es im lebenden Körper aus einem einheitlichen Individuum besteht, irgend ein Abbauprodukt oder eine Aminosäure, so wird diese natürlich zunächst so viel durch Adsorption festgehalten oder nur so viel Anteile davon an Wasser oder andere Flüssigkeiten abgegeben, als an Überschuß oder zur Herstellung des Gleichgewichtes vorhanden ist. Mit der Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten der von der Haut an die adsorbierte Lösung abgegebenen Substanzmengen habe ich mich ganz kürzlich in umfangreichen Arbeiten²⁰⁾ beschäftigt, und dadurch werden alle diejenigen Theorien, welche keine Rücksicht auf die eigentümlichen Zustandsverhältnisse der Haut nehmen, vollständig hinfällig und damit auch die Anschauung von Gerngroß. In noch weiteren kommenden Arbeiten werde ich auch den Nachweis liefern, daß der Verlauf der Gerbvorgänge ein ganz anderer ist, wie etwa bei den gewöhnlichen Adsorptionsvorgängen, wie man sie bei den Eiweißverbindungen gegenüber Säuren beobachtet.

Nach meiner Theorie lautet die Definition für die Ledersubstanz folgendermaßen:

Leder ist tierische Haut, deren Elementarteilchen in Form von submikroskopischen Misch- und Schichtkryställchen gegenüber hydrolytischen und fermentativen Einflüssen geschützt sind.

Ich werde demnächst Gelegenheit nehmen, an dieser Stelle noch einmal auf die Theorie der Gerbung zurückzukommen. [A. 84.]

¹⁸⁾ Vgl. Schulz, Allgem. Chemie der Eiweißkörper. Stuttgart 1907. S. 284, 295, 346, 347, 358.

¹⁹⁾ Fermentforschung II, Leipzig 1919. S. 74—225.

²⁰⁾ Moeller, Die Beziehungen zwischen Hydrolyse und Adsorption, Collegium 1920, Nr. 599 u. ff.; Ledertechn. Rundschau Nr. 12—14 1920.

Die fossilen Brennstoffe und ihre Verwertung im Jahre 1919.

Von Dr. A. FÜRTH.

(Schluß von Seite 220.)

Gewinnung, Behandlung und Verwertung der Nebenprodukte.

Ammoniak. In einem Vortrag auf der 24. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft macht C. Bosch (Z. f. Elektrochem. 24, 361—369) interessante Mitteilungen über die Verarbeitung von Ammoniak auf Düngesalze. Er geht hierbei auch auf die Herstellung von Ammonsulfat aus Gaswasser, Gips und Kohlensäure, ferner aus Ammoniak und schwefliger Säure ein. Auch Superphosphat eignet sich zur Absorption von Ammoniak und gibt ein gutes Düngemittel. Ammonchlorid wird ebenfalls zu Düngezwecken dargestellt. Die Produkte der Ammoniakverbrennung werden zu Natrium-, Ammonium und Calciumnitrat verarbeitet. Letzteres wird in ein völlig lufttrockenes Pulver übergeführt, indem die 4 Mol. Krystallwasser durch Harnstoff ersetzt werden. Harnstoff, der auch aus Ammoniak und zwar aus einer Mischung von Ammoncarbonat mit -carbaminat durch Erhitzen hergestellt wird, ist an sich auch ein gutes Düngemittel für den Tabakkbau. — Zur Entfernung von freier Säure aus dem Ammonsulfat schlägt J. T. Sheard (Chem. News 118, 232—233) vor, die Krystalle einem fein verteilten Wassernebel auszusetzen, durch den die anhaftende saure Mutterlauge genügend aber immerhin weniger als beim direkten Waschen, verdünnt wird. — Heineken (J. f. Gasbel. 62, 30—31) beschreibt eine einfache, für kleine Gaswerke bestimmte Salzgewinnungsanlage, die mit Abfallsalzsäure oder Bisulfat und mit direkter Eindampfung arbeitet. — Eine für die Abtreibung des Ammoniaks aus Gaswasser geeignete Kolonne hat sich die Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Lothringen (D. R. P. 312 933) schützen lassen: sie besteht aus übereinander angeordneten Abteilen, in denen die Gase zwangsläufig durch Schleier der herabrieselnden Flüssigkeit geführt werden. Das Charakteristische ist hierbei, daß die Ringe mit zwei Arten von Tauchungen ausgerüstet sind.

Von den Verfahren zur Darstellung von Ammonsulfat aus Gips und Gaswasser wäre vor allem das von C. Otto & Co. (D. R. P. 299 622) zu erwähnen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das bei der Reaktion nicht umgesetzte Ammoniak des Gaswassers aus der entstehenden Sulfatlauge durch warmes gereinigtes Destillationsgas ausgetrieben und in den Gasstrom der Destillationsanlage zur Aufnahme weiterer Kohlensäure zurückgeleitet wird. — Die Chemische Industrie-Aktien-Gesellschaft und F. Wolf (D. R. P. 299 752) bringen die Kohlensäure unter Druck auf das Gips-Gaswassergemisch zur Einwirkung, um die Umsetzung dadurch zu beschleunigen. — Wesentlich ist eine Maßregel, die die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 300 724) bei diesem Verfahren trifft: Der Gips wird bei 300° gebrannt, wodurch der resultierende Kalkschlamm sich besser filtrieren läßt. — Nach D. R. P. 299 621, welches eine Reaktionskolonne zur Umsetzung von Ammoncarbonat mit Gips zu Ammonsulfat betrifft, setzen C. Otto & Co. der Gipsaufschlämmung indifferente Stoffe wie z. B. Kochsalz zu, um die Lösbarkeit des Gipses zu erhöhen, und wählen die Konzentration der Gipsaufschlämmung so, daß ein großer Teil des entstandenen Ammonsulfats in fester Form im Schlamm bleibt. Den Ammoniak- und Kohlensäuredämpfen wird so viel gespannter Wasserdampf zugemischt, daß die entstehenden Laugen ammoniakfrei sind, und eine günstige Temperaturerhöhung im Apparat erzielt wird. — Das D. R. P. 309 975 betrifft eine Verbesserung der Kolonne derselben Firma, bei der der drehbare innere Teil, welcher Tassen, Dampfhauben oder Schaber trägt, aus einem Hohlzylinder besteht, der aus einzelnen Ringen zusammengesetzt ist. — Zur Geschichte der Ammonsulfatgewinnung mit Hilfe von Gips stellt übrigens A. Sander (Chem.-Ztg. 43, 661) fest, daß schon vor 100 Jahren Ammonsulfat in der K. Salmiakfabrik Nußdorf als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Salmiak aus Ammoncarbonat und Gips gewonnen wurde. — Da nach dem D. R. P. 315 622 der Badischen Anilin- und Sodafabrik aus Ammonsulfat durch Erhitzen mit heißen Flammgasen Ammonbisulfat erzeugt wird, welches in vielen Fällen statt freier Schwefelsäure verwendet werden kann, so erscheint auch damit ein Weg gegeben, der Schwefelsäurenot zu steuern. — Als Ersatz für Ammonsulfat wird neuerdings Ammoncarbonat empfohlen, das aber für Düngezwecke bisher wegen seiner Hygroskopizität und Unbeständigkeit nicht geeignet war. Nach einem Verfahren des Österr. Vereines für chemische und metallurgische Produktion (D. R. P. 313 827), das in einer Nachbehandlung des krystallinisch gefällten Bicarbonats mit Kohlensäure unter Druck (2—3 Atm.) und Briкетieren vor oder nach der Kohlensäurebehandlung besteht, wird das Salz in geruchloser, beständiger Form erhalten.

Die Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Lothringen (D. R. P. 313 928) hat sich ein Verfahren zur kon-