

Die Einwirkung von Selen auf hochsiedende Mineralöle.

Von Dr. KARL GRAEFE, Dresden.

(Eingeg. 30./9. 1921.)

Leitet man durch erhitztes Schmieröl Sauerstoff, so tritt eine lebhaftere Reaktion ein. War das Öl anfangs transparent, wird es nach wenigen Minuten dunkler und verwandelt sich schließlich in eine bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssige oder feste Masse. Durch Kontrollversuche kann man eine fortschreitende Zunahme an in Ätheralkohol unlöslichen Asphaltstoffen feststellen. Neben gasförmigen Reaktionsprodukten entsteht in der Hauptsache Wasser, außerdem eine Anzahl Aldehyd- und Fettsäuren.

Das zum Versuch vorliegende Öl war der raffinierte Rückstand eines Texaserdöls und zeigte folgende Eigenschaften:

Aussehen: durchscheinend, rötlichgelb

Spez. Gew. bei 15°: 0,921

Viskosität 15°: 4,1 fe

Brennpunkt: 214°

Flammpunkt: 188°

Siedeanalyse: bis 350° kein Übergang

Säurezahl: —

Jodzahl: 11,2

Verseifungszahl: —

Asphaltgehalt: —

Schwefelgehalt: 0,38%

Mittleres Molekulargewicht: 368.

Während des Durchlebens von Sauerstoff wurde die Temperatur des Öles auf 300° gehalten. Eine während des Oxydationsprozesses entnommene Gasprobe gab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Dampfförmige CH-Stoffe . . . 3,0%

Kohlensäure . . . 8,7%

Schwere CH-Stoffe . . . 11,0%

Sauerstoff (überschüssiger) 41,2%

Kohlenoxyd . . . 26,0%

Nach Durchleiten von 36 Litern Sauerstoff hatte sich das Öl in eine bei gewöhnlicher Temperatur zähe, schwarze Masse vom spez. Gewicht 0,998 und vom Schmelzpunkt 48,1° verwandelt, die Säurezahl betrug 8,4, die Verseifungszahl 19,6. Die Fällung mit Ätheralkohol ergab 39,71% Asphaltstoffe. Das mittlere Molekulargewicht erhöhte sich auf 640.

Erhitzte ich dasselbe Öl, wie es oben beschrieben wurde, mit Schwefelblume, so entwicken schon bei 120° merkliche Mengen von Schwefelwasserstoff, entsprechend der Bildung von Wasser bei der Behandlung mit Sauerstoff. Die Gasentwicklung nahm zu, je mehr erhitzt wurde.

Es ist von Interesse, daß schon John Galletly in den Chemical News (1871) ein Verfahren angegeben hatte, nach welchem man im Laboratorium einen wasserstofffreien Schwefelwasserstoff herstellt, indem man ein Gemenge von einem Teil Paraffin und einem Teil Schwefel erhitzt. Johnstone und Fletscher brachten diese Methode 1876 erneut in Vorschlag.

Eine 25 Stunden lange Erhitzung von 50 g Öl mit 5 g Schwefelblume auf 300° ergab ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 45°. Während der Reaktion entnommene Gasproben zeigten folgende Zusammensetzung:

	I.	II. (15 Min. später)
Schwefelwasserstoff . .	68,3%	59,4%
Dampfförmige CH-Stoffe .	3,7%	4,4%
Schwere CH-Stoffe . .	2,8%	3,4%

Mit Ätheralkohol ließen sich 44,6% Asphaltstoffe ausfällen. Mittleres Molekulargewicht 580.

Im Bulletin de la Société chimique (XXXIV, 69) veröffentlichten Etard und Moissan ein Verfahren zur Herstellung von Selenwasserstoff aus Kolophen und Selen (B. B. 13, 1; S. 1862, Jahrg. 1880). Sie erhitzten ein Gemisch aus beiden und reinigten das dabei sich entwickelnde Gas durch Hindurchleiten durch Schwefelsäure sowie durch ein mit Asbest gefülltes Rohr.

Da sich beim Erhitzen von Kolophonium mit Schwefel Schwefelwasserstoff entwickelt, ist anzunehmen, daß sich das Schwefelmolekül anlagert und Polysulfide bildet. Unter gewissen Reaktionsbedingungen findet dann eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff statt. Bei Einwirkung von Selen auf Kolophonium ergibt sich wahrscheinlich derselbe Vorgang: Bildung labiler Polyselenide und ihr Zerfall unter Wasserstoffabspaltung, wobei sich Selenwasserstoff bildet.

Läßt man Selen auf hochsiedende Erdölkohlenwasserstoffe einwirken, so zeigen sich ähnliche Reaktionserscheinungen. Es entwickeln sich große Mengen von Selenwasserstoff, das Öl selbst wird dunkel und geht in eine bei gewöhnlicher Temperatur feste asphaltähnliche Masse über. Aus der Ermittlung der Erstarrungspunktdpression (mit Hilfe von Paradichlorbenzol) läßt sich eine weitgehende Polymerisation der Kohlenwasserstoffmoleküle feststellen, was sich schon bei Behand-

lung des Öles mit Sauerstoff oder Schwefel ergab. Es sei hierbei auf die Bildung der Naturasphalte aus Erdöl verwiesen, bei welchem Vorgang ebenfalls die Polymerisation eine wichtige Rolle spielt.

Bei Ausführung des Versuches wurde das Selen (amorph) feingepulvert in das oben bezeichnete Schmieröl eingetragen, worauf beim Schütteln eine grüne Emulsion entstand. Beim Erhitzen wurde diese Emulsion nach Überschreiten des Schmelzpunktes des Selen (144°) klar und nahm eine dunkelrote Farbe an. Das geschmolzene Selen ballte sich zusammen und ging bei 150—160° in den metallischen Zustand über. Schon bei 160° war eine schwache Entwicklung von Selenwasserstoff durch Geruch wahrnehmbar. Die Gasentwicklung nahm mit steigender Temperatur zu, und bei 180° wurde Bleipapier intensiv geschwärzt. Unter Einhaltung einer Temperatur von 300° entwickelte sich ein kontinuierlicher Gasstrom, der bei anfangs starker Reaktion bald an Intensität nachließ. Einige rasch hintereinander vorgenommene Gasanalysen zeigten folgende Ergebnisse:

	I.	II.	III.
Selenwasserstoff . . .	82,3%	74,6%	56,9%
Dampfförmige CH-Stoffe .	0,8%	1,9%	4,9%
Schwere CH-Stoffe . .	1,4%	1,2%	7,1%

Weber prüfte, einer Anregung Hempels folgend, die Ausbeute der verschiedenen Methoden zur Darstellung von Selenwasserstoff (Diss. Dresden 1910) und erhielt beim Erhitzen von Kolophonium mit Selen im günstigsten Falle ein an H₂Se 30%iges Gas. Als ertragreichste Darstellungsweise empfiehlt er die Entwicklung aus Selenen und Salzsäure, nach welcher er im günstigsten Falle ein 88,3%iges Gas erhielt.

Kommt es also darauf an, ein völlig wasserstoffreines Selenwasserstoffgas darzustellen, kann man sich auch einer Mischung von hochsiedendem Mineralöl mit Selen bedienen. Zur Vermeidung von Verunreinigungen durch Schwefelwasserstoff empfiehlt sich die Verwendung schwefelarmer oder schwefelfreier Öle. Durch Vorschaltung geeigneter Waschflüssigkeiten (Mineralöle) kommt man der Ausbeute der erwähnten anorganischen Methode noch näher.

Der hinterbleibende Ölrückstand wurde durch Extraktion mit Benzol von den Resten des Selen getrennt und stellte eine bei 35,9° schmelzende schwarze Masse dar, welche 1,31% Selen chemisch gebunden enthielt. Ätheralkohol fällte 33,7% Asphaltstoffe. Das mittlere Molekulargewicht erhöhte sich von 368 auf 450. [A. 224.]

Die bemerkenswerten Arbeiten der Jahre 1916—1920 aus dem Gebiete der Lederindustrie.

Von R. LAUFFMANN.

(Eingeg. 24./9. 1921.)

(Schluß von Seite 505.)

Pflanzliche Gerbstoffe.

W. Moeller (Collegium 1916, S. 1) entwickelt als Fortführung und Ergänzung einer früheren Veröffentlichung (Collegium 1915, S. 49) unter Zugrundelegung der Theorie von P. P. von Weimarn neuartige Anschauungen über die Natur und Zusammensetzung der pflanzlichen Gerbstoffe und ihrer Lösungen. Danach enthalten alle pflanzlichen Gerbstoffe eine lösliche kristallinische Verbindung und ein unlösliches Gel. Beim Auslaugen der Gerbstoffe mit Wasser wird das Gel durch die Lösung des kristallinischen Körpers peptisiert. Der Peptisator ist ein dem Tannin ähnlicher Körper, die peptisierten Stoffe bestehen aus Ellagsäure, Katechin und deren Polymeren, die Moeller als Polymerisationsprodukte des Tannins betrachtet und unter der Bezeichnung „Phlobaphene“ zusammenfaßt. Die in den Gerbebrühen sich unlöslich abscheidenden Phlobaphene bestehen nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, aus chemischen Umwandlungsprodukten (Oxydations- oder Anhydrierungsprodukten) der in Lösung gegangenen Gerbstoffe, sondern finden sich bereits in der Pflanze fertig gebildet vor und scheiden sich in den Brühen aus, da der Peptisator, das Tannin, zersetzt und dadurch das Peptisationsgleichgewicht gestört wird. Die Verschiedenheiten der einzelnen Gerbstoffe sind dadurch verursacht, daß in diesen Peptisator und peptisierte Substanz in verschiedenen Verhältnissen vorhanden sind. Die Pyrogallolgerbstoffe enthalten in überwiegender Menge den Tanninpeptisator und wenig Ellagsäure oder deren Phlobaphene. Die Pyrokatechingerbstoffe enthalten dagegen den Tanninpeptisator nur in geringer Menge und überwiegend Katechin oder dessen Polymere. Die disperse Phase der peptisierten Substanz ist beim Ausscheiden aus Gerbstofflösungen zunächst flüssig. Die kolloiden Gerbstofflösungen stellen demnach Emulsionen dar.

Ferner stellte Moeller ultramikroskopisch die Anzahl der unter gleichen Bedingungen in den Lösungen der einzelnen Gerbstoffe vorhandenen kleinsten Teilchen (Submikronen) fest und erhielt bei den einzelnen Gerbstoffen für die so gefundenen „Ultrawerte“ außerordentlich große Verschiedenheiten. Nach Moeller stehen Ultrawert

und Gerbwert in gewissen Beziehungen, indem die gewichtmachenden Eigenschaften mit der Zunahme des Ultrawertes zunehmen. Außerdem wird aber der Gerbwert auch durch die Form und Größe der Teilchen mit bestimmt. Die Form und Struktur der Submikronen erwies sich als kristallinisch.

Moeller gründet seine Anschauung über die Natur der Gerbstoffe auf Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen, wobei die Löslichkeit der durch Ausziehen der Gerbmittel mit heißem Alkohol und Eingießen in Wasser sich ausscheidenden „Phlobaphene“ in Tanninlösungen ermittelt und gefunden wurde, daß das Lösungsvermögen der Tanninlösung für die Katechinphlobaphene wesentlich größer ist als für die Ellagsäurephlobaphene.

Lauffmann (Ledertechnische Rundschau 1916, S. 181) hat gegen diese Untersuchungsergebnisse neben anderen auch den Einwand erhoben, daß, wie Moeller selbst bemerkt, die abgeschiedenen Phlobaphene bereits kolloidchemische Umwandlungen erfahren haben und außerdem noch größere oder geringere Mengen des Tanninpeptisators enthalten, daß daher aus den mit solchen Stoffen und auf solchem Wege erhaltenen Laboratoriumsergebnissen keine Schlußfolgerungen auf die Natur und Zusammensetzung der natürlichen in der Pflanze vorhandenen Stoffe gezogen werden können.

Mit Bezug auf die Konstitution der Gerbstoffe hatte Moeller schon früher (Collegium 1915, S. 49) die Ansicht entwickelt, daß die Gerbstoffe in der Hauptsache eine chinoiden Struktur besitzen, daß daher bei der Bildung der Gerbstoffe im Pflanzenkörper und bei der Gerbung die wichtigsten Eigenschaften der Chinone namentlich die Polymerisations- und Additionsreaktionen mit Phenolen eine wichtige Rolle spielen. In einer weiteren Arbeit (Collegium 1919, S. 11) behandelt Moeller ausführlicher die Struktur, die Polymerisations- und Kondensationserscheinungen der Benzochinone, der Polymeren dieser und verwandter Körper, sowie deren Beziehungen zu den pflanzlichen Gerbstoffen, sodann auch die Entstehung der Phlobaphene, deren Konstitution und Eigenschaften.

Georg Grassner (Collegium 1920, S. 17) untersuchte das elektrochemische Verhalten der pflanzlichen Gerbstoffe, der Mischung dieser für sich und mit anderen Gerbstoffen, sowie der Adsorptionsverbindungen und Abbauprodukte der pflanzlichen Gerbstoffe. Danach zeigen die meisten Gerbstoffe, da sie zur Anode wandern, eine negative Ladung. Die Gegenwart von Kationen verhindert im allgemeinen das elektroosmotische Wandern der Gerbstoffe. Dieses erfolgt erst, wenn der Hauptteil der Kationen abgewandert ist. In den meisten Fällen werden die Gerbstoffe durch Elektrolyse zersetzt, und zwar in teils unlösliche, teils lösliche Stoffe. Die Elektrolyse ermöglicht die qualitative Trennung verschiedener Gerbstoffe, jedoch nicht die Reinigung und Isolierung von Gerbstoffen und ihren Auszügen, da letztere durch sekundäre Vorgänge starke Veränderungen erleiden. Aus diesem Grunde hat auch der Abbau der Gerbstoffe durch Elektrolyse keinen guten Erfolg. Mit Hilfe eines elektroosmotischen Untersuchungsverfahrens kann Mangrove in Quebracho- und anderen Auszügen, sowie Sulfitecelluloseauszug und Neradol D in Gerbstoffgemischen, ferner Sulfat, Bisulfat und Zucker in Gerbstoffauszügen nachgewiesen werden.

W. Moeller (Der Gerber 1916, S. 143; Collegium 1916, S. 330, 385, 453) spricht die Ansicht aus, daß die Huminstoffe auch in kolloidchemischer Hinsicht eine große Ähnlichkeit mit den Gerbstoffen besitzen und kommt ferner auf Grund von Untersuchungen über die Einwirkung von Gärungsbakterien auf Gerbstoffauszüge und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß alkalische Lösungen mehrwertiger Phenole Humussäure zu bilden vermögen zu dem Ergebnis, daß pflanzliche Gerbstoffauszüge, die Pyrogallol oder Ellagsäure enthalten, wenn sie unter bestimmten Bedingungen der oxydativen Gärung unterliegen, bei längerer Lagerung Humussäure bilden oder enthalten können. Moeller fand ferner, daß Humussäure auf Gerbstoffe, besonders Protokatechingerbstoff, absorbierend wirkt und eine wesentliche gerberische Wirksamkeit nicht besitzt, so daß durch die Umwandlung von Gerbstoff in Humussäure und durch deren Gegenwart in Gerbstoffauszügen die gerberische Wirksamkeit letzterer herabgesetzt wird.

Bei weiteren Untersuchungen über die Umwandlung von Gerbstoff in Humussäure fand Moeller (Collegium 1917, S. 49), daß eine derartige Umbildung nicht nur bei Lagerung von Gerbstoffauszügen, sondern auch bei deren Verwendung in Brühen, insbesondere bei der Faßgerbung, vor sich gehen kann und in der Hauptsache durch gewisse fermentartige Stoffe, Polyphenoloxidasen (Phenolasen) bewirkt wird. Die Wirkung der Humussäure bildenden Fermente und demnach die Entstehung von Humussäure kann durch eine ganze Anzahl von Stoffen, z. B. Phenol, Thymol, Salicylsäure, Toluol verhindert werden.

Die Umwandlung von Gerbstoff in Humussäure ist auch in analytischer Hinsicht von Bedeutung, da die Huminstoffe sich bei der Reaktion nach Procter-Hirst mit Anilin und Salzsäure ähnlich verhalten wie Sulfitecelluloseauszug und daher die Gegenwart des letzteren bei der Prüfung von Gerbstoffauszügen durch die Anwesenheit von Humussäure vorgetäuscht werden kann (s. Collegium 1916, S. 333).

J. Paeßler (Lederztg. 1918, Nr. 148 u. Fortsetzungen) bespricht Konstitution, chemische und physikalische Eigenschaften der pflanzlichen Gerbstoffe, das Verhalten dieser gegenüber äußeren Einflüssen, ferner die Zusammensetzung der pflanzlichen Gerbmittel und erörtert ferner auch die vorteilhafte Ausnutzung der pflanzlichen Gerbstoffe und die Entstehung von Lederfehlern bei unsachgemäßer Arbeit.

In einer weiteren Arbeit behandelt J. Paeßler (Ledertechnische Rundschau 1916, S. 13) die Rinde und das Holz der Edelkastanie, worüber in der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie umfangreiche Untersuchungen ausgeführt werden, und die Bedeutung der Edelkastanie, insbesondere für die einheimische Gerbstoffherzeugung und Lederindustrie. Das Kastanienholz wurde früher nur in Frankreich und Italien in umfangreicher Weise zur Herstellung von Gerbstoffauszügen benutzt. Während des Krieges wurde auch das Holz der in Süddeutschland in nicht unbeträchtlicher Menge vorhandenen Bestände der Edelkastanie zur Erzeugung von Gerbstoffauszügen herangezogen. Bei Kastanienholz nimmt wie beim Eichenholz der Gerbstoffgehalt mit dem Alter der Bäume zu; doch ist in Gegensatz zu letzterem auch Kastanienholz jüngerer, etwa 12–18jähriger Bäume schon genügend gerbstoffhaltig. Auch die Rinde der Edelkastanie ist gerbstoffreich, so daß die Rinde als Gerbmittel für sich gerberisch verwertet oder zusammen mit dem Holz auf Gerbstoffauszüge verarbeitet werden kann. Der Gerbstoffgehalt beträgt in lufttrocknem Zustande bei dem Holz etwa 7–12, bei der Rinde 8–14 v. H. Die Edelkastanie wächst schneller als die Eiche und liefert in Rinde und Holz im gleichen Alter der Bäume etwa das 4–7fache an Gerbstoff gegenüber der Rindennutzung im Eichenschälwald. Paeßler hat deshalb vorgeschlagen, in jenen Gegenden Deutschlands, wo wie in Süddeutschland die Edelkastanie gut gedeiht, diese statt der Eiche zur Gerbstoffgewinnung anzupflanzen. Zu diesem Vorschlag haben sich Forstfachleute, z. B. Fabricius (Ledertechnische Rundschau 1917, S. 198), der außerdem auf den hohen Nutzungswert des Kastanienholzes hinweist, zustimmend geäußert.

In einer Reihe weiterer Arbeiten, die Angaben über Gewinnung, Zusammensetzung und gerberische Bedeutung sowie alles sonstige Wissenswerte über die betreffenden Gerbmittel und die daraus hergestellten Gerbstoffauszüge enthalten, behandelt Paeßler die Fichtenrinde (Der Gerber 1916, S. 2), die Eichenrinde (Ledertechn. Rundschau 1916, S. 109), Valonea und Trillo (Ledertechn. Rundschau 1917, S. 117), die Knoppeln und sonstigen Gallen (Ledertechn. Rundschau 1919, S. 1), Eichenholz und Eichenholzauszug (Ledertechn. Rundschau 1919, S. 25).

H. G. Bennett (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 519) behandelt die wichtigsten in den „löslichen Nichtgerbstoffen“ der Gerbmittel enthaltenen Stoffe sowie deren praktische Bedeutung für die Gerberei. Es handelt sich dabei namentlich um zuckerartige Stoffe, Eiweißstoffe, phenolartige Stoffe, Ligninstoffe und anorganische Salze. Die gerberische Bedeutung der Zuckerstoffe beruht darauf, daß sie durch Gärungserscheinungen die für die Erzielung eines bestimmten Charakters des Leders wichtigen Säuren, insbesondere Essigsäure und Milchsäure bilden. Die Eiweißstoffe sind teils in unlöslicher, teils in löslicher Form vorhanden, so daß die löslichen Nichtgerbstoffe fast stets Eiweißstoffe enthalten. Sie haben insofern praktischen Wert, als sie neben den durch die Haut in die Gerbbühe gelangenden Eiweißstoffen die Nährstoffe für die Gärung und Säurebildung hervorrufoenden Mikroorganismen abgeben. Die wichtigsten Nichtgerbstoffe mit Phenolcharakter sind die den Gerbstoffen nahestehenden Flavone, Katechine und Phenolsäuren. Die Flavone verleihen dem Leder gelbliche Farbtöne und bestimmen zusammen mit den Phlobaphenen in wesentlichem Maße die Farbe des Leders. Die kristallinen Katechine finden sich in fast allen Protokatechingerbstoffen, besonders im Gambier und Katechu. Die Meinungen über die Wirksamkeit dieser Stoffe bei der Gerbung sind geteilt. Einerseits wird angenommen, daß sie nur füllende Eigenschaften besitzen, andererseits, daß sie von der Haut gebunden werden und dann auch Gewicht machen, daß sie aber andererseits die Aufnahme der Gerbstoffe durch die Haut beeinträchtigen. Die Ligninstoffe werden zwar von der Haut aufgenommen, behindern aber die Adsorption der Gerbstoffe durch die Haut und wirken daher ungünstig auf die Lederausbeute. Die praktische Bedeutung der anorganischen Salze besteht darin, daß sie die Wirkung der Gerbstoffe mildern, indem sie nicht nur den an sich schwachen Säurecharakter der Gerbstoffe noch mehr vermindern, sondern sich auch bis zu einem gewissen Grade mit den Gerbstoffen verbinden und so deren Wirkung auf die Haut teilweise aufzuheben vermögen.

Es seien nun die Arbeiten über Prüfung und Untersuchung der Gerbstoffe angeführt.

W. Moeller (Collegium 1920, S. 307) fand bei Untersuchungen über die Adsorption von Gerbstoffen durch Hautpulver, daß bei der Gerbstoffuntersuchung mit letzterem durch den Gerbstoff Hautsubstanz hydrolysiert wird und daß nicht unwesentliche Mengen der Produkte der Hydrolyse in die Lösung der Nichtgerbstoffe übergehen, so daß letztere zu hoch ausfallen und sich daher ein falsches Bild über die Zusammensetzung der Gerbmittel ergibt. Durch die übliche Chromierung des Hautpulvers wird die Fehlerquelle nicht vermieden, so daß eine andere Vorbehandlung des Hautpulvers aufgefunden werden muß, die letzterem einen genügenden Schutz vor hydrolysierenden Einflüssen verleiht.

R. Kobert hat in früheren Arbeiten (Collegium 1915, S. 108 u. 321) ein Verfahren zur Bewertung von Gerbstoffen angegeben, wobei die Gerbstoffe aus ihren Lösungen durch Blutkörperchen unter Agglutination niedergeschlagen und die geringste Menge Gerbstoff bestimmt wird, die aus den durch Kochsalz isotonisch gemachten Lösungen eben noch durch 5 ccm 1%iger Blutkörperchensuspension ausgefällt wird. In einer weiteren Arbeit beschreibt Kobert (Collegium 1916, S. 164) eingehend die Technik des Untersuchungsverfahrens und teilt

dabei die für Drogen und für reine Gerbstoffe erhaltenen Untersuchungsergebnisse mit.

R. Lauffmann (Ledertechnische Rundschau 1919, S. 61) hat untersucht, wie sich die Lösungen, sowie die bei der Kalischmelze erhaltenen Produkte der Gerbstoffauszüge bei der Fichtenspanreaktion verhalten und ein hierauf begründetes Verfahren zur Prüfung und Unterscheidung der Gerbstoffe angegeben. Es ergab sich, daß die Fichtenspanreaktion bei der Kalischmelze bei den Pyrokatechingerbstoffauszügen von Quebracho unbehandelt, unsulfitiert und von Mimosenrinde stark, von Fichtenrinde und Mangrovenrinde mäßig stark, von Gambier und Katechu schwach positiv, bei den Pyrogallolgerbstoffauszügen wie auch bei Eichenrindenauszug schwach positiv, bei den Gerbstofflösungen bei den Pyrogallolgerbstoffauszügen von Eichenholz schwach positiv, im übrigen negativ, bei den Pyrokatechingerbstoffauszügen von Mangrovenrinde negativ, von Quebracho behandelt und sulfitiert schwach, Mimosenrinde und Fichtenrinde mäßig stark, von Gambier und Katechu sehr stark positiv ausfällt. Aus weiteren Untersuchungen schließt Lauffmann, daß Phloroglucin als ein Bestandteil der Gerbstoffauszüge nicht in Frage kommt und daß die positive Fichtenspanreaktion nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, durch im Fichtenholz enthaltenes Vanillin hervorgerufen sein kann.

R. Lauffmann (Ledertechnische Rundschau 1917, S. 161) bestimmte ferner bei Eichenrinde, Fichtenrinde, Eichenholz und deren Auszügen, sowie Quebrachoauszug und Gemischen einiger Auszüge die Menge der beim Kochen mit Formaldehyd und Salzsäure erhaltenen Niederschläge und fand, daß die durch Umrechnung letzterer auf 100 Teile

Gesamtlösliches erhaltenen als „Formaldehydfällungszahlen“ bezeichneten Werte namentlich in Verbindung mit den anderen Prüfungsverfahren zur Kennzeichnung der Gerbstoffe mit herangezogen werden können.

Bei weiteren Untersuchungen fand Lauffmann (Ledertechnische Rundschau 1918, S. 97), daß die pflanzlichen Gerbstoffe wie mit Formaldehyd auch mit Furfurol bei Gegenwart von Salzsäure beim Kochen Kondensationsprodukte liefern, und daß diese Reaktion in ähnlicher Weise wie die Reaktion mit Formaldehyd und Salzsäure qualitativ und bei Ermittlung der Menge der Niederschläge und Bestimmung der „Furfurolfällungszahlen“ ebenfalls zur Prüfung und Unterscheidung der Gerbstoffe dienen kann. Bei Bestimmung der Formaldehyd- oder Furfurolfällungszahlen wird in folgender Weise verfahren: 50 ccm der Gerbstofflösung von Analysenstärke werden mit 25 ccm einer durch Mischen von 100 ccm starker Salzsäure, 100 ccm Wasser und 150 ccm 40%iger Formaldehydlösung oder mit je 20 ccm klarer, 7%iger, wässriger Furfurolösung und 20%iger Salzsäure vermischt. Das Gemisch wird eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, durch ein gewogenes Filter, am besten Goochtiegel mit Asbesteinlage, filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen, mit dem Filter in einer Schale im Wassertrockenschrank bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet und der Niederschlag auf 100 Teile Gesamtlösliches berechnet, das durch Abdampfen von 50 ccm Filtrat der Gerbstofflösung, Trocknen usw. erhalten wird. Es wurden dabei folgende Formaldehyd- oder Furfurolfällungszahlen gefunden:

Auszug von	Quebracho	Fichtenrinde	Mimosenrinde	Mangrovenrinde	Gambier	Kastanienholz	Eichenholz	Sumach	Valonea	Myrobalanen	Dividivi	Eichenrinde
Furfurolreaktion	76–112	37–47	100, 112	79	101, 109	12–14	17–21	12–24	13, 27	11, 14	7	40–53
Formaldehydreaktion . . .	82–102	40–50	96	71	80, 84	7–11	12–15	11–17	6, 11	6, 11	3	42–62

Ein von J. A. Wilson und E. J. Kern (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1920, S. 295) angegebenes Verfahren zur Bestimmung des Gerbstoffes oder des wahren Gerbwertes der Gerbmittel besteht in folgendem: Eine bestimmte Menge Hautpulver wird mit einer bestimmten Menge Gerbstofflösung geschüttelt, deren Konzentration durch geeignete Einwäge so eingerichtet wird, daß aller Gerbstoff vom Hautpulver aufgenommen wird, derart, daß das Filtrat vom Hautpulver mit Kochsalz-Gelatinelösung keine Fällung mehr gibt. Das Hautpulver wird dann ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Eisenchloridlösung keine dunkle Färbung mehr gibt, bei Zimmertemperatur getrocknet und dann der Gehalt des gegerbten Hautpulvers an Wasser, Asche, Fett und Hautsubstanz bestimmt. Nach Abzug der Summe der Prozente dieser Bestandteile von 100% ergibt sich der Gerbstoffgehalt des Hautpulvers und durch Division der auf 100 Teile Hautsubstanz kommenden Teile Gerbstoff durch die auf 100 Teile Hautsubstanz entfallenden Teile Gerbmittel oder Gerbstoffauszug deren Gerbwert. Wilson und Kern fanden, daß nach diesem Verfahren um 43–220% niedrigere Werte gefunden werden als nach dem Schüttelverfahren und führen dieses darauf zurück, daß bei letzterem Verfahren aus der Gerbstofflösung auch Nichtgerbstoffe, z. B. Gallussäure, aufgenommen werden.

G. W. Schultz und T. Blackadder (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1920, S. 654) haben dieses Verfahren nachgeprüft und damit keine befriedigenden Ergebnisse erhalten, was namentlich darauf zurückgeführt wird, daß dabei weder eine wasserbeständige, noch eine durch die ganze Masse des Hautpulvers gleichmäßige Verbindung des Gerbstoffes mit Hautpulver gebildet wird, und daß das nach dem Auswaschen, Trocknen und Mahlen erhaltene Hautpulver eine ungleichmäßige Zusammensetzung zeigt.

F. T. Lee (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 114) gibt ein Verfahren zur Gerbstoffbestimmung an, wobei einerseits 5 ccm der nicht mehr wie 1 g Gerbstoff im Liter enthaltenden Gerbstofflösung, andererseits 6 ccm (entsprechend 5 ccm der ursprünglichen Lösung) der nach dem Hautpulverschüttelverfahren erhaltenen Nichtgerbstofflösung mit

25 ccm $\frac{n}{50}$ Jodlösung oxydiert und der Überschuß des Jodes unter

Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{n}{50}$ Thiosulfatlösung zurücktitriert wird.

Ferner wird die „Gallussäurezahl“ bestimmt und nach den für das Löwenhalsche Verfahren geltenden Faktoren auf Gerbstoff umgerechnet. 5 ccm einer 0,1%igen Lösung reiner Gallussäure sollen 4,1 ccm

$\frac{n}{50}$ Jodlösung verbrauchen. Die Berechnung des Gerbstoffes erfolgt nach folgendem Beispiel:

$$5 \text{ ccm Gallussäurelösung} = 4,1 \text{ ccm } \frac{n}{50} \text{ Jod}$$

$$5 \text{ „ Gerbstoff + Nichtgerbstoff} = 7,5 \text{ ccm } \frac{n}{50} \text{ Jod}$$

$$6 \text{ „ Nichtgerbstofflösung} = 0,7 \text{ ccm } \frac{n}{50} \text{ Jod}$$

$$5 \text{ „ Gerbstoff} = 6,8 \text{ ccm } \frac{n}{50} \text{ Jod.}$$

$\frac{6,8}{4,1} \cdot 10 = 2,76 \text{ g Gerbstoff im Liter, d. h. } 27,6\% \text{ Gerbstoff, wenn zur Untersuchung } 10 \text{ g Gerbstoffauszug im Liter gelöst wurden.}$

Es wurden nach diesem Verfahren bei Mimosenrinde und Myrobalanen in frischem und ausgelaugtem Zustande sowie bei einigen Gerbstoffauszügen Ergebnisse erhalten, die mit denjenigen nach dem Schüttelverfahren gut übereinstimmen.

P. Sing und P. Ghose (J. Soc. Chem. Ind. 1916, S. 159) verwenden zur Gerbstoffbestimmung als Adsorptionsmittel gepulvertes, wasserfreies Nickelhydroxyd. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse sollen mit denjenigen des Hautpulverschüttelverfahrens übereinstimmen.

Theorie der Gerbung.

W. Moeller (Collegium 1916, S. 316) hat entsprechend seinen Anschauungen über den Peptisationszustand der Gerbstofflösungen und auf Grund von Versuchsergebnissen eine kolloidchemische Theorie der Gerbung entwickelt. Moeller fand, daß bei der Dialyse von Gerbstofflösungen nur der Peptisator diffundiert, die peptisierte Substanz dagegen im Dialysator zurückbleibt und leitet aus dieser Erscheinung das Wesen des Gerbvorganges ab. Danach besteht letzterer in einer Trennung (Depeptisation) der peptisierten Substanz vom Peptisator auf den Fibrillen der Hautfaser, wobei die peptisierte Substanz die Hautfaser in Form von Mikrokristallen als dünne, durchlässige Schicht umlagert, während der Peptisator durch die so entstandene Membran in die Haut diffundiert und mit dieser eine feste Lösung bildet. Die feste Lösung von Hautsubstanz mit Tanninpeptisator ist für die Wasserbeständigkeit des Leders von großer Bedeutung, und es steht letztere im umgekehrten Verhältnis zur Menge des aufgenommenen Peptisators. Die Wasserbeständigkeit des Leders ist ferner abhängig von der Art und Menge der aufgenommenen peptisierten Substanz und steht im direkten Verhältnis zu letzterer. Die Veränderungen, die mit den Gerbstoffkolloiden nach der Aufnahme durch die Hautsubstanz vor sich gehen, beruhen lediglich auf kolloiden, irreversiblen Zustandsänderungen, ohne daß dabei chemische Umwandlungsprozesse stattfinden.

W. Moeller findet ferner auf Grund von Versuchen, daß seine Peptisationstheorie der Gerbung auch für die Sämischerbung (Collegium 1919, S. 61, 237; 1920, S. 12, 69) Geltung hat. Der zur Sämischerbung verwendete Tran enthält allerdings keine Stoffe, die als Peptisator dienen können. Letzterer wird aber in geringer Menge von der Haut in Form von Abbauprodukten letzterer oder Aminosäuren geliefert. Das in der Praxis angewandte Verfahren der Sämischerbung ist daher vom wissenschaftlichen Standpunkt aus betrachtet unzulänglich und umständlich. Wenn man dagegen dem Fett ein Peptisationsmittel, wofür das einwertige Phenol als geeignet befunden wurde, zusetzt, so wird nicht nur die Gerbung mit Tran beschleunigt, sondern es besitzt unter solchen Umständen auch oxydierter Tran (Degras) eine gute Gerbwirkung. Dies führt Moeller als einen Beweis dafür an, daß die Auffassung von Fahrion (Neuere Gerbtheorien und Gerbmethoden, S. 38), wonach nur die bei der Gerbung mit Tran entstehenden freien Fettsäuren im status nascendi, nicht aber oxydierte Trane gerbend wirken, nicht richtig ist. Da ferner bei der Gerbung mit Gemischen von Degras und Phenol Wasser aus der Haut austritt, nicht aber bei der Gerbung mit Gemischen von Tran und Phenol, so schließt

Moeller, daß die Oxydation des Tranes bei der Sämischgerbung in der Hauptsache durch das in der Haut enthaltene Wasser bewirkt wird. Es zeigte sich ferner, daß auch Ölsäure und Stearinsäure bei Zusatz von Phenolen gerbend wirken. Bei weiteren Versuchen kam Moeller (Collegium 1919, S. 72) zu dem Ergebnis, daß auch Kohlenwasserstoffe (Mineralöl, sowie nach D.R.P. Nr. 262333 hergestellte Säureharze) in Gemischen mit Peptisatoren, z. B. Phenol, gerbend wirken und stellt auf Grund dieser Tatsache fest, daß zur Auslösung der gerbenden Wirkung ein bestimmtes Radikal (Hydroxylgruppe, Karboxylgruppe) nicht nötig ist.

Bei der Gerbung mit Aldehyden (z. B. dem hierfür praktisch verwendeten Formaldehyd) spielt nach Moeller die Peptisationstheorie ebenfalls eine Rolle (Collegium 1920, S. 199). Es tritt zwar zunächst eine chemische Reaktion zwischen den Spaltungsprodukten der Haut und dem Aldehyd ein. Die so entstandenen Produkte tragen jedoch nichts zur Gerbung bei, da sie wasserlöslich sind. Die eigentliche Gerbung erfolgt vielmehr durch die aus dem überschüssigen Formaldehyd gebildeten unlöslichen Polymeren und Kondensationsprodukte, die dabei von dem als Peptisator wirkenden unveränderten Formaldehyd getrennt werden, unter fermentativer Begünstigung durch die Haut.

Auch auf die verschiedenen Mineralgerbungen ist nach Moeller (Collegium 1919, S. 101) die Peptisationstheorie anwendbar. Es sind jedoch z. B. die Lösungen der Sulfate von Chrom, Eisen und Aluminium für sich allein in unverändertem Zustande entweder gar keine oder nur schwache Gerbmittel und werden erst durch die Haut in peptisierte Systeme übergeführt. Bei der Weißgerbung, wobei mit dem Alaun zusammen Kochsalz angewandt wird, besteht die Wirkung des Kochsalzes darin, daß es die Spaltung des Aluminiumsulfats durch die Haut begünstigt, worauf das Aluminiumsulfat, das zunächst eine wahre Lösung darstellt, in eine kolloide peptisierte Lösung von Aluminiumhydroxyd in nicht peptisiertem Aluminiumsulfat übergeführt wird.

W. Moeller (Ledertechnische Rundschau 1920, S. 89) hat ferner zur Aufklärung der Vorgänge vergleichende Untersuchungen über die Adsorption von Tannin, Quebrachogerbstoff und Phenol durch Hautpulver ausgeführt. Bei dem Phenol trat aus verdünnter Lösung nach 30 Tagen, bei Tannin- und Quebrachogerbstofflösung aber selbst nach monatelanger Einwirkungsdauer ein Gleichgewichtszustand nicht ein. Bei Phenol stellt sich die Aufnahme als ein reiner Adsorptionsvorgang dar, indem aus verdünnten Lösungen verhältnismäßig wenig, und aus konzentrierten Lösungen verhältnismäßig mehr Phenol vom Hautpulver aufgenommen wurde. Das Tannin verhält sich hiervon abweichend, indem in Einklang mit den Ergebnissen von von Schroeder und Paessler die aufgenommene Tanninmenge von gewissen Konzentrationen an nicht steigt, sondern sinkt, und in sehr verdünnten Lösungen die Adsorption des Tannins durch Hautpulver nicht mehr den Adsorptionsgesetzen folgt. Die Adsorption des Quebrachogerbstoffes unterscheidet sich von derjenigen des Tannins wieder in mancherlei Hinsicht, grundsätzlich aber dadurch, daß die aufgenommenen Mengen innerhalb der gleichen Zeiträume wesentlich niedriger sind als bei dem Tannin.

Es wurde ferner gefunden, daß die bei den Versuchen in Lösung gegangene Hautsubstanzmenge im Durchschnitt nur 1,5% beträgt. Dies stimmt ebenfalls mit Ergebnissen von von Schroeder und Paessler (Gerbereichemie 1898, S. 457) überein, die bei zahlreichen Gerbversuchen auf praktischer Grundlage feststellten, daß der Hautsubstanzverlust sowohl bei der Oberleder- als auch bei der Unterledergerbung nur ganz gering ist.

In einer weiteren Arbeit (Ledertechn. Rundsch. 1920, S. 177) definiert Moeller „Gerbstoffe“ als Stoffe, die für sich oder in Berührung mit der Hautsubstanz peptisierte kolloide Lösungen bilden, und die hydrolytisch und fermentative Zersetzung in der Hautsubstanz dadurch verhindern, daß sie in irreversibler Form adsorbiert werden. Es liegt demnach eine Gerbung nicht vor, sobald das Produkt der Einwirkung der betreffenden Stoffe auf die Hautsubstanz gegen kaltes Wasser nicht beständig ist. Bei Prüfung der Wasserbeständigkeit der in der ersten Mitteilung erwähnten, nach dreimonatiger Einwirkung von Phenol, Tannin und Quebracho auf Hautpulver erhaltenen Erzeugnisse zeigte sich nun, daß beim Auswaschen mit kaltem Wasser das Phenol vollständig unter starker, das Tannin zum Teil unter teilweiser hydrolytischer Zersetzung der Hautsubstanz, der Quebrachogerbstoff dagegen in sehr geringer Menge bei sehr geringer hydrolytischer Zersetzung der Hautsubstanz abgegeben wurde, so daß von den betreffenden Stoffen nur Quebracho ein wahrer Gerbstoff ist. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Gerbung aufhört, sobald die Micellenverbindung der Haut durch die hydrolysierenden Stoffe in der Gerbstofflösung angegriffen wird. Verf. bezeichnet daher „Leder“ als tierische Haut, deren Elementarteilchen gegenüber hydrolytischen und fermentativen Einflüssen in Form von submikroskopischen Schicht- und Mischkriställchen der Gerbstoffteilchen geschützt sind. Es handelt sich dabei um eine Umkleidung der Micellen der einzelnen Fibrillen und nicht der Faserkomplexe mit Gerbstoffteilchen, so daß sich diese Erscheinung nicht mehr mikroskopisch, sondern nur ultramikroskopisch erkennen läßt.

Bei Versuchen über die Adsorptionsfähigkeit von Chrom aus Chromsulfatlösung durch Hautpulver unter Berücksichtigung von Zeit, Volum und Konzentration kam Moeller (Collegium 1920, S. 552) zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen: Die durch die Hautsubstanz

aufgenommene größtmögliche Menge Chromoxyd ist in weitestgehendem Maße von dem Volum der Lösung und von dem Zeitfaktor abhängig. Letzterer spielt im kleinen Volum eine geringere, im großen Volum dagegen eine wesentlich größere Rolle. Ein Endpunkt in der Aufnahme wurde bei den Versuchen jedoch nicht erreicht. Moeller zieht hieraus den Schluß, daß es ein Gleichgewicht zwischen Chromoxyd und Hautsubstanz überhaupt nicht gibt, und nimmt an, daß dieses auch für alle anderen Gerbarten gilt und daß scheinbare Endpunkte in der Aufnahme eines Gerbmittels durch die Zwangslage hervorgerufen sind, in der sich die Haut gegenüber dem Gerbmittel unter den jeweiligen Bedingungen befindet. Bei unbegrenzter Ausdehnung der Zeit wird im unbegrenzten Volum unabhängig von der Konzentration eine unbegrenzte Menge Gerbstoff aufgenommen. Neutrale Chromsalzlösungen wirken nicht gerbend, da sie die Hydrolyse der Haut nicht verhindern, sondern Hand in Hand mit der Aufnahme des Chromoxyds die Hautsubstanz hydrolytisch spalten. Wahre Gerbmittel werden die Chromsalzlösungen erst durch Zusatz von Alkali bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages, indem derartige Chromlösungen die Haut nicht oder nur in unwesentlichem Maße hydrolysieren.

Gegen die Theorien und Arbeitsergebnisse von Moeller hat W. Fahrion, der die chemische Theorie der Gerbung vertritt und die Gerbung im wesentlichen als einen Kondensationsvorgang zwischen dem Kollagen der Haut und den Gerbstoffen ansieht, in einer ganzen Anzahl von Veröffentlichungen (Collegium 1917, S. 320; 1918, S. 173 u. 213; 1919, S. 51, 165; 1920, S. 125) Stellung genommen, indem er darlegt, daß die Gerbvorgänge nach seinen Versuchen und theoretischen Anschauungen auch durch chemische Vorgänge erklärt werden können, und daß die Peptisationstheorie für sämtliche Gerbarten unzutreffend oder überflüssig ist.

O. Gerngroß (Collegium 1920, S. 10) macht auf Grund von Versuchsergebnissen betreffend die Einwirkung von Formaldehyd auf Hautpulver ebenfalls Einwände gegen die Gerbtheorie von Moeller mit Bezug auf die Formaldehydgerbung, da die Versuchsergebnisse gegen die Behauptung Moellers sprechen, daß sich bei der Formaldehydgerbung eine Hülle von nichtreaktionsfähigen Formaldehydpolymeren um die Hautfasern bildet und diese schützend umschließt.

Nach Procter und Wilson (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 76; 1920, S. 374) besteht die pflanzliche Gerbung in einer gegenseitigen Ausfällung der entgegengesetzt geladenen Kolloide Haut und Gerbstoff. Die Gerbung erfolgt, indem sich die positive Ladung des Kollagens und die negative Ladung des Gerbstoffes neutralisieren und gleichzeitig eine salzartige Verbindung von Haut und Gerbstoff stattfindet, wobei der pflanzliche Gerbstoff an die Aminogruppen der Hautsubstanz gebunden wird. Bei der Gerbung mit Chrom-, Aluminium- und Eisensalzen bilden sich nach Wilson (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 108), indem das Metall durch die Carboxylgruppen der Hautsubstanz gebunden wird, kolloide Proteinsalze jener Metalle.

H. G. Bennet (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1917, S. 130 u. 161) faßt die Gerbung im wesentlichen als einen Adsorptionsvorgang auf und unterscheidet dabei die primäre Adsorption des Gerbstoffes an der Oberfläche der Hautfasern und eine darauffolgende Diffusion des Gerbstoffes in das Hautgel und Abscheidung des letzteren an der Oberfläche. Außer der Adsorption und Diffusion kommt auch noch die gegenseitige Fällung elektrisch entgegengesetzt geladener Kolloide in Betracht. Es handelt sich dabei jedoch entgegen der Ansicht von Wilson nicht um eine chemische Bindung, sondern um eine Adsorption von Ionen. Eine wichtige Rolle spielen nach Bennett außerdem bei der Vorbereitung der Haut, insbesondere aber auch bei der Gerbung solche Elektrolyte und Nichteinktrolyte, die einen Einfluß auf die Eigenschaften jener kolloiden Lösungen (lyophile Hydrosolen) haben, bei denen eine Beziehung zwischen Kolloidteilchen (disperse Phase) und Außenflüssigkeit (Dispersionsmittel) besteht. Derartige lyotrope Einflüsse machen sich bei der Gerbung in erster Linie bezüglich der Wasseraufnahme durch das Hautgel, in geringerem Maße auch bezüglich der Diffusion und Abscheidung des Gerbstoffes geltend und kommen in der Geschwindigkeit der Gerbung, in der Lederqualität und in der Lederausbeute zum Ausdruck. Bei der Chromgerbung sind lyotrope Einflüsse in noch höherem Maße wirksam als bei der pflanzlichen Gerbung. Alkalisalze und undissoziiertes Chromsulfat verringern die Wasseraufnahme durch die Haut. Als gerbendes Sol ist wahrscheinlich das lyophile Chromhydroxyd wirksam, wobei Adsorption, Diffusion und Abscheidung wie bei der pflanzlichen Gerbung verlaufen. Beim Gerbvorgang wird entweder das adsorbierte Chromhydroxydsol an der Grenzfläche Gel-Sol durch neutralisierende Elektrolytionen gefällt oder es tritt in den letzten Phasen auch eine gegenseitige Fällung von Hautgel und Gerbsol ein.

H. R. Procter und R. W. Griffith (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 612) untersuchten, ob das bei der Gerbung von der Haut adsorbierte Chromsalz denselben Basizitätsgrad besitzt wie das in der ursprünglichen Chrombrühe enthaltene und ob die Adsorption des Chroms durch die Gegenwart von Kochsalz beeinflusst wird, wobei nach den Erfahrungen der Praxis ein weiches, wenn auch flacheres Leder erhalten wird. Es ergab sich, daß das von der Haut aufgenommene Chromsalz etwas basischer ist wie das in der ursprünglichen Chrombrühe vorhandene und daß die aufgenommene Chrommenge und die Schnelligkeit der Gerbung bei Gegenwart von Kochsalz geringer ist, wie bei Abwesenheit des letzteren. Durch Nachbehandlung des chromgaren Leders mit basischen Stoffen z. B. Borax oder kohlen-sauren

Kalk, wodurch die Dauerhaftigkeit des Chromleders erhöht wird, wird die im Leder vorhandene Chromverbindung noch basischer gemacht.

J. A. Wilson und E. A. Gallun (J. Am. Leath. Chem. Assoc. 1920, S. 273) fanden, daß bei Zusatz von Neutralsalzen zur Chrombrühe, wobei Natriumsulfat, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Lithiumchlorid und Magnesiumchlorid herangezogen wurden, die Chromgerbung in einem von der Konzentration der Chrombrühe abhängigen Grade verzögert wird und daß die gerberische Wirksamkeit von Chrombrühen, auch wenn diese denselben Gehalt an Chromoxyd und gleiche Basizität besitzen, bei verschiedenem Gehalt an neutralen Salzen doch ganz verschieden sein kann, so daß nicht nur, wie meist angenommen wird, die Bestimmung des Chromoxyds und der Basizität, sondern auch die Untersuchung auf Neutralsalze für die Beurteilung der gerberischen Wirksamkeit einer Chrombrühe von Wichtigkeit ist.

W. E. Baldwin (J. Am. Leath. Chem. Assoc. 1919, S. 433) untersuchte den Einfluß der Konzentration der Chrombrühen auf die Adsorption von Cr und SO_3 durch die Haut und fand, daß die aufgenommene Menge an Cr und SO_3 mit Zunahme der Konzentration der Brühe stark abnimmt, daß die Höchstmenge an Cr aus Brühen mit 1.2–2.0 g Cr_2O_3 in 100 ccm adsorbiert wird und daß bei niedrigeren Konzentrationen die aufgenommene Chrommenge mit der Verdünnung der Brühe abnimmt. Baldwin nimmt auf Grund seiner Untersuchungsergebnisse an, daß das von der Haut aufgenommene Cr und SO_3 mit dem Kollagen der Hautsubstanz bestimmte chemische Verbindungen bildet, deren Zusammensetzung mit den beim Gleichgewicht vorhandenen verschiedenen Konzentrationen wechselt.

Bei weiteren Untersuchungen, die Baldwin zusammen mit A. W. Thomas (J. Am. Leath. Chem. Assoc. 1920, S. 147) über die Adsorption von Cr und SO_3 ausführte, wurde gefunden, daß nach 96 Stunden die Adsorption noch nicht völlig zum Stillstand gekommen war, daß die aufgenommene Chromverbindung etwa dem Salz Cr OH SO_4 entspricht und mit dem der Chrombrühe übereinstimmt und daß entsprechend den Erfahrungen der Praxis, während der Chromgerbung die Acidität der Chrombrühe zunimmt, indem im Verlauf der Gerbung im Verhältnis zum Chrom immer weniger SO_3 und nach einer Stunde etwa doppelt soviel Chromoxyd als Schwefelsäure an Hautsubstanz gebunden war.

E. Griliches (Zeitschrift für Elektrochemie 1920, S. 342) hat die Vorgänge bei der Einbachchromgerbung bei Verwendung von Blößenstücken und Chromalaunlösung quantitativ verfolgt und ist dabei zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen gekommen: Die Haut nimmt Cr_2O_3 und SO_3 aus Chromalaunlösungen nicht als solche, sondern als Chromschwefelsäurekomplexe auf. Die verbreitete Meinung, daß die nicht basisch gemachte Chromalaunlösung keine gerberische Wirksamkeit besitzt, ist nicht richtig. Es ist dies ein Umstand, der gegen die Moellersche Peptisationstheorie (vgl. Collegium 1919, S. 347) spricht. Die Aufnahme von Cr_2O_3 und SO_3 durch die Haut ist in hohem Maße von der Hydrolyse abhängig. Die Haut nimmt aus konzentrierten Lösungen einen saureren, aus verdünnten einen basischeren Anteil auf. Dabei dringt die Schwefelsäure, die in der Chromalaunlösung kristalloid gelöst ist, rascher in die Haut ein als der Chromkomplex, und zwar um so schneller, je verdünnter die Lösung und je stärker sie dementsprechend hydrolysiert ist. Die Acidität der von der Haut aufgenommenen Anteile ändert sich während der Gerbung, indem zuerst mehr Schwefelsäure in die Haut geht und später der basischere Anteil überwiegt; doch ist dies auch von der Verdünnung abhängig. Nach 24-stündiger Gerbung nimmt die Haut nur noch sehr wenig auf. Doch kann nicht von einem Gleichgewicht zwischen Haut und Lösung gesprochen werden, sondern nur von einem stationären Zustand, indem der von der Haut aufgenommene Anteil bis auf einen geringen Teil von ihr zurückgehalten wird und beim Verdünnen der Lösung nicht mehr herausgeht. Bei Konzentrationen zwischen 0 und 0,12 g Cr und zwischen 0 und 0,17 g SO_3 im Liter findet eine Lösung von Cr_2O_3 und SO_3 in der Haut, bei höheren Konzentrationen beginnende Adsorption statt. Bei Versuchen mit Chromalaunlösungen, die durch Zusatz steigender Mengen von Soda basisch gemacht waren, zeigte sich mit der Zunahme der Basizität eine Vermehrung der aufgenommenen Chromoxydmenge und eine Verminderung der aufgenommenen SO_3 -Menge. Die Menge des von ein und demselben Ledergewicht aufgenommenen Cr_2O_3 steigt, diejenige der SO_3 sinkt mit der Abnahme der Acidität der Anfangslösung. Die Acidität der aufgenommenen Anteile schwankt außerordentlich. Im Anfang der Gerbung werden hauptsächlich die in Lösung vorherrschenden Anteile aufgenommen, in konzentrierten violetten Lösungen die basischeren, in verdünnten die saureren Anteile. Nachdem die Haut sich mit dem einen Bestandteil gesättigt hat, nimmt sie um so stärker den anderen auf. Die Acidität des gesamten während der Gerbung aufgenommenen Salzes ist gewöhnlich von derjenigen der Lösung verschieden. Wenn während der ersten Stunden ein saurerer Anteil als bei der ursprünglichen Lösung aufgenommen wird, so ist auch das gesamte Salz saurer als die Lösung und umgekehrt. Beim Auswaschen mit Wasser hält das Chromleder den sauren Anteil viel stärker zurück als den Chromanteil. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Aufnahme von Cr_2O_3 und SO_3 sinkt mit der Konzentration und noch mehr mit fallender Acidität der Lösung, namentlich bei basisch gemachten Lösungen, was auf das geringere Diffusionsvermögen des stark basischen Komplexes zurückgeführt wird.

E. Stiasny (Collegium 1920, S. 479) macht gegen die Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen von Griliches eine Anzahl Ein-

wände. Es ist nicht wahrscheinlich, daß Cr_2O_3 und SO_3 aus Chromalaunlösungen von der Haut als Chromschwefelsäurekomplexe aufgenommen wird, da Chromsulfat bei der Hydrolyse in basisches Salz und freie H_2SO_4 gespalten wird. Die Aufnahme eines basischeren Chromsalzes aus stärker basischen Chrombrühen berechtigt nicht zu der Annahme, daß der Gerbvorgang bei diesen anders verläuft als bei schwächer basischen, da in ersterem Falle viel weniger freie H_2SO_4 und mehr kolloides basisches Chromsulfat vorhanden ist als in letzterem und daher bei basischeren Chrombrühen der basische Anteil überwiegend im Beginn der Gerbung aufgenommen werden wird.

A. W. Thomas und M. W. Kelly (J. Am. Leath. Chem. Assoc. 1920, S. 487) fanden, daß das normale Chromsulfat wesentlich langsamer und schlechter gerbt als das basische Chromsulfat, was durch die verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen erklärt wird, die in dem Chromsulfat etwa zwanzigmal so groß sind als in der betreffenden Chrombrühe. Es zeigte sich ferner, daß zuerst mehr SO_3 als Cr_2O_3 , dann von beiden etwa die gleiche Menge und schließlich mehr Cr_2O_3 als SO_3 aus den Chromsulfatlösungen aufgenommen wurde.

Nach Eduard Barbier (Le Cuir 1920, S. 432) besteht das Wesen der Chromgerbung darin, daß z. B. bei Chromalaun die Haut aus dessen Lösung zunächst Schwefelsäure adsorbiert und daß dann in der Haut in entsprechendem Maße Chromhydroxyd gefällt und dadurch die Haut in Leder umgewandelt wird. Die Schwefelsäure darf, da sie die Faser schädigt, nicht in der Haut verbleiben, ist aber andererseits zur Überführung des Chroms in die Haut nötig. Man kann aber die Schwefelsäuremenge im Verhältnis zur Chrommenge durch Auflösen von Chromhydroxyd in Chromalaunlösung herabsetzen. Die Menge des gelösten Chromhydroxyds darf jedoch nicht zu groß sein, da sonst beim Gerben, wobei Schwefelsäure durch die Haut aus der Chromalaunlösung fortgenommen und daher die Menge des letzteren als Lösungsmittel vermindert wird, an den Außenschichten der Haut zuviel Chromhydroxyd ausgefällt, diese daher zu stark angegerbt und dadurch der Zutritt von Chromalaunlösung und damit der Fortschritt der Gerbung in das Innere der Haut behindert wird.

E. Nihoul (J. Am. Leath. Chem. Assoc. 1917, S. 36) bespricht die Vorgänge bei der Alaungerbung, insbesondere die Rolle, die das dabei praktisch verwendete Kochsalz spielt. Danach besteht die Wirkung des Kochsalzes darin, daß durch dessen Gegenwart durch teilweise Umsetzung mit dem Aluminiumsulfat etwas Aluminiumchlorid gebildet wird, das durch seine kondensierenden Eigenschaften und durch Abspaltung von Salzsäure die Gerbung beschleunigt, und daß ferner ein basischeres Aluminiumsulfat in größerer Menge gebildet und von der Haut aufgenommen wird als ohne Zusatz von Kochsalz.

[A. 215.]

Berichtigung.

Betreffs des in Heft 74 erschienenen Vortrags des Ing.-Chemikers H. Plauson, Hamburg: „Die Kolloidmühle und ihre Anwendungsmöglichkeiten“ ist nachzutragen, daß die drei ersten Abbildungen dem im Verlage von Theodor Steinkopff erschienenen Werke: Ostwald, „Grundriß der Kolloidchemie“ entnommen sind. on.

Rundschau.

Betriebstechnische Ausstellung in Berlin. Inhalt und Ziel der Ausstellung, die von der Arbeitsgemeinschaft deutscher Betriebsingenieure im Verein deutscher Ingenieure veranstaltet worden ist, werden am besten gekennzeichnet durch die Ausdrücke: „Steigerung der Güte“ und „Verminderung der Kosten“. Die Steigerung der Güte kommt in der Hauptsache in der Abteilung „Messen“ zum Ausdruck. Es werden hier die für die Fertigung in der mechanischen Industrie wichtigsten Meßwerkzeuge, und zwar sowohl einfachste Handmeßwerkzeuge, wie genaueste optische Meßgeräte gezeigt. Die Möglichkeit der Verringerung der Kosten wird in den Abteilungen „Arbeitsverfahren, wirtschaftliche Vergleiche der verschiedenen Fertigungsarten, Fabrikanlagen und Fabrikorganisation“ gezeigt. Beachtung verdient auch die Abteilung Berufseignung, in der an Beispielen die Verfahren und Apparate für die Prüfung der Berufseignung gezeigt werden.

Die Ausstellung soll durch die Ortsgruppen der Arbeitsgemeinschaft deutscher Betriebsingenieure wandern und laufend ergänzt und der Entwicklung angepaßt werden. Sie ist bereits in Kassel und Stuttgart den Fachkreisen zugänglich gemacht worden und gelangt nunmehr in der Akademischen Hochschule für bildende Künste in Charlottenburg, Hardenbergstr. 33, zur Aufstellung. Sie ist täglich von 9–6 Uhr geöffnet. Der Zutritt ist den Mitgliedern des Vereins deutscher Ingenieure und der Arbeitsgemeinschaft deutscher Betriebsingenieure gegen Vorzeigen der Mitgliedskarte gestattet. Für Angehörige deutscher Firmen sind Eintrittskarten bei der Geschäftsstelle der Arbeitsgemeinschaft deutscher Betriebsingenieure, Berlin NW 7, Sommerstr. 4a, erhältlich.

Vom 1. 10. 1921 ab ist der Teuerungszuschlag auf die Prüfungsgebühren der Abteilung III (für Wärme und Druck) der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit Ausnahme der Fieberthermometer auf 300% erhöht worden.