

## Die bemerkenswerten Arbeiten der Jahre 1916–1920 aus dem Gebiet der Lederindustrie.

Von R. LAUFFMANN, Freiberg (Sachsen).

### Praktische Gerberei und Gerbverfahren.

(Schluß von S. 548.)

#### Andere Gerbstoffe und Gerbverfahren.

Von ungenannter Seite wird (Lederzeitung 1917, S. 103) über die gerberische Verwendung von Formaldehyd Mitteilung gemacht. Formaldehyd kann zur Gerbung von Unterleder, Oberleder, Feinleder und von Pelzfellen mit Vorteil verwendet werden. Bei der Unterledergerbung dient Formaldehyd in erster Linie zur Fixierung der Schwellung. Die Haut wird mit pflanzlichen Gerbstoffen schwach angererbt, in einer Sauerbrühe oder künstlicher Schwellbrühe geschwellt, dann in ein Formaldehydbad gebracht, wobei man für 1 cbm Wasser 1 Liter Formaldehydlösung nimmt, und schließlich mit pflanzlichen Gerbstoffen in starken Brühen auserbt. Dünne, weiche Leder, die an Stelle von Sämischleder, Bandagen zu Tuch- und Futterzwecken benutzt werden, können unter ausschließlicher Verwendung von Formaldehyd gegerbt werden, wobei die Gerbflüssigkeit durch Zusatz von je 1 Liter Formaldehyd zu 1 cbm Wasser und Neutralisation der Flüssigkeit mit Soda oder Ätznatron hergestellt wird. Man behandelt die Felle mit dieser Flüssigkeit und verstärkt diese während der weiteren Gerbung derart, daß zum Schluß auf 1 cbm bei dünnen Fellen 5, bei dickeren Schaf- und Ziegenfellen 7 und bei Kalbfellen 10 Liter Formaldehyd für je 1 cbm Wasser zugesetzt sind. Das auf diese Weise gegerbte Leder wird mit einer Seifenbrühe gefettet. Die Felle werden dann ausgereckt, getrocknet, angefeuchtet und mit der Hand oder der Maschine gestollt. Zur Herstellung von Erzeugnissen, die dem Chevreau oder Boxkableder ähnlich sind, werden die in dieser Weise mit Formaldehyd gegerbten Felle bis zur Durchgerbung des Narbens in eine pflanzliche Gerbbrühe gebracht, der man zur Verhütung von rauhem Narben etwa 3% Kochsalz zugesetzt hat, dann nochmals kurze Zeit in die pflanzliche Brühe zurückgebracht und schließlich in der üblichen Weise gefettet und weiter zugerichtet. Pelzfelle können mit Formaldehyd in Verbindung mit der Chromgerbung gegerbt werden, indem man die Felle zunächst mit einer allmählich verstärkten Formaldehydlösung behandelt, wobei für 100 Schaffelle 3, für 100 Lammfelle 2,3 Liter neutralisierte Formaldehydlösung gerechnet werden, und dann nach dem Einbadverfahren mit einer mit reichlich Kochsalz versetzten Chrombrühe nachgerbt und in der üblichen Weise weiter verfahren wird. Man spart unter Zuhilfenahme der Formaldehydgerbung zwei Drittel bis drei Viertel des sonst zur Chromgerbung der Pelzfelle benötigten Chromgerbstoffes.

W. Moeller behandelt in verschiedenen Arbeiten (Collegium 1918, S. 71 u. 241) das Wesen der Chinogerbung. Diese kommt, wie in letzterer Arbeit ausgeführt wird, dadurch zustande, daß durch fermentative Oxydationsprozesse mit Hilfe der als Zersetzungsprodukte der Haut entstandenen freien Aminosäuren nach der Streckerschen Reaktion Hydrochinon und Chinhydron gebildet und diese dann in kolloide huminartige Stoffe umgewandelt werden.

G. Grasser (Collegium 1920, S. 234) erörtert die Bildungsmöglichkeiten von Kondensationsprodukten mit gerbenden Eigenschaften aus Phenolen und deren Abkömmlingen, Naphthalinderivaten, aus Verbindungen der Anthracen- und Phenanthrengruppe und der Diphenyl- und Triphenylmethangruppe.

In neuerer Zeit haben die „synthetischen“ künstlichen Gerbstoffe eine große Bedeutung erlangt, nachdem zuerst E. Stiasny derartige Erzeugnisse in Form wasserlöslicher Kondensationsprodukte von Phenol mit Formaldehyd gewonnen hatte. Die ersten praktisch brauchbaren synthetischen Gerbstoffe wurden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestellt, und zwar das Neradol D (D.R.P. Nr. 262558) nach dem Verfahren von Stiasny, durch Kondensation von Phenol oder Kresol mit Formaldehyd bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol- oder Kresolschwefelsäure, das „Neradol ND“ (D.R.P. Nr. 292531) in entsprechender Weise aus Formaldehyd und Naphthalin oder durch Behandlung von Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd und das „Ordoval G“ durch Sulfurierung von Anthracen.

J. Paeßler (Ledertechnische Rundschau 1916, S. 1) bespricht die Bedeutung und Anwendung von Neradol D und Neradol ND und kommt zu dem Ergebnis, daß diese künstlichen Gerbstoffe beachtenswerte Streckungsmittel für pflanzliche Gerbstoffe sind und daß bei ihrer Verwendung auch manche sonstige gerberische Vorteile erzielt werden.

R. Lauffmann (Die chemische Industrie 1920, Nr. 20/21) führt in einem Aufsatz über die künstlichen Gerbstoffe und ihre Bedeutung für die Lederindustrie außer den obengenannten synthetischen Gerbstoffen zahlreiche andere der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der

Deutsch-Kolonialen Gerb- und Farbstoffgesellschaft, der Firma Röhm & Haas, der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel usw. patentierte Verfahren zur Herstellung künstlicher Gerbstoffe und zur gerberischen Verwendung solcher an. Mit Bezug auf Neradol D, Neradol ND und „Ordoval G“ wird bemerkt, daß alle drei synthetischen Gerbstoffe für sich allein verwendet ein gutes sehr helles Leder liefern, aber dem Leder nicht genügend Fülle und Gewicht verleihen und daher für sich allein nur für leichte Felle, wo es auf diese Eigenschaften nicht ankommt, im übrigen, besonders für schwere Leder, in Verbindung mit pflanzlichen Gerbstoffen vor diesen oder gemischt mit diesen zur Gerbung benutzt werden und bei dieser Verwendungsweise wichtige Vorteile zeigen, indem dabei an Gerbstoff gespart und die Farbe des Leders aufgehellt wird. Nach Paeßler (Bericht über die Tätigkeit der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie für 1916, S. 25) hatte während des Krieges eine von der Kriegeleder-Aktionsgesellschaft eingesetzte Kommission ebenfalls festgestellt, daß diese künstlichen Gerbstoffe mit Vorteil zur Streckung pflanzlicher Gerbstoffe herangezogen werden können. Die genannten künstlichen Gerbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabrik haben auch bereits eine umfangreiche praktische Anwendung in der Lederindustrie gefunden.

Mit Bezug auf Mißerfolge bei der praktischen Verwendung von Neradol, über die von verschiedenen Seiten berichtet wurde, wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Ledertechnische Rundschau 1917, S. 17), sowie von Paeßler (Jahresbericht der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie für 1917, S. 25) festgestellt, daß in solchen Fällen stets nachgewiesen werden konnte, daß die Vorschriften für die Verwendung des Neradols nicht eingehalten wurden und daß andererseits keine Fälle bekannt geworden sind, wobei bei richtiger Anwendung von Neradol Anlaß zu Beanstandungen gewesen ist.

K. Stüvern (Kunststoffe 1917, S. 43) gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der bis dahin patentierten Verfahren zur Herstellung synthetischer Gerbstoffe.

J. Paeßler (Ledertechnische Rundschau 1918, Nr. 33) hat einen von den Chemischen Fabriken Worms A.-G. hergestellten unter der Bezeichnung „Corinal“ auf den Markt gebrachten künstlichen Gerbstoff, wobei es sich um ein Aluminiumsalz organischer Sulfosäuren handelt, auf seine Zusammensetzung und seine gerberischen Eigenschaften untersucht und festgestellt, daß bei dessen Verwendung in Verbindung mit pflanzlichen Gerbstoffen die Gerbung beschleunigt und ein Leder mit guten Eigenschaften erhalten wird, das keine freie Schwefelsäure enthält.

W. Buckow (Collegium 1919, S. 211) hat ebenfalls die gerberische Wirkung des Corinals untersucht und ist dabei gleichfalls zu günstigen Ergebnissen gekommen.

Einige Arbeiten betreffen den Nachweis künstlicher Gerbstoffe, insbesondere von Neradol D, Neradol ND und Ordoval.

E. Seel und A. Sander (Zeitschr. f. angew. Chem. 29 I, S. 333, [1916]) benutzen zum Nachweis von Neradol D und Neradol ND die Indophenolreaktion, die darauf beruht, daß Phenole bei Oxydation in alkalischer Lösung mit Paraphenyldiamin, besser Dimethylparaphenyldiamin einen violetten oder blauen Farbstoff bilden. Zur Ausführung der Reaktion versetzt man 5 ccm der wässrigen Lösung oder des wässrigen Lederausguges mit einem Tropfen Dimethylparaphenyldiaminchlorhydrat, macht die Lösung mit Natronlauge alkalisch und fügt 1–2 Tropfen einer 5%igen Ferricyankaliumlösung hinzu. Bei Anwesenheit von Neradol D tritt sogleich oder nach einiger Zeit Blaufärbung auf. Noch schärfer wird die Reaktion, wenn man die mit dem Dimethylsalz und Alkali versetzte Lösung mit Alkohol überschichtet und dann mit Ferricyankaliumlösung versetzt. Es bildet sich dann nach längerem Stehenlassen eine blaue Zone, die später in den Alkohol übergeht. Auch Neradol ND, das keine Phenolgruppen enthält, gibt, wenn die Flüssigkeit vor Ausführung der Reaktion mit 5–6 Tropfen Chlorlauge einige Zeit erwärmt wird, die Blaufärbung, was darauf zurückgeführt wird, daß durch die Vorbehandlung Hydroxylgruppen eingeführt werden.

R. Lauffmann (Ledertechnische Rundschau 1917, S. 109) erhielt bei Nachprüfung dieses Verfahrens von Seel und Sander beim Nachweis von Neradol D befriedigende Ergebnisse, dagegen nicht bei Neradol ND und fand ferner, daß der Nachweis des letzteren gelingt und daß bei der Prüfung auf Neradol D die Reaktion noch schärfer wird, wenn man die Prüfung unter genauer Einhaltung der im Original angegebenen Vorschrift ausführt, wobei die wässrige Lösung des Ausguges oder der durch Behandeln des Leders mit 2%iger wässriger Natronlauge erhaltene alkalische Auszug zur möglichststen Entfernung des Gerbstoffes mit einem Gemisch gleicher Teile 10%iger Lösungen von Aluminiumsulfat und Ammoniak gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und die wässrige Lösung des Rückstandes zum Nachweis von Neradol D mit der Indophenolreaktion benutzt, der Trockenrückstand zum Nachweis von Neradol ND mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Wasserstoffsuperoxyd verrieben wird, wobei bei Gegenwart von Neradol ND eine violette Färbung eintritt.

R. Lauffmann (Ledertechnische Rundschau 1919, S. 89) hat ferner ein allgemein für Phenole, Phenolgruppen oder Sulfosäuren von Phenolen

enthaltende künstliche Gerbstoffe und zwar sowohl bei Gerbflüssigkeit wie bei Leder anwendbares Prüfungsverfahren angegeben, das darin besteht, daß der Trockenrückstand der Gerbflüssigkeit oder der beim Auslangen des zerkleinerten Leders mit 2%iger Natronlauge erhaltenen Flüssigkeit unter genauer Einhaltung der im Original angegebenen Bedingungen der Kaltschmelze unterworfen wird, daß Phenol aus der mit Schwefelsäure neutralisierten und mit etwas Ammoniak wieder alkalisch gemachten Lösung der Schmelze mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und in der alkoholischen mit etwas Ammoniak versetzten Lösung des Destillationsrückstandes das Phenol mit der Indophenolreaktion nachgewiesen wird.

V. Kubelka (Der Gerber 1916, S. 136) gibt eine Zusammenstellung der patentierten Verfahren zur Reinigung der Zellstoffabläufe zwecks Herstellung von Zellstoffauszügen und macht Angaben über deren Wirksamkeit, wonach diese auf die unlöslichen Bestandteile pflanzlicher Gerbstoffe lösend wirken, die Farbe des Leders aufhellen und sich besonders zur Nachbehandlung und zum Füllen des Leders eignen.

R. Lauffmann (Die Chemische Industrie 1920, Nr. 20/21) führt ebenfalls die patentierten Verfahren zur Reinigung von Zellstoffauszügen für Gerbzwecke an, wobei es sich namentlich um die Entfernung von Kalk, Eisen und schwefliger Säure handelt. Die Zellstoffauszüge haben in keinem Falle die gute gerberische Wirkung der pflanzlichen Gerbstoffe, wenn auch manche sich günstiger verhalten wie andere, die ein lederähnliches Erzeugnis nicht geben.

W. Moeller (Der Gerber 1917, S. 3) berichtet über chemische und kolloidchemische Umwandlung von Zellstoffauszügen, in denen danach beim Lagern unter Oxydation des Ligninrestes aus der Ligninsulfonsäure Huminstoffe abgespalten werden, und kam ferner zu dem Ergebnis (Der Gerber 1916, S. 144), daß die für die Prüfung auf Sulfitcelluloseauszug angewandte Reaktion mit Anilin und Salzsäure auch bei faulem, morschem Holz (Eichenholz) eintritt, so daß dann die Reaktion unsicher wird.

F. Hodes (Collegium 1916, S. 393) weist darauf hin, daß die gleiche Beobachtung schon früher von Becker gemacht wurde und daß auch er selbst auf Grund von Prüfungsergebnissen (Collegium 1914, S. 384) die Beweiskraft der Reaktion mit Anilin und Salzsäure angezweifelt habe.

V. Kubelka (Collegium 1916, S. 225) hat das seinerzeit von Zwick (Collegium 1908, S. 281) vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung der Gerbstoffe, das auf Beobachtung des Brechungsvermögens der Gerbstofflösungen und Verwertung der daraus berechneten refraktometrischen Grenzzahlen beruht, auch auf Zellstoffauszüge angewandt und gefunden, daß deren Äquivalenzahlen wesentlich niedriger sind (0,088—0,093) als diejenigen der pflanzlichen Gerbstoffauszüge (0,160 bis 0,200) und daher unter Umständen zum Nachweis von Zellstoffauszügen dienen können.

Es seien hier noch einige der chemisch-technischen Studiengesellschaft m. b. H., Hersfeld, patentierte Verfahren zur Lederherstellung angeführt. Die zunächst mit Alkohol entwässerten und dann getrockneten Blößen werden nach D. R. P. Nr. 258992 mit wasserfreien Lösungen von Harz, insbesondere Schellack oder von Kautschuk behandelt oder nach D. R. P. Nr. 273652 in eine geschmolzene Masse oder eine Lösung von Stoffen wie Asphalt, Paraffin, Ceresin gebracht und dann mit einer geschmolzenen Masse von hochschmelzendem Petrolgoudron zweckmäßig unter Beimischung von Leinölfirnis oder niedrig schmelzendem Petrolgoudron behandelt.

Von ungenannter Seite (Der Gerber 1917, S. 51) wird die Wirksamkeit der Anwendung der Elektrizität bei der Gerbung behandelt und eine Zusammenstellung der hierher gehörigen patentierten Verfahren gegeben.

B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte, Wien 1920, Nr. 3) beschreibt die Herstellung von Pergament und von Erzeugnissen aus Rohhaut.

#### Zurichtung und Nachbehandlung des Leders.

F. E. Durrant (J. Am. Leath. Chem. 1917, S. 87) bespricht die Bearbeitung des natürlichen und die Erzeugung des künstlichen Lederarabens und die für eine sachgemäße Durchführung dieser Zurichtearbeiten zu beachtenden Umstände.

W. Moeller (Der Gerber 1919, S. 277) behandelt die Theorie der Vorgänge bei der Lederfettung. Bei den mit Tran gefetteten Ledern findet durch den Einfluß der Luft eine Oxydation des Tranes unter Bildung von Oxyssäuren statt, die durch die Gegenwart phenolartiger Körper, also auch pflanzlicher Gerbstoffe begünstigt wird. Die Oxydation erfolgt jedoch bei Abwesenheit von Wasser nur langsam, so daß dazu Feuchtigkeit nötig ist. Das Leder muß nicht deswegen in feuchtem Zustande gefettet werden, damit das Fett infolge Verdunstung des Wassers einzieht, sondern um die Überführung des Tranes in Oxyfettsäuren zu ermöglichen. Das trocken gefettete Leder bleibt mehr oder weniger fettig, während das feucht gefettete Leder ohne fettige Beschaffenheit auftritt. Bei der Oxydation der Ölsäuren bildet sich ein Peroxyd, das bei Gegenwart von Wasser Sauerstoff abgibt, der auf pflanzlichen Gerbstoff oxydierend wirkt und letztere zum Teil in phlobaphenartige Körper, wahrscheinlich chinonartige Verbindungen umwandelt, die zur Erhöhung der Wasserdichtigkeit und Widerstandsfähigkeit des Leders gegen Wasser beitragen. Die Hauptwirkung aller Fettungsmittel beruht auf kolloidchemischen Ursachen und zwar auf der Bildung von Emulsionen. Beim Fetten mit dem nicht oxydationsfähigen Degras fallen natürlich die mit der Autoxy-

dation des Tranes verbundenen chemischen Vorgänge fort, während die kolloidchemischen Umwandlungen ganz ähnlich wie beim Tran verlaufen. Die Theorie, daß bei der Sämschgerbung und Fettung eine Bindung der Fettsäuren an das Kollagen der Haut stattfindet, ist unrichtig. Dagegen ist diese Erscheinung vom kolloidchemischen Standpunkt auf Grundlage der Emulsionswirkung und der Umbüllungstheorie leicht zu erklären. Das gefettete lohgare Leder enthält zwischen den stabilen Teilchen der gegebten Hautfibrillen labile feste Bestandteile der emulgierten Fette oder Fettsäuren, wodurch die Beweglichkeit der Elementarteilchen des Leders gegeneinander außerordentlich gesteigert wird.

W. Fahrion (Der Gerber 1916, S. 259) behandelt die chemische Zusammensetzung und die Verwendung der Fette und Öle, ihrer Umwandlungsprodukte, sowie der fettähnlichen Stoffe, sodann auch die Lederkonservierungsmittel.

B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte, Wien 1919, Nr. 40) bespricht ebenfalls die Verwendung und Wirkungsweise der in der Lederindustrie zum Fetten angewandten Öle, Fette und Fettgemische und teilt mit, daß er bei Fettungsversuchen mit Methyl-, Äthyl- und Amylestern der Fettsäuren besonders gute Ergebnisse erhalten habe und daß es ihm gelungen sei, Maisölfettsäuren, die wegen ihrer starken Oxydationsfähigkeit bisher zum Fetten des Leders nicht benutzt wurden, hierfür verwendungsfähig zu machen.

A. Harvey (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1918, S. 162) berichtet über die Herstellung von Seifen und die Verwendung von Seifen verschiedener Öle für Fettbrühen zum Fetten des Leders.

Von ungenannter Seite (Hide and Leather 1919, Nr. 19, S. 83) wird im Gegensatz zu Lamb (Lederfärberei und Lederzurichtung S. 227) behauptet, daß das Chromleder beim Lickern aus der Fettbrühe auch Glycerin, falls dieses vorhanden, aufnimmt und daß die Gegenwart von letzterem günstig wirkt, indem dadurch eine wasserbeständige Emulsion erhalten wird, die leichter in das Leder eindringt und diesem einen volleren Griff gibt.

Nach dem D. R. P. Nr. 290818 der Chemischen Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger werden die nach D. R. P. Nr. 286650 aus Holzteeer oder Holzteeeröl durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure usw. gewonnenen spirituslöslichen Körper als Grundlage zur Herstellung von Lederimprägnierungs- und Lederkonservierungsmitteln verwendet.

Um bei Möbellebern und sonstigen Ledern das Abfärben von Anilinfarbstoffen und andere Übelstände zu verhüten, sollen diese nach einem Verfahren von W. Neuhoef (D. R. P. Nr. 289188) nach der Färbung mit einer im wesentlichen aus einem trocknenden Öl und zitronensaurem Kalk bestehenden Appretur und hierauf mit einem aus Eiweißstoffen und Firnis bereiteten Überzug versehen werden.

Nach einem Verfahren von F. Natho (D. R. P. Nr. 302158) wird eine Imprägnierungsmasse für Leder in der Weise hergestellt, daß Burgunderharz, Kumaronharz und ähnliche Harze mit tierischen Fetten in einem je nach dem Verwendungszweck verschiedenen Verhältnis gemischt, erhitzt durch Zusatz von Schwefel vulkanisiert, dann bis auf 30—40° abgekühlt und das so erhaltene Erzeugnis sogleich oder später in flüchtigen Lösungsmitteln, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, gelöst wird.

Bei D. R. P. Nr. 300908 der Intern. Celluloseester-Gesellschaft handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung von Lackleder unter Benutzung von Celluloseestern.

Nach einem Verfahren von W. Rechberg (D. R. P. Nr. 317418) wird ein wasserdichtes und gegen Abnutzung besonders widerstandsfähiges lohgares Leder durch Tränken des letzteren mit Lösungen eines wasserunlöslichen Imprägnierungsmittels unter Zusatz von Pyridinbasen erhalten.

M. Schaller (Kunststoffe 1916, S. 157) gibt eine Zusammenstellung der patentierten Verfahren zur Herstellung von Lederlacken.

O. Prager (Der chemisch-technische Fabrikant der Seifensiederzeitung 1916, S. 263) berichtet über die Herstellung und Verwendung der mit Kollodiumwolle oder Celluloid durch Lösen in Amylacetat, Aceton, Ätheralkohol usw. unter Verdünnung mit Benzin, Benzol, Terpeninöl usw. hergestellten Erzeugnisse, wie sie z. B. unter der Bezeichnung Zaponlacke in den Handel kommen und zur Herstellung widerstandsfähiger oder wasserdichter Überzüge auf Leder sowie von Lackleder, ferner als Kleb- und Versteifungsmittel bei der Schuhwarenherstellung und als Riemenkitt dienen.

J. R. Lorenz (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 548) bespricht die Untersuchung und Bewertung der zur Erzeugung von Lederüberzügen dienenden Nitrocelluloselösungen sowie die zu ihrer Herstellung verwendeten Stoffe.

A. Wagner (Ledertechnische Rundschau 1920, S. 3) beschreibt die Herstellung, insbesondere Zurichtung von Antikleder und die dabei angewandten Hilfsmittel.

B. R. Amour (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1918, S. 63) behandelt das Färben der Pelze und die hierfür geeigneten Farbstoffe.

#### Das Leder und dessen Untersuchung.

Bei Untersuchung der Mikrostruktur der Lederfaser fand W. Moeller (Collegium 1916, S. 354), daß diese sowohl im Längsschnitt als auch im Querschnitt derjenigen der Hautfaser nur scheinbar ähnlich ist, daß vielmehr das feinere Gefüge der Lederfasern im allgemeinen und der verschiedenen Lederarten im besonderen voneinander abweicht. Im lohgaren Leder zeigt die Faser die feinste Teilung und größte Ungleichmäßigkeit ihrer feineren Elemente und ist, je nach dem Zu-

stande, in welchem sich die Haut beim Gerbprozeß befindet, mehr oder weniger spiralförmig. Bei den Fasern des Chrom-, Aldehyd- und Sämischleders ist die Anzahl der vereinigten Fibrillenkomplexe größer und deren Zusammenschluß enger, als bei der Faser des loharen Leders. Beim Kochen des loharen Leders geht die Fibrillenstruktur der Faser vollständig verloren, beim Chrom-, Aldehyd- und Sämischleder dagegen nur zum Teil. Alle Lederfasern besitzen im Gegensatz zur Hautfaser eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Ultrastruktur und optische Aktivität. Die Fasern des loharen Leders enthalten die optisch aktiven Stoffe in größerer Menge und gleichmäßigerer Verteilung als die Fasern des Chrom-, Aldehyd- und Sämischleders, bei denen jene Stoffe in der Hauptsache den an der Oberfläche der Fasern liegenden Fibrillen angelagert sind, während das Innere der Fasern fast optisch leer ist.

In einer weiteren Arbeit (Collegium 1918, S. 137), bespricht W. Moeller die Elementarstruktur der Lederfaser, die danach eine kristallinische Struktur von ultramikroskopischer Feinheit hat und aus Micellen im Sinne v. Nägelis besteht, und erörtert dabei den Einfluß mechanischer Spannung auf die Hautfasern während der Gerbvorgänge, die Veränderung des Lichtbrechungsvermögens der Fibrillen während der Gerbung, die Unterschiede in der Struktur der Fasern der verschiedenen Lederarten, die Einwirkung von Wasser auf die Micellarverbände letzterer, die Ultramikroskopie der Lederfasern und definiert auf Grund seiner Untersuchungen und Anschauungen „Leder“ als tierische Haut, deren Elementarteilchen in Form von Misch- und Schichtkriställchen gegenüber hydrolytischen und fermentativen Einflüssen geschützt sind.

R. Lauffmann (Der Gerber 1920, S. 1) bespricht die verschiedenartigen Lederfehler wie mürbe oder brüchige Beschaffenheit, Mineralstoff- und Fettausschlag, Ausharzen, Fleckenbildung usw., B. Kohnstein (Häute- und Lederberichte, Wien 1919, Nr. 51) besonders die bei Chromleder auftretenden Fehler. Kohnstein (Der Gerber 1916, S. 26) behandelt ferner die Ursachen der ungenügenden Durchgerbung des Leders.

W. Fahrion (Chemische Umschau 1917, S. 29) fand bei Untersuchung des Fettausschlages eines Leders, daß entgegen der gewöhnlichen Annahme nicht nur freie Fettsäuren, sondern auch Fettsäureglyceride aus dem Leder ausschlagen können, und spricht auf Grund seiner Untersuchungen die Vermutung aus, daß ein Fettausschlag bei gefetteten Ledern dann zu befürchten ist, wenn in dem zum Fetten verwendeten Glyceridgemisch während der Lagerung ein anderes entsteht, das bei einem hohen Gehalt an gesättigten Fettsäuren einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt.

E. J. White (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 2) schließt aus Untersuchungsergebnissen bei Zweibadchromleder, daß dieses zunächst wahrscheinlich basisches Chromthiosulfat und basisches Chromsulfat enthält und zwar unmittelbar nach der Gerbung ersteres Salz überwiegend, nach einigen Tagen beide Verbindungen zu etwa gleichen Teilen und daß nach längerem Lagern nur Chromsulfat darin vorhanden ist.

L. Whitmore, W. Hart und L. Beck (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 128) untersuchten den Einfluß verschiedener Fettungsmittel auf die Reißfestigkeit von Riemen- und Geschirrlleder und fanden, daß die Fettung, insbesondere auch Menge und Viskosität des Fettes einen deutlichen Einfluß auf die Reißfestigkeit ausübt, daß die zur Erzielung der höchsten Reißfestigkeit nötigen Fettmengen innerhalb weiter Grenzen schwanken und wahrscheinlich nicht nur von der Art des Fettes, sondern auch von der Gerbung und der Verteilung des Fettes im Leder abhängen und daß die Behauptung, daß nur Öle tierischer Herkunft auf die Reißfestigkeit günstig wirken, nicht richtig ist.

M. Jalade (Le Cuir 1920, S. 372) fand bei Untersuchung über die Wasserdurchlässigkeit des Leders, daß entgegen der gewöhnlichen Annahme auch die Narbenseite des Leders leicht vom Wasser befeuchtet und durchdrungen wird, daß das vom Narben befreite Leder die gleiche Widerstandsfähigkeit gegen Wasser zeigt, wie das Leder mit dem Narben, daß Sohlleder, dessen Narbenschicht mit Wasser in Berührung kommt, unabhängig von der Qualität des Leders, den dritten Teil bis zur Hälfte der Flüssigkeitsmenge aufnimmt, die das ganz von Wasser durchdrungene Leder aufsaugt, so daß die Zerstörung des Narbens durch Abkratzen durch den Schuhmacher oder durch Abnutzung ohne Einfluß auf die Widerstandsfähigkeit der Sohlen gegen Wasser ist.

Die bei unsachgemäßer Lagerung des Leders beobachtete mit Mürbe- und Brüchigwerden verbundene Zerstörung des pflanzlich gegerbten Leders beim Lagern, wie sie namentlich bei Selbsterhitzung des Leders auftritt, führt W. Moeller (Collegium 1918, S. 102) in der Hauptsache darauf zurück, daß der Peptisator der pflanzlichen Gerbstoffe durch den Sauerstoff der Luft und andere oxydierende Einflüsse in kolloide Huminstoffe umgewandelt wird, wobei die feste Lösung des Peptisators mit der Hautsubstanz aufgehoben und die Fibrillenstruktur der Bindegewebsfasern derart verändert wird, daß die Haltbarkeit des Leders beeinträchtigt wird.

Da die bei Eisenledern beim Lagern vielfach beobachtete verminderte Haltbarkeit auf die Gegenwart freier Säure im Leder und auf Zersetzung der Eisenverbindungen unter dem Einfluß oxydierender Vorgänge zurückgeführt wird, so untersuchte O. Röhm (Collegium 1918, S. 268), indem er Wasserstoffsuperoxyd auf neutrales und saurehaltiges Eisenleder einwirken ließ, die Haltbarkeit der in dieser verschiedenen Weise behandelten Leder und fand, daß das neutrale Leder viel wider-

standsfähiger ist, als das saurehaltige Leder und daß Schwefelsäure und Ameisensäure in ziemlich gleichem Maße und stärker schädlich wirken als Salzsäure.

W. Eitner (Der Gerber 1917, S. 49) berichtet über die Ursache der Selbsterhitzung von Leder und führt aus, daß die Selbsterhitzung als Begleiterscheinung der Lebenstätigkeit von Mikroorganismen am häufigsten bei pflanzlich gegerbten Ledern auftritt, jedoch nie so weit gehen kann, daß eine Verkohlungs- oder gar Entzündung stattfindet, da die betreffenden Organismen bei der hierfür nötigen Temperatur nicht mehr lebensfähig sind, daß daher die Gefahr von Bränden in Lederfabriken und Lederlagern infolge Selbsterhitzung des Leders sehr gering ist.

M. C. Lamb (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 611) beobachtete in einer Anzahl von Fällen eine schädliche Veränderung oder teilweise Zerstörung des bei Gasmessern verwendeten Leders und fand, daß diese Erscheinung dadurch verursacht ist, daß Eisen von den Eisenteilen des Gasmessers in das Lager gelangt und mit dem Gerbstoff des loharen Leders Verbindungen bildet. Lamb kam bei praktischen Versuchen an Gasmessern mit Ledern verschiedener Gerbung zu dem Ergebnis, daß für diesen Zweck rein loharges, sowie alaungares Leder nicht widerstandsfähig genug ist, daß sich aber chromarges und besonders das durch vereinigte pflanzliche Gerbung und Chromgerbung erhaltene Leder dafür eignet.

F. P. Veitch und J. S. Rogers (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1918, S. 86) ermittelten durch Tragversuche bei Sohlleder verschiedener Herstellungsweise die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Teile einer Haut gegen Abnutzung und fanden, daß die dauerhafteste Sohle vom Kern der Haut kommt, indem Kernleder zweimal so dauerhaft als Leder vom Bauchteil und  $1\frac{1}{2}$  mal so dauerhaft als Leder vom Halsteil sich erwies.

F. W. Roys (Hide and Leather 61, Nr. 1, S. 21) führte Untersuchungen aus über den Einfluß der relativen Feuchtigkeit auf Lederriemen und fand, daß der Einfluß des Wechsels der relativen Feuchtigkeit auf Lederriemen bei höherer Feuchtigkeit größer ist als bei niedrigerer, daß diese Wirkung sich bei einfachen Riemen schneller zeigt als bei doppelten und daß die Zunahme der Feuchtigkeit praktisch sofort, die Abnahme der Feuchtigkeit erst nach längerer Zeit sich bemerkbar macht.

Rudloff (Mitt. des Materialprüfungsamtes Groß-Lichterfelde 38, 262) kam bei Versuchen über die Reibung von Riemenleder auf gußeisernen Scheiben zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen: Die Richtung der Gleitbewegung zur Lederhaut bleibt ohne gesetzmäßigen Einfluß auf die Größe des Reibungswiderstandes R. Die Größe der reibenden Fläche F beeinflusst unter sonst gleichen Versuchsbedingungen den Reibungswiderstand derart, daß R mit F wächst und zwar in stärkerem Maße. Bei derselben Gleitgeschwindigkeit v nahm R der Belastung P proportional zu. Mit wachsender Gleitgeschwindigkeit nahm der Reibungswiderstand und entsprechend auch die Reibungszahl  $\mu$  zu. Doch hängt die Zunahme wahrscheinlich auch von der Oberflächenbeschaffenheit des Leders und von dessen Fettgehalt ab, derart, daß bei geringerem v fettarmes, bei größerem v fettreicheres Leder größere Reibungswiderstände zeigt. Bei derselben Belastung P war der Reibungswiderstand R bei geringerer Gleitgeschwindigkeit v für das fettfreie, bei größerem v für das fetthaltige Leder der größere. Beide Proben ergaben das gleiche R bei um so höherem v, je geringer P war, eine Erscheinung, die darauf zurückgeführt wird, daß das im Leder enthaltene Fett infolge der durch die Reibung erzeugten Erwärmung der Gleitfläche aus dem Leder heraustritt.

L. W. Arny (Hide and Leather 1919, Nr. 19, S. 33) und E. D. Wilson (Hide and Leather 1919, S. 29) haben vergleichende Untersuchungen mit Bezug auf das Kraftübertragungsvermögen von Lederriemen und Kunstriemen ausgeführt und kamen zu dem Ergebnis, daß ersterer unter den in der Praxis in Betracht kommenden Umständen eine höhere Dauerhaftigkeit und ein größeres Kraftübertragungsvermögen besitzt als letztere.

Kübler (Ledertechnische Rundschau 1916, S. 125) fand, daß sich loharges Spaltleder sehr gut zur Herstellung von Treibriemen eignet, da die billigeren Spalttriemen fast die gleiche Belastungsfähigkeit zeigen wie lohare Treibriemen aus Kernleder.

Frommeyer (Mitteilungen des Verbandes der Treibriemenfabrikanten Deutschlands 1916, S. 75) weist auf die Verwendungsfähigkeit von Treibriemen aus Chromspaltleder hin und empfiehlt für diesen Zweck nach dem Einbadverfahren hergestelltes, mit einer Mischung von Seife und Mineralfett gefettetes Chromspaltleder, das sich weniger für einfache, wohl aber für doppelte und dreifache Riemen eignen soll, die mit Leim oder Celluloid gekittet werden können.

Es seien nunmehr die die Untersuchung des Leders betreffenden Arbeiten angeführt.

G. Grasser (Collegium 1920, S. 166) bespricht die Untersuchung der Eisengerbsalze und Eisengerbbrühen sowie des eisengaren Leders.

E. Seel, K. Hils und K. Reihling (Zeitschr. f. angew. Chem. 32, I, 4 [1919]) berichten über Untersuchung und Beurteilung militärischer Ausrüstungsgegenstände aus Leder auf künstliche Gerbstoffe (Neradol D, Neradol ND, Ordoval G), sowie auf Schwefelsäure, Zucker und mineralische Beschwerungsmittel und bemerken dabei, daß bei der Prüfung auf Neradol mit der von Lauffmann (Ledertechnische Rundschau 9, 109) angegebenen Ausführungsform mit der Indophenolreaktion deutlichere Ergebnisse erhalten werden, als unter den von ihnen früher angegebenen Bedingungen, und daß ein Verfahren der Badischen

Anilin- u. Sodafabrik zum Nachweis von Ordoval im Lederauszug, wobei die organischen Stoffe durch Chromsäure in essigsaurer Lösung zerstört werden und in dem mit Natronlauge alkalisch gemachten Filtrat nach Reduktion mit Hydrosulfit die Gegenwart von Ordoval an der auf Bildung von Oxanthranilsulfosäure beruhenden Rottfärbung erkannt wird, als brauchbar befunden wurde.

R. Lauffmann (Zeitschrift für öffentl. Chemie 25, 180) bespricht die Untersuchung der verschiedenen Lederarten und die Verwertung der Untersuchungsergebnisse zur Beurteilung der Gerbart und der sonstigen Zusammensetzung des Leders.

L. E. Stacy (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 321) führte vergleichende Untersuchungen über den Einfluß der Zerkleinerungsform des Leders auf die Untersuchungsergebnisse aus und erhielt bei den in verschiedener Weise zerkleinerten Ledern derart abweichende Ergebnisse, daß sich daraus die Notwendigkeit einer gleichmäßigen und einheitlichen Vorbereitung der Lederproben für die Untersuchung ergibt.

R. W. Frey und J. D. Clarke (J. Am. Leath. Chem. Ass. 14, 488) kamen bei Untersuchungen über die Bestimmung der wasserlöslichen Stoffe in Leder nach verschiedenen Auslaugungsverfahren und über den Einfluß der Temperatur auf den Grad der Auslaugung zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen: Beim Auslaugen bei 45, 50 und 55° nimmt für je 5 Grad Temperaturerhöhung das für die wasserlöslichen Stoffe gefundene Ergebnis im Mittel um 0,9% zu. Die Art des Wasserzufflusses zum Leder während der Auslaugung hat, wenn die Auslaugungszeit von drei Stunden bei Auslaugung auf das vorgeschriebene Volum eingehalten wird, keinen nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis. Die Auslaugung nach dem Verfahren der Vereinigung amerikanischer Lederchemiker ist nicht vollständig, da innerhalb der bei jenem Verfahren vorgeschriebenen drei Stunden von der während 7½ Stunden ausgelaugten Menge nur 80–90% erhalten werden.

H. C. Reed und J. B. Churchill (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 133) beschreiben unter Beifügung von Abbildungen einen Extraktionsapparat zur Bestimmung der wasserlöslichen Stoffe im Leder, mit dem, wie die ausgeführten vergleichenden Untersuchungen zeigten, etwas höhere Ergebnisse erhalten werden, als bei Anwendung der Apparate von K. Alsop (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1918, S. 42) und von Oberfell (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 219).

P. Veitch und G. Hunt (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 507) fanden bei vergleichenden Untersuchungen mit Bezug auf die Brauchbarkeit von Petroläther, Äther und Chloroform zur Fettbestimmung im Leder, daß das Chloroform sich bei weitem am besten für diesen Zweck eignet, da bei dessen Verwendung genauere und bessere Ergebnisse erhalten werden, als mit Äther und mit Petroläther, der die ungünstigsten Ergebnisse lieferte.

J. A. Wilson und E. J. Kern (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1918, S. 138) kamen zu dem Ergebnis, daß Petroläther, der oxydierte Fettsäuren und sulfuriertes Fett nicht löst, für die Fettbestimmung im Leder ungeeignet ist, daß Tetrachlorkohlenstoff hierfür nur mit Vorsicht anwendbar ist, da er wegen seines höheren Siedepunktes unter Umständen auch die Ledersubstanz angreift, daß dagegen Äther und besonders ein Gemisch gleicher Teile Äther und Tetrachlorkohlenstoff, das im Gegensatz zum Äther nicht leicht entflammbar ist, sehr gut zur Extraktion des Leders verwendet werden kann.

L. E. Levi und A. C. Orthmann (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1918, S. 313) fanden jedoch bei Versuchen mit dem Gemisch gleicher Teile Äther und Tetrachlorkohlenstoff, daß dieses sich nicht in jedem Falle und bei jeder Lederart zur Fettbestimmung eignet, da dadurch unter Umständen auch Stoffe, die nicht Fett sind, aus dem Leder herausgelöst werden.

G. A. Enna (Collegium 1920, S. 207) empfiehlt zur Beschleunigung der Stickstoffbestimmung im Leder dessen Zerstörung mit konzentrierter Schwefelsäure (20 ccm) unter Zusatz von Kaliumsulfat (8–10 g).

J. Kahn (Collegium 1920, S. 367) bespricht die bei der Stickstoffbestimmung im Leder vorhandenen Fehlerquellen, wie sie durch Ungleichmäßigkeit der Lederprobe, ungenügende Zerstörung der stickstoffhaltigen Stoffe, Überreißen von Lauge, Schwefelkalium und Zink und Entweichen von Ammoniak aus der Vorlage bei der Destillation entstehen, und gibt dann ein Destillationsverfahren an, wobei das Ammoniak unter gleichzeitigem Erwärmen der zu destillierenden Flüssigkeit im siedenden Wasserbad durch Durchsaugen eines Luftstromes ausgetrieben und in  $\frac{n}{10}$  Schwefelsäure aufgefangen wird.

J. S. Rogers (J. Am. Leath. Chem. Ass. 15, 411) fand mit Bezug auf die Bestimmung von Zucker im Leder, das Bittersalz enthält, daß bei Neutralisation der vorbereiteten mit Säure hydrolysierten Lösung mit Soda, ebenso bei Anwendung von Natronlauge im Überschuß infolge Beimengung von Magnesiaverbindungen zum Kupferoxydul zu hohe Zuckergehalte gefunden werden, andererseits bei genauer Neutralisation der hydrolysierten Lösung mit Natronlauge zuweilen zu niedrige Werte, was darauf zurückgeführt wird, daß bei unvollständiger Ausfällung des Fleies gebildetes Natriumplumbit ebenfalls reduzierend wirkt.

C. Immerheiser (Ledertechnische Rundschau 10, 81) hat ein Verfahren zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder angegeben, das darauf beruht, daß nach dem Abdampfen des wässrigen

Lederaus zuges und Behandeln des Rückstandes mit wasserfreiem Äther eine entsprechende Menge Äthylschwefelsäure gebildet wird und nach dem Spülen letzterer die Schwefelsäure in der üblichen Weise bestimmen kann, während Sulfate, organische Körper mit Sulfogruppen oder andere Stoffe das Ergebnis nicht beeinflussen. Man überstellt 10 g Leder je zwölf Stunden bei Zimmertemperatur mit 200 ccm Wasser, verdampft die vereinigten Auszüge unter Zusatz von 5 g reinem Quarzsand in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockne, übergießt den vorher gepulverten Trockenrückstand in einem verschließbaren Kölbchen mit 100 ccm vollständig wasserfreiem Äther, gießt den Äther ab, wäscht den Rückstand mit etwas Äther nach, wiederholt die Behandlung des Rückstandes unter Benutzung des gleichen Filters noch zweimal mit je 40 ccm Äther, versetzt die vereinigten Ätherauszüge mit etwas Salzsäure und mit Chlorbariumlösung, destilliert den Äther ab, verdampft den Destillationsrückstand auf dem Wasserbad zur Trockne, behandelt nun mit 50 ccm heißem mit Salzsäure angesäuerten Wasser, filtriert und bestimmt im Filtrat das  $\text{BaSO}_4$  in der üblichen Weise. Die in Form von Sulfat vorhandene Schwefelsäure kann in dem nach der Behandlung mit Äther verbliebenen Rückstand bestimmt werden, indem man diesen mit heißem Wasser behandelt, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure ansäuert,  $\frac{1}{4}$  Stunde kocht, vom Rückstand abfiltriert und das Filtrat kochend mit Chlorbarium fällt.

J. Paeßler (Ledertechnische Rundschau 10, 89, 98) hat das Verfahren von Immerheiser zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder nachgeprüft und gefunden, daß dieses Verfahren sich mit Vorteil für diesen Zweck verwenden läßt und bei genauer Ausführung nach Vorschrift zuverlässige Werte liefert.

Nach W. Moeller (Ledertechnische Rundschau 1918, S. 101) enthält das Verfahren von Immerheiser eine Anzahl von Fehlerquellen, wodurch der Gehalt an freier, unter Umständen auch der an gebundener Schwefelsäure zu niedrig ausfällt.

A. W. Thomas (Hide and Leather 1920, Nr. 18, S. 101) fand, daß die Schwefelsäure im Leder nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden kann, das auf der Annahme beruht, daß eine Beziehung zwischen der Wertigkeit der adsorbierten Ionen und der „Adsorptionsaffinität“ besteht und daß bei Behandlung eines Sulfats in einem Adsorptionskomplex enthaltenden Leders mit einer Phosphatlösung das Sulfat durch das Phosphat ersetzt wird. Man übergießt zur Ausführung des Verfahrens 10 g Leder in einem 250 ccm Kölbchen mit 200 ccm einer  $\frac{n}{10}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung, stellt das Kölbchen zwei

Stunden in ein siedendes Wasserbad, kühlt ab, füllt zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 200 ccm des Filtrats nach Zusatz von etwas Salzsäure durch Fällen mit Bariumchlorid die Schwefelsäure. Eine andere Lederprobe behandelt man in entsprechender Weise mit Wasser, wodurch die Sulfate herausgelöst werden, und bestimmt im Filtrat der Lösung mit Chlorbarium die Schwefelsäure. Aus dem Unterschied der beiden Schwefelsäurebestimmungen wird die freie Schwefelsäure berechnet. Der hierbei erhaltene Wert ist jedoch nicht genau, da beim Auslaugen mit Wasser etwa 10% der freien Schwefelsäure mit in Lösung geht. Eine weitere Probe des Leders wird verascht, der Glührückstand mit Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd geschmolzen und in der Lösung der Schmelze nach dem Ansäuern mit Salzsäure ebenfalls die Schwefelsäure bestimmt. Aus dem Unterschied des hierbei erhaltenen Ergebnisses gegenüber dem nach der Behandlung des Leders mit Phosphatlösung erhaltenen berechnet sich der Hautschwefel und der in Form von sulfoniertem Öl vorhandene Schwefel.

A. W. Thomas und A. Frieden (J. Ind. and Engin. Chem. 1920, S. 1186) teilen weiter mit, daß nach einem entsprechenden Verfahren unter Verwendung von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung auch die Bestimmung der freien und gebundenen Salzsäure erfolgen kann.

Churchill und Anthes (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 330) schlagen auf Grund vergleichender Untersuchungen zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder folgende Abänderung des Verfahrens von Procter-Searle vor: Man durchtränkt 2 g des Leders mit 25, bei mit Bittersalz beschwerten Ledern mit 25–30 ccm  $\frac{n}{10}$  Soda-

lösung, trocknet, verascht, laugt die Asche mit heißem Wasser aus, filtriert, verascht den Rückstand, fügt der Asche die der verwendeten Menge Soda äquivalente Menge  $\frac{n}{10}$  Schwefelsäure zu, erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert zu dem zuerst erhaltenen Filtrat und titriert den Überschuß der Säure mit  $\frac{n}{10}$  Sodalösung unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurück.

E. Levi und C. Orthmann (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 496) verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure im Chromleder in der Weise, daß 1 g des fettfreien oder entfetteten Leders mit 20 ccm einer durch Auflösen von 50 g Kalumbichromat in 150 ccm Wasser und Zusatz von 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure hergestellten Chromsäurelösung unter Zusatz von 8–10 ccm Salzsäure bis zur Zerstörung der organischen Stoffe erwärmt werden, 2–3 Minuten gekocht wird, mit 50 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol versetzt und gekocht wird, bis alle Chromsäure reduziert sowie Alkohol und Aldehyd vertrieben sind, und in der mit Wasser verdünnten Lösung die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt wird.



Gayley (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 36) sowie Thuau und Korsak (Le Cuir 1911, S. 71) haben Verfahren und Vorrichtungen zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit des Leders angegeben. Bei dem Apparat von Gayley wird ein am Ende des Rohres dicht angeklebtes Stück des zu prüfenden Leders dem Druck einer Wassersäule ausgesetzt und eine elektrische Alarmvorrichtung betätigt, sobald die Feuchtigkeit das Leder durchdringt, während bei dem Verfahren von Thuau-Korsak, das an die Öffnung eines Trichters dicht angeklebte Leder in Wasser getaucht und dabei im Innern des Trichters ein Vakuum erzeugt wird und die bis zum Durchdringen von 10 cm Wasser verfllossene Zeit festgestellt wird.

M. Jalade (Le Cuir 1920, S. 69) meint, daß die Verfahren von Gayley und Thuau-Korsak unzweckmäßig sind und gibt ein eigenes Verfahren zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit des Leders an, wobei die Wassermenge gemessen wird, die bei einer Lederfläche von 10 qcm nötig ist, damit das Wasser bis zur Fleischseite durchdringt, wenn das Leder dabei dem Druck einer Wassersäule von 20 oder 50 cm Höhe ausgesetzt wird.

L. Balderston (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 429 und 498) gibt einen Apparat zur Bestimmung der Abnutzung von Leder an, der im wesentlichen aus zwei Rädern besteht, deren eines an seinem Umfange die Lederproben trägt, und die derart gegeneinander bewegt werden, daß die Lederprobe einem bestimmten Druck und einer bestimmten Reibung ausgesetzt wird. Die Abnutzung wird durch den Gewichtsverlust der Lederproben gemessen. Bei Versuchen mit dem Apparat wurden wesentliche Unterschiede in der Abnutzungsfähigkeit von Leder aus verschiedenen Teilen der Haut nicht gefunden, wohl aber bei der Narbenseite der Lederprobe eine geringere Abnutzung festgestellt als bei der Fleischseite. Von fünf Proben lohgerem und einer Probe chromgerem Leder zeigten alle fast gleiche Abnutzung.

Später stellte Balderston (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 523) eine verbesserte Vorrichtung zum Messen der Abnutzungswiderstandsfähigkeit von Leder her, die die Gehbewegung des Fußes nachahmt und deren Einrichtung und Wirkungsweise im wesentlichen darin besteht, daß die an der Außenfläche eines gußeisernen Fußes auf einer Kautschukplatte befestigte Lederprobe auf einer ebenfalls in Bewegung befindlichen Platte derart hin und her bewegt wird, daß alle Teile des Lederstückes nacheinander mit letzterer in Berührung kommen.

R. W. Hart und R. C. Bowker (Hide and Leather 58, Nr. 25, S. 38) beschreiben ebenfalls eine Vorrichtung zur Bestimmung der Abnutzung des Leders, wobei die am Umfange eines um die wagerechte Achse sich drehenden Rades befindlichen Lederproben auf einer um eine senkrechte Achse sich drehenden Scheibe aus Carborundum unter bestimmtem Druck und bei bestimmter Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibe schleifen. Die mit dieser Vorrichtung bei Leder aus verschiedenen Teilen der Haut erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß Leder vom Rückenteil der Haut bedeutend weniger abgenutzt wird als Leder aus den anderen Teilen der Haut, was mit den praktischen Erfahrungen in Einklang steht.

#### Abfälle und Abwässer von der Gerberei.

J. Paeßler (Lederzeitung 1917, S. 383) bespricht die verschiedenen Abfallstoffe der Lederindustrie und deren Verwendung. Von den an der Fleischseite der Haut befindlichen Fleisch- und Fettheilen, die durch Abstoßen entfernt werden, können erstere als Viehfutter, letztere zur Fettgewinnung dienen. Das beim Enthaaren abfallende Haar dient nach dem Waschen und Trocknen zu Filz und Geweben. Das sonst an die Leimfabriken abgegebene Leimleder bildet wegen seines hohen Nährwertes ein vortreffliches Viehfutter. Gebrauchte pflanzliche Gerbenmittel können außer für Brennzwecke auch zur Verbesserung des Ackerbodens dienen. Blanchier- und Falzspäne, Lederabschnitte und dünne Spaltstücke finden verschiedene Verwendung, namentlich in der Kunstlederherstellung. Aus Abfällen von gefettetem Leder wird das Fett gewonnen und kann wieder zum Fetten von Leder verwendet werden. Die für andere Zwecke nicht verwendbaren Lederabfälle werden mit Schwefelsäure aufgeschlossen und zu Stickstoffdünger verarbeitet. Das Abstoffett kann nach dem Schmelzen und Filtrieren wieder zum Fetten des Leders dienen. Das Chromat aus gebrauchten Zweibadchrombrühen wird am besten mit Thiosulfat zu Chromoxyd reduziert und dieses ebenso wie aus gebrauchten Einbadchrombrühen durch Zusatz von Soda ausgefällt und der gewaschene Chromhydroxydschlamm in den Lederfabriken zur Herstellung von Einbadchrombrühen verwendet oder an chemische Fabriken abgegeben. Chromfalzspäne, die früher auf Ledermehl für Düngezwecke verarbeitet wurden, werden in neuerer Zeit durch Behandlung mit Säuren und Alkalien für die Leimbereitung nutzbar gemacht. Das in der Glacégerberei abfallende Stollmehl hat sich als gutes Mastmittel bewährt und kann ferner zum Schlichten und Kleistern dienen. Der in den Abwasserkläranlagen der Gerberei sich absetzende Schlamm eignet sich, soweit er keine Arsenverbindungen und nur wenig Chromverbindungen enthält, nach Kompostierung für Düngezwecke.

Nach B. Kohnstein (Allgemeine Gerberzeitung 1917, Nr. 36) ist es zweckmäßig, die Rohhaut gleich nach dem Wässern zu scheeren, da dadurch nicht nur das Äschern erleichtert, sondern auch die abfallenden mit Fett durchsetzten Fleischteile unmittelbar ausgekocht werden können, wodurch neben einem Viehfutter aus neutralem Fett bestehende Fettstoffe gewonnen werden, die zum Fetten des Leders besser geeignet sind, als die freien Fettsäuren, die sich aus den Kalkseifen des Leimleders vom Äscher ergeben.

Nach K. Jahr (Zeitschrift für Abfallverwertung 1916, S. 43) werden Lederabfälle zur Herstellung von Bremschuh, Polierscheiben, Karren- und Wagenrädern verwendet, indem die entsprechend ausgestanzten Lederabfälle durch starken Preßdruck aufeinandergechichtet und durch Spannringe, Keilstücke und dergleichen auf dem Brems- oder Radkranz befestigt werden.

Ein Verfahren der Isolier- und Lederfußbodengesellschaft (D. R. P. Nr. 297197) betrifft die Herstellung von Isoliermasse aus Lederabfällen für Fußbodenbelag.

Bei einem Verfahren von E. Elsas (D. R. P. Nr. 296467) handelt es sich um die Gewinnung von Faserstoff aus Leder.

Aufsätze von R. Lauffmann (Kunststoffe 1916, Nr. 4 und 22) und U. Haase (Kunststoffe 1916, Nr. 15) behandeln die Verfahren zur Herstellung von Kunstleder und von Lederersatz, wobei auch vielfach Lederabfälle Verwendung finden. R. Lauffmann beschreibt auch einen Untersuchungsgang für Kunstleder und ähnliche Erzeugnisse (Kunststoffe 1916, Nr. 5-7) und gibt ferner ein Verfahren zur Bestimmung von Pflanzenfasern und Zellstoff im Kunstleder an (Leder-technische Rundschau 1916, S. 77).

Nach einem Verfahren von O. Röhm (D. R. P. Nr. 303184) soll Leimleder zur Vorbereitung für die Leimbereitung mit Eiweiß spaltenden Enzymen z. B. solchen der Bauchspeicheldrüse, gegebenenfalls unter Zusatz von Säuren, Ammoniumsalzen oder anderen Kalk und Alkalien neutralisierenden Stoffen behandelt werden.

Um Lederabfälle für die Leimbereitung verwertbar zu machen, müssen diese erst nach Möglichkeit vom Gerbstoff befreit werden, da sie sich sonst nicht zu Leim verkochen lassen. Nach D. R. P. Nr. 257286 soll die Entgerbung durch Behandlung der Lederabfälle mit Lösungen saurer Salze erfolgen. Es zeigt sich jedoch, daß die aus so gewonnenem Leimleder hergestellte Leimbrühe vielfach von dunkler Farbe ist. Dieser Übelstand läßt sich nach einem Verfahren von W. Prager (D. R. P. Nr. 287288) dadurch vermeiden, daß die Abfälle durch Lösungen saurer Salze bei Gegenwart reduzierend wirkender Säuren oder Salze (z. B. Natriumhydrosulfit) entgerbt werden. Ein Verfahren von A. Wolff (D. R. P. Nr. 310309) für die Verarbeitung von Chromlederabfällen besteht darin, daß man die Abfälle in der eben ausreichenden Menge 5%iger Schwefelsäure löst, das abgeschiedene Fett gewinnt, das Chrom durch Zusatz von Kalkmilch in der Siedehitze als Chromoxydhydrat ausfällt und letzteres auf Chromalaun verarbeitet, während die zurückgebliebene Leimlösung in bekannter Weise von Gips und Kalk befreit und im luftverdünnten Raume eingedampft wird, wobei ein Lederleim von hellgrauer Farbe erhalten wird.

E. Giusiana (Le Cuir 5, 799) sowie ein Ungenannter behandeln die Verarbeitung von Rückständen der Chromgerbung zur Wiedergewinnung des Chroms für die Gerberei und für andere Zwecke.

H. P. Eddy und A. L. Fabs (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 441), sowie P. Rudnick und G. L. Nobbe (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 450) berichten über Versuchsergebnisse zur Reinigung von Gerbereiabwässern nach dem Schlammaktivierungsverfahren, wobei sich ergab, daß dabei ein gut geklärtes und gereinigtes Abwasser und ein besonders stickstoffreicher Schlamm erhalten wird.

Nach D. Jackson und M. Buswell (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 56) können Milzbrandsporen im Gerbereiwasser durch einen Zusatz von 50 Teilen flüssigem Chlor zu 1000000 Teilen Abwasser abgetötet werden, falls die als Träger der Milzbrandkeime hauptsächlich in Betracht kommenden suspendierten Stoffe wie Haare, Fleisch- und Hautteilchen vorher durch ein Reinsch-Worl-Sieb entfernt werden.

Von anderer Seite (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 389) wurde jedoch gefunden, daß dieses Verfahren bei Anwendung der angegebenen Chlormenge unwirksam ist.

F. Kopecky (Der Gerber 1918, S. 133) macht Mitteilung über die verschiedenen Arten der Gerbereiabwässer, sowie über deren Verarbeitung und Reinigung und empfiehlt als ein Reinigungsverfahren das eine verhältnismäßig leichte Schlammbehandlung ermöglichende Kremer-Absetzverfahren. [A. 215.]

## Über Kriegersatzstoffe und ihre Beurteilung.

Von Dr. PAUL GALEWSKY, Dresden.

(Eingeg. 25./10. 1921.)

Über das gleiche Thema berichtete ich bereits einmal in dieser Zeitschrift (33, I, 305 [19.0]) und sehe mich heute genötigt infolge verschiedener Zuschriften noch weiter darauf zurückzukommen.

Die Staatsbahnverwaltungen in Deutschland hatten in der höchsten Not, als die Bezüge der Polsterungen in der ersten und zweiten Wagenklasse zum größten Teile von gewissenlosen Dieben herausgeschnitten worden waren, zuerst gefärbte oder ungefärbte Papierstoffe oder Mischgewebe als Ersatz verwendet. Später wurden diese wenig schön ansprechenden Bezüge durch solche von Ersatzledertuch abgelöst. Die Herstellung dieses äußerlich, besonders wenn er neu ist, schön aussehenden Stoffes war ungefähr die gleiche, wie die in dem oben genannten Artikel geschilderte von Ersatzhutleder. Die naturgemäße Folge war, daß bei besonders empfindlichen Reisenden vor allem in der heißen Sommerszeit die gleichen Hauterkrankungen ausgelöst werden konnten, wie beim Ersatzhutleder, zumal wenn die innige Berührung mit den Sitzbezügen z. B. beim Schlafen in der Nacht eine recht lange war.