

Neuere Anschauungen über das Wesen der Chromgerbung.

Am 26. Juli 1924 im Chemischen Institut der Universität Bonn vor der Bonner Chemischen Gesellschaft und der Rheinischen Bezirksgruppe des Vereins deutscher Chemiker vorgetragen von

E. SNIASNY, Darmstadt.

(Eingeg. 4./8. 1924.)

Die Chromgerbung hat in den letzten Jahrzehnten gute Fortschritte gemacht und sich einen hervorragenden Platz unter den Gerbmethoden erobert. Für den Gerbereichemiker bietet sie ein um so dankbareres Feld der Betätigung, als die gerbenden Stoffe konstitutionell viel besser erforscht sind als die pflanzlichen Gerbstoffe, und weil sich daher Beziehungen zwischen Konstitution und Gerbwirkung eher auffinden lassen müssen als bei der pflanzlichen Gerbung. Ehe nun auf Grund neuerer Arbeiten über das Wesen der Chromgerbung gesprochen wird, möge einleitend ein Überblick über einige der wichtigeren Gerbtheorien im allgemeinen gegeben werden.

Bis vor etwa 130 Jahren war die herrschende Gerbtheorie recht naiv. Man begnügte sich damit, den adstringenten Geschmack der Gerbstoffe in Zusammenhang zu bringen mit ihrer gerbenden Wirkung, und noch de la Lande, von dem wir das erste wertvolle Buch über Lederbereitung besitzen (1766), sah in der Lohe nichts anderes als „ein Pulver, welches eine zusammenziehende und austrocknende Eigenschaft hat“. Diese Gerbauffassung läßt sich auf Galenus (2. Jahrhundert) zurückführen, der sie zuerst ausgesprochen hat. Verständlich wird diese, von Ebert als anthropogenetisch-physiologische Gerbtheorie bezeichnete Auffassung, wenn man bedenkt, daß damals nur die pflanzliche Gerbung, die Alaungerbung und die Fettgerbung bekannt waren, und daß man die Fettgerbung nicht als eigentliche Gerbung, sondern als Schmierung ansah. Für pflanzliche Gerbstoffe und für Alaun trifft nun der zusammenziehende Geschmack zu. Seltsam mutet es aber an, daß man sich gar keine Gedanken darüber machte, daß die Haut bei der Gerbung auch Gerbstoff aufnimmt und dadurch an Gewicht zunimmt. Es war offenbar erst der Einfluß Lavoisiers, der dieser Erscheinung Beachtung verschaffte. In der Tat ist es ein Landsmann und Zeitgenosse Lavoisiers, der citoyen Seguin, der 1795 eine den Namen Gerbtheorie verdienende Gerbauffassung aufstellte. Seguin hatte gefunden, daß Leim von Eichenlohrbrühe gefällt wird. Diese Fällung faßte er als das Produkt einer Vereinigung von Leim und Gerbstoff auf; im Leder erblickte er dann eine ganz analoge Vereinigung von Haut und Gerbstoff. Eine ähnliche Ansicht wurde, unabhängig von Seguin und fast gleichzeitig von Davy ausgesprochen, und sie scheint nun ganz allgemein angenommen worden zu sein. Zwar spricht sich Seguin nicht näher über die Art dieser Vereinigung aus, und auch Dumas und Berzelius, die sich ebenfalls mit diesen Fragen beschäftigten, vermieden den bestimmteren Ausdruck „chemische Verbindung“; wohl aber haben Davy und Pelouze ausdrücklich von chemischer Verbindung gesprochen und Stenhouse unterscheidet sogar die chemische Konstitution von Sohlleder und Oberleder. Stillschweigend wurde als chemische Verbindung stets Salzbildung zwischen Haut (als Base) und Gerbstoff (als Säure) angenommen.

Erst F. Knapp¹⁾ hat 1858 Bedenken gegen eine rein chemische Betrachtungsweise geltend gemacht. Er ging von Versuchen aus, bei denen die von der Epidermis (samt Haaren usw.) befreite und gereinigte Haut (die sogenannte Blöße) durch wiederholtes Einlegen in starken Alkohol entwässert wurde und nach dem Abdunsten des Alkohols und einfacher mechanischer Behandlung (Stollen) ein weißes, glacélederähnliches Erzeugnis darstellte. Durch Einbringen in Wasser wurde allerdings der ursprüngliche Blößenzustand wiederhergestellt. Als Knapp nun die mit Alkohol entwässerte Haut in eine alkoholische Stearinsäurelösung brachte und dann den Alkohol abdunsten ließ, erhielt er ein Leder, das auch bei nachträglichem Einbringen in Wasser sein lederartiges Verhalten beibehielt und nicht wie Blöße transparent und hornartig auftröcknete oder bei längerem Aufbewahren in Wasser in Fäulnis überging. Knapp leitete aus diesen Versuchen die Anschauung ab, daß es bei der Gerbung darauf ankomme, die Hautfasern zu entwässern, sie voneinander zu isolieren, sie dann durch wasserunlösliche Stoffe zu umkleiden, und so ein Zusammenkleben beim Trocknen sowie auch Fäulnis zu vermeiden.

Die Knappsche Umkleidungstheorie hat rasch Boden gewonnen und die chemische Gerbauffassung weitgehend verdrängt. Allmählich aber kam die rein chemische Anschauungsweise wieder zu Worte, und es war besonders W. Fahrion, der sich zu ihrem Wortführer machte. Von ihm stammt die sogenannte Oxydationstheorie, wonach die Haut zuerst oxydiert werden muß, ehe sie sich mit dem Gerbstoff chemisch verbindet. Diese Auffassung wurde zuerst für die Sämischgerbung (Gerbung mit Tran) aufgestellt und dann auf die anderen Gerbarten übertragen. Bei der Sämischgerbung wird die Blöße mit Tran gewalkt und dann in Haufen liegen gelassen, wobei unter starker Selbsterwärmung Gelbfärbung eintritt. Dieser Vorgang des Walkens mit Tran und der Nachwirkung von Luftsauerstoff wird wiederholt. Schließlich erhält man ein Leder, das von überschüssigem Fett durch Auspressen und Behandeln mit Sodälösung befreit wird. Es ist zweifellos, daß bei diesem Verfahren eine Oxydation des Trans erfolgt, und daß es der oxydierte Tran ist, der gerbt. Aus dem Sämischleder kann der größte Teil des Fettes durch verschiedene Lösungsmittel wieder entfernt werden, und dabei zeigt sich eine starke Abnahme der Jodzahl, der Löslichkeit in Petroläther und eine Zunahme der Säurezahl. Ein kleiner Teil des Fettes läßt sich nicht mehr extrahieren, sondern wird erst durch Zerstören des Leders mit alkoholischer Kalilauge freigesetzt und kann nach dem Ansäuern durch Ausschüteln gewonnen werden. Dieses sogenannte maskierte Fett wird als der eigentliche Gerbstoff angesehen, der mit der Haut eine chemische Verbindung gebildet hat. Fahrion nahm nun an, daß der Tran oder die Tranfettsäuren oxydiert werden, daß die primär entstehenden Peroxyfettsäuren Sauerstoff an die Haut abgeben, daß sie dabei selbst in Oxyfettsäuren verwandelt werden, und daß die oxydierte Haut sich dann mit diesen Oxyfettsäuren chemisch verbindet. Diese Gerbauffassung hat Fahrion dann auch auf andere Gerbarten übertragen. Er faßte die pflanzliche Gerbung als eine Chinon-

¹⁾ Natur u. Wesen der Gerberei u. des Leders. Neuer Abdruck im Collegium 1919, S. 133 u. 166.

gerbung auf und nahm an, daß die Gerbstoffe primär zu Chinonen oxydiert werden, daß die Chinone Sauerstoff an die Haut abgeben, und daß die oxydierte Haut sich mit weiteren Chinonmolekülen verbindet.

Fahrión selbst hat zwar seine Oxydationstheorie wieder aufgegeben, aber es gibt noch zahlreiche Gerbereichemiker und -techniker, welche in irgendeiner Form daran festhalten, und es werden immer wieder Gerbverfahren patentiert, bei denen Luft in die Gerbbrühen geleitet wird, oder bei denen sonstwie die Gerbung durch Mitwirkung von Luftsauerstoff unterstützt werden soll.

In einem gewissen Gegensatz zu den rein chemischen Betrachtungsweisen stehen die sogenannten kolloidchemischen Gerbtheorien. Diese tauchten auf, als das Studium der kolloiddispersen Gebilde und besonders das Studium der Erscheinungen an Grenzflächen weitere Kreise zu interessieren begann. Es kam bald zu folgender Gerbauffassung: Für die Gerbwirkung kommt ganz besonders die Teilchengröße (der Dispersitätsgrad) des Gerbstoffs in Betracht. Das Gemeinsame und Wesentliche der gerbenden Stoffe ist der kolloide oder semikolloide Charakter derselben. Die Gerbung besteht primär aus der Adsorption eines semikolloid gelösten Stoffes an der Hautfaser und aus sekundären Vorgängen, welche den Adsorptionsvorgang irreversibel machen. Diese sekundären Vorgänge brauchen nicht in einer chemischen Verbindung zwischen Adsorbens und Adsorptiv (also zwischen Hautkollagen und Gerbstoff) zu bestehen, sondern man wird in den meisten Fällen eine ausreichende Erklärung finden, wenn man sie auf Vorgänge beschränkt, die nur an dem adsorbierten Gerbstoff selbst erfolgen. Solche Vorgänge können Anhydrierungen, Polymerisierungen, Oxydationen, oder auch Umwandlungen des Gerbstoffisols in ein Gerbstoffgel sein. Als Beispiel für sekundäre Vorgänge an der adsorbierenden Grenzfläche seien angeführt: die Färbung von Seide (oder Kohle) mit Fuchsin²⁾. Der Vorgang scheint irreversibel zu sein, da mit Wasser das Fuchsin nicht mehr auswaschbar ist; wohl aber kann die Seide durch Alkohol vollkommen farblos gewaschen werden. Diese Seide kann wieder mit wässriger Fuchsinlösung gefärbt und wieder mit Alkohol ausgewaschen werden, und dies kann beliebig oft wiederholt werden, ohne daß das Gewicht der Seide abnimmt. Das in die alkoholische Lösung gehende Fuchsin ist aber nicht identisch mit dem angewandten Farbstoff, sondern erweist sich als sein Polymerisationsprodukt. Andere Vorgänge, die als Adsorptionskatalyse bezeichnet werden können, sind: die Oxydation von Aminosäuren, ferner von Ameisensäure, Glycerin usw. an Kohle, die Hydrolyse von Zimtsäure an Hautpulver, die Zerstörung von Phenylthiocarbamid beim Schütteln mit Kohle usw.

Eine andere, als kolloidchemische Auffassung bezeichnenbare Gerbtheorie ist die von Procter und Wilson³⁾. Danach beruht die Gerbung auf einem Ausgleich elektrischer Ladungen. So wie entgegengesetzt geladene Kolloidteilchen sich unter Entladung gegenseitig fällen, so findet bei der Gerbung eine Entladung zwischen Haut und Gerbstoff statt. In sauren Gerbbrühen ist die Haut positiv geladen; dies ergibt sich aus dem amphoteren Charakter des Kollagens und aus dem Umstand, daß die Säuredissoziation des Kollagens durch Säurezusatz zurückgedrängt wird, während die Basendissoziation begünstigt wird. Es wird also ein Überwiegen der positiven über die negative Ladung stattfinden (beim

isoelektrischen Punkt, der für Kollagen bei $p_H =$ etwa 5 liegt, ist die positive und negative Ladung gleich).

Es ist leicht einzusehen, daß zwischen sogenannten kolloidchemischen Gerbtheorien und den sogenannten rein chemischen Gerbauffassungen kein unüberbrückbarer Gegensatz besteht. Für die Ladungsausgleichstheorie geht dies aus der Überlegung hervor, daß ein Ladungsausgleich zwischen Einzelmolekülen von Kollagen und Gerbstoff nichts anderes ist als eine Ionenreaktion zwischen diesen beiden Komponenten. Findet die Entladung zwischen Molekülaggregaten statt, so werden es die Oberflächenmoleküle dieser Aggregate sein, die den Ladungsausgleich bewirken, und dann nennt man den Vorgang Kolloidfällung. Auch die Adsorptionsvorgänge lassen sich in vielen Fällen chemisch besser erklären, als durch das Gibbs'sche Theorem. Die sogenannte selektive Adsorption zeigt so deutlich den Einfluß chemischer Verwandtschaftskräfte, daß man unwillkürlich geneigt sein wird, mit Haber und mit Langmuir und Harkins anzunehmen, daß es die unabgesättigten Nebenvalenzen von Oberflächenmolekülen sind, die bei der Adsorption eine Rolle spielen. Durch diese chemische Auffassung der Adsorption fällt aber der schroffe Gegensatz zwischen chemischer und physikalischer Gerbtheorie weg, und es besteht kein Grund, diese beiden Auffassungen einander als feindlich gegenüberzustellen.

Man ist übrigens neuerdings geneigt, bei der Gerbung die Wirkung von Nebenvalenzen anzunehmen. Freudenberg⁴⁾ z. B. hat darauf hingewiesen, daß Amine (Ammoniak, Hydrazin, Hexamethylentetramin, Chinolin usw.) mit Phenolen (Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin usw.) kristallisierende Molekülverbindungen geben, welche die Komponenten im Verhältnis 1:1 oder 2:1 oder 3:1 enthalten. Freudenberg macht auch auf Molekülverbindungen aufmerksam, die von Sauerstoffbasen mit Phenolen gegeben werden. Als Sauerstoffbasen sind besonders Dimethylpyron und Campher zu nennen, und es ist die auffallende Analogie hervorzuheben, die zwischen solchen Molekülverbindungen und den Fällungen besteht, welche Tannin (als Phenol) und Zimtaldehyd, Vanillin oder Dimethylpyron (als Sauerstoffbase) geben. Indem man von den einfachsten Phenolen zu den Gerbstoffen und von den einfachsten Aminen zu den Proteinen fortschreitet, gelangt man zu der Gelatine-Gerbstofffällung als Analogon der oben erwähnten Molekülverbindungen.

Solche Überlegungen und Analogieschlüsse sind unstrittig wertvoll und anregend. Es bleibt aber doch noch zu erwägen, wie weit die Fähigkeit zur Bildung von Nebenvalenzverbindungen ausreicht, um die Gerbwirkung zu erklären, und da ist es doch auffallend, daß wir mit kristalloiden Stoffen kein Leder machen können (die pflanzlichen Gerbstoffe, die gerbenden Mineralsalze, die Fette usw. sind durch kolloiden oder semikolloiden Zustand ausgezeichnet). Es muß also außer dem Vorhandensein freier Nebenvalenzen auch noch eine genügende Molekülgröße oder ein genügendes Molekülaggregat vorhanden sein, um lederbildende Eigenschaften hervorzurufen.

An einigen Beispielen soll dieser Einfluß der Teilchengröße dargelegt werden. Tannin gibt mit Gelatine eine Fällung und verwandelt Haut in Leder, aber weder die Gallussäure, noch der Zucker tun dies. Die Pentadigalloylglucose ist aber kolloid gelöst, während ihre Komponenten, die Gallussäure und der Zucker, kristalloide Lösungen bilden. Ein anderes Beispiel: Die kristalloide monomolekulare Kieselsäure gibt keine Gelatine-

²⁾ Freundlich u. Losev, Z. phys. Ch. 59, 284 [1907].

³⁾ Journ. Am. Leather Chem. Ass. 1917, 76 (Ref. Collegium 1917, 358).

⁴⁾ Brennst.-Ch. 5, 123 [1924].

fällung, die polymere, kolloide β -Form fällt aber Gelatine. Aber auch in der Lösung pflanzlicher Gerbstoffe, welche polydisperse Systeme vorstellen, also Teilchen verschiedener Größe enthalten, läßt sich der Einfluß der Teilchengröße auf die Gerbwirkung zeigen. Wenn man nämlich einen Mimosarindenauszug durch fraktionierte Fällung mit Kochsalz in verschiedene Fraktionen teilt (Ausflockung bei $\frac{1}{3}$ -, $\frac{2}{3}$ - und $\frac{3}{3}$ -Sättigung) und die Lösungen dieser Fraktionen auf Gerbwirkung vergleichend prüft, so findet man, daß die erste Fraktion, welche die am leichtesten aussalzbaren Teilchen enthält, viel irreversibler (unauswaschbarer) durch Hautpulver aufgenommen wird als die zweite Fraktion, und daß die letzte Fraktion (das nicht Aussalzbare) fast vollständig auswaschbar ist. Durch Unterschiede in der chemischen Konstitution der einzelnen Fraktionen lassen sich diese Verschiedenheiten nicht erklären. Wohl aber zeigen sich starke Unterschiede in der Oberflächenaktivität und Teilchengröße der Fraktionen. Hierbei gehen Oberflächenaktivität, Teilchengröße und Gerbvermögen parallel.

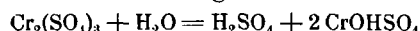
Durch Beobachtungen solcher und ähnlicher Art wird man veranlaßt, für die Gerbwirkung zweierlei Eigenschaften zu verlangen:

1. Die Fähigkeit, Nebenvalenzverbindungen mit der Haut zu bilden (dies läßt sich auch als die Fähigkeit, adsorbiert zu werden, bezeichnen).

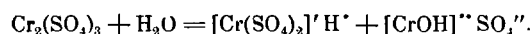
2. Eine in das Gebiet der semikolloiden Verteilungen reichende Molekülgröße oder Molekülaggregatgröße.

Stoffe, die in bezug auf Haupt- und Nebenvalenzen völlig abgesättigt und beständig sind, werden nicht gerben können, weil sie von der Haut nicht adsorbiert werden, und weil ihnen auch die Fähigkeit zu sekundären Änderungen fehlt. Stoffe, die zu kleinteilig sind, werden, auch wenn sie von der Haut adsorbiert werden, keine Gerbwirkung hervorbringen.

Von diesem Gesichtspunkt aus läßt sich auch die Chromgerbung verstehen. Es soll hier nur von der Einbadchromgerbung die Rede sein, denn grundsätzlich ist die Zweibadgerbung nur dadurch von ihr unterschieden, daß sie das gerbende Chromsalz an Ort und Stelle entstehen und wirken läßt. Zur Einbadchromgerbung werden basische Chromsalze verwendet (meist handelt es sich um basische Chromsulfate oder basische Chromchloride, aber auch Chromfluoride, Chromformiate und andere Chromsalze finden Verwendung); die gemeinsamen Eigenschaften dieser basischen Salze beruhen darauf, daß sie in wässriger Lösung sauer reagieren und daß der basische Hydrolysenanteil semikolloide Natur besitzt. Was das saure Hydrolysenprodukt betrifft, so kann es sich dabei um freie Mineralsäuren oder um komplexe Chromisäuren handeln. Am Beispiele des Chromsulfats sei dies ausgeführt:



oder

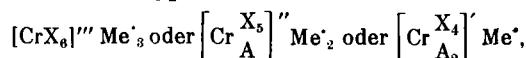


Daß die erste Formulierung die richtige ist, ergibt sich aus Überführungsversuchen, die von Richards und Bonnet⁵⁾ schon 1904 ausgeführt wurden. Die zweite Formulierung würde das Vorkommen von anodisch wanderndem Chrom verlangen. Solche anodische Chromkomplexe werden von Atkin und Thompson⁶⁾ zur Erklärung der Chromgerbung herangezogen, um die auf Ladungsausgleich beruhende Gerbtheorie von Procter und Wilson auch auf die Chromgerbung anwendbar zu machen. Durch zahlreiche Überführungsversuche mit gerbenden und mit nichtgerbenden Chromverbindungen

ließ sich aber zeigen, daß die Wanderungsrichtung des Chromkomplexes nicht von ausschlaggebender Bedeutung für das gerberische Verhalten ist. Ebenso wenig befriedigt die Auffassung von Thomas und von Wilson⁷⁾, wonach sich bei der Chromgerbung bestimmte Chromkollagenate bilden; diese Auffassung gründet sich auf die Erfahrung, daß ein gutes Chromleder mindestens 3,3 % Cr_2O_3 enthalten soll, und daß sich aus einem Monochromkollagenat (das Äquivalentgewicht des Kollagens wird mit 750 angenommen) $\frac{152}{6} \cdot \frac{100}{750} = 3,38$ berechnet.

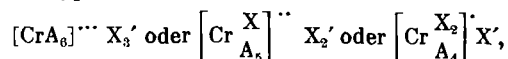
Als weitere Stütze wird angeführt, daß unter bestimmten Arbeitsbedingungen gerade das Vierfache, und unter anderen Bedingungen genau das Achtfache dieser Chrommenge durch Hautpulver gebunden wurde, so daß man von Tetra- oder Oktochromkollagenaten⁷⁾ sprechen konnte. Viel überzeugender wirken die Versuche von Wintgen, bei denen Chromhydroxydsole von verschiedenem Chlorgehalt zur vergleichenden Gelatinefällung verwendet wurden. Die verschiedenen Chromlösungen unterschieden sich durch verschiedenen Dispersitätsgrad, d. h. die Zahl der Moleküle, die zu einem Aggregat, einem Kolloidteilchen oder Mizellion vereinigt waren, war verschieden. Dadurch war auch die Zahl der Moleküle verschieden, die in einem solchen Mizellion ein elektrisches Elementarquantum tragen. Wintgen nennt diese Molekülzahl das Äquivalentaggregation der Mizelle. Es zeigt sich nun, daß bei maximaler Ausflockung von Gelatine durch Chromoxydsole stets die Zahl der Äquivalentaggregatgewichte, die zur Fällung von 0,01 g Gelatine nötig ist, konstant war. Je nach dem Dispersitätsgrad der Chromlösung waren natürlich verschiedene Mengen von Chromoxydmolekülen daran beteiligt, so daß das Gewichtsverhältnis von Gelatine : Chrom verschieden war. Ein Äquivalentaggregatgewicht des kolloiden Chromoxyds fällte stets 30 000 g Gelatine, und dieser Wert stimmte überein mit dem osmotisch ermittelten Molekulargewicht der Gelatine.

Um einen Einblick in die konstitutionellen Bedingungen für die Gerbwirkung eines Chromsalzes zu gewinnen, wurden im Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt eine Reihe von komplexen Chromsalzen dargestellt und auf Gerbwirkung geprüft. Dabei wurden mehrere Typen von Chromsalzen gewählt, und zwar 1. der Typus



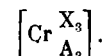
wobei X einen einwertigen Säurerest, A ein neutrales Molekül, wie Wasser, Ammoniak, Pyridin, Äthylendiamin usw. und Me ein einwertiges Metall bedeutet. Das Chrom ist in einem komplexen Anion enthalten, es wandert rein anodisch;

2. der Typus



wobei X einen Säurerest, A ein neutrales Molekül, aber mit Ausschluß von Wasser, bedeutet. Das Chrom ist in einem komplexen Kation enthalten, es wandert rein kathodisch;

3. der Typus



Das Chrom ist in einem ungeladenen Komplex enthalten. Es zeigt keine ausgesprochene Wanderungsrichtung;

4. der Typus von Chromverbindungen, die ein wasserhaltiges, komplexes Chromikation enthalten, aber in

⁵⁾ Z. phys. Ch. 47, 29 [1904].

⁶⁾ Journ. Soc. Leather Trades Chem. 1923, 207.

⁷⁾ Wilson, The Chemistry of Leather Manufacture, New York 1923, S. 280 ff.

wässriger Lösung nicht sauer reagieren, also keine Hydrolyse (Abspaltung von Wasserstoffion aus einem Aqueorest des Chromkomplexes) erleiden;

5. der Typus von Chromverbindungen, die wasserhaltige Chromkomplexe enthalten und in wässriger Lösung sauer reagieren.

Die vergleichenden Gerbversuche wurden mit Hautpulver und mit Blößenstücken ausgeführt, und es wurde der Chromgehalt und die Wasserbeständigkeit (Kochprobe) der gegerbten Produkte bestimmt, sowie auch das Aussehen der gegerbten und ausgetrockneten Leder- (oder Blößen-)stücke beobachtet. Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, zeigen die Verbindungen der Typen 1—4 keinerlei Gerbwirkung, während die Verbindungen des Typus 5 gerbend wirken.

Man könnte geneigt sein, aus diesen Vorgängen folgende Schlußfolgerungen zu ziehen:

Typus I	1. $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]'''(\text{NH}_4)_3$ Hexarhodanatochromisaures Ammonium 2. $[\text{Cr}(\text{CNS})_4]'\text{NH}_4$ Tetrarhodanatochromisaures Ammonium (Reineckes Salz) 3. $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]'\text{Na}$ Dioxalatodiaquo chromisaures Natrium	Keine Gerbwirkung
Typus II	4. $[\text{Cr en}_3]^{++}\text{Cl}_3$ Triäthylendiaminchromichlorid 5. $[\text{Cr Cl}_2 \text{ en}_3]^{+}\text{Cl}$ Dichlorodiaethylendiaminchromichlorid 6. $[\text{Cr}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{+++}\text{Cl}_3$ Hexaharnstoffchromichlorid 7. $[\text{Cr F}_2 \text{ Py}_4]^{+}\text{NO}_3$ Difluorotetrapyridinchrominitrat 8. $[\text{en}_2 \text{ Cr} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{Cr en}_2]^{+} \text{Br}_4$ Tetraäthylendiamindiol-dichromibromid 9. $[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{Cr en}_2]^{+} \text{Cl}_6$ Hexaäthylendiaminhexol-tetrachromichlorid	Keine Gerbwirkung
Typus III	10. $[\text{Cr F}_3 \text{ Py}_3]^{+}$ Trifluorotripyridinchrom 11. $[\text{Cr F}_3 \text{ Py}_2 \text{ OH}_2]^{+}\text{H}_2\text{O}$ Trifluorodipyridinaquo chrom 12. $[\text{Cr F}_3 (\text{OH}_2)_3]^{+}\text{H}_2\text{O}$ Trifluorotriaquo chrom	Keine Gerbwirkung
Typus IV	13. $[\text{Cr en}_2 \text{ OH OH}_2]^{+}\text{S}_2\text{O}_8$ Hydroxodiaethylendiaminaquo chromidithionat	Keine Gerbwirkung
Typus V	violettes und grünes Chromsulfat violettes und grünes Chromchlorid basische Chromsulfate und basische Chromchloride $[\text{Cr Br en}_3 \text{ O}_2\text{H}_4]^{+}\text{Br}_2$ Bromodiaethylendiamindisaquo chromibromid	Gerb- wirkung

In gerbenden Chromsalzen darf das Chrom nicht in Form eines komplexen Anions oder in einem ungeladenen Komplex vorhanden sein. Es muß vielmehr in einem wasserhaltigen Kation enthalten sein, und es muß die wässrige Lösung des Salzes hydrolysiert sein, also sauer reagieren.

Diese Schlußfolgerungen erfordern aber eine Korrektur. Es hat sich nämlich bei weiteren Untersuchungen gezeigt, daß es wohl Chrombrühen mit rein anodisch wanderndem Chrom gibt, die gute Gerbwirkung aufweisen (es sind dies einige Sulfito- und Oxalatochromsalze), und man ist daher nicht berechtigt, der Wande-

rungsrichtung des Chroms eine ausschlaggebende Bedeutung für das gerberische Verhalten zuzuschreiben. Es scheint vielmehr die Beständigkeit des Komplexes wichtiger zu sein, als seine Ladungsart. Ist das Chrom in dem komplexen Salz mit Haupt- und Nebenvalenzen so abgesättigt, daß ihm für eine weitere Verbindungsfähigkeit mit anderen Stoffen (Kollagen) nichts übrig bleibt, und ist der Komplex so beständig, daß er sich in wässriger Lösung nicht weiter verändert, so ist eine Gerbwirkung nicht zu erwarten, gleichviel ob das Chrom kathodisch oder anodisch oder gar nicht wandert. Die nichtgerbenden Verbindungen der Zusammenstellung sind Beispiele hierfür. Ist aber der chromhaltige Komplex unbeständig, tauscht er z. B. bei längerem Stehen der wässrigen Lösung Komplexreste gegen Wasser aus, oder bilden sich durch Abdissoziation von Wasserstoffionen neue Hydroxogruppen aus, so werden während dieser steten Umwandlungen Nebenvalenzen wirksam, die sehr wohl die Adsorption durch die Haut verursachen können. Kommt hierzu noch die Fähigkeit, durch Polymerisation größere Moleküle oder Molekülaggregate zu bilden, wie dies z. B. bei den Hydroxoverbindungen (basischen Salzen) bekannt ist, so ist auch die zweite allgemeine Forderung für die Gerbwirkung erfüllt, und man hat es mit einer gerbenden Chromverbindung zu tun. Hierfür bieten die Verbindungen des Typus 5 in der Zusammenstellung einige Beispiele.

Mit diesen Überlegungen soll versucht werden, etwas Licht in die Frage des Wesens der Chromgerbung zu bringen. Für die praktische Durchführung sind noch andere Faktoren wichtig, die auf den Basizitätsgrad, die Ausflockungszahl und die Wasserstoffzahl der Lösung Einfluß haben. Es sind dies Zusätze von Soda, Kochsalz oder Glaubersalz oder von chrommaskierenden Salzen. Durch Zusatz von Soda zu einer Chrombrühe wird der Basizitätsgrad der gerbenden Chromverbindung erhöht, es wird die Ausflockungszahl (d. i. die zur Hervorrufung einer bleibenden Fällung erforderliche Alkalimenge) verringert, und es wird die Wasserstoffzahl erniedrigt. Dies bedeutet eine starke Veränderung der Gerbwirkung der Brühe; denn mit zunehmendem Basizitätsgrad wird die Dispersität der Lösung verringert (Teilchenvergrößerung durch Polymerisation der Hydroxoverbindungen), und mit abnehmender Ausflockungszahl erfolgt eine raschere und reichlichere Chromaufnahme durch die Haut. Die Chrombrühe wird also adstringenter. Kochsalzzusatz erhöht die Wasserstoffionenkonzentration, vergrößert die Ausflockungszahl, verzögert die Gerbwirkung und verringert etwas die Menge des von der Haut aufgenommenen Chroms. Natriumsulfatzusatz verringert die Wasserstoffionenkonzentration, vergrößert (stärker als Kochsalz) die Ausflockungszahl, verzögert die Gerbung und verringert ebenfalls die aufgenommene Chrommenge. Auf den Basizitätsgrad wirken Kochsalz und Natriumsulfat nicht ein, wohl aber auf den Dispersitätsgrad. Maskierende Zusätze haben einen gerbungshemmenden Einfluß, worauf schon hingewiesen wurde.

Es ist einleuchtend, daß Einflüsse so verschiedener und verwickelter Art, wie sie im vorstehenden nur in knappster Form angedeutet wurden, in der Praxis zu einer Vielfältigkeit der Arbeitsweisen führen mußten, und es ist auch verständlich, daß der Praktiker, der in die ursächlichen Zusammenhänge dieser Beeinflussungen keinen klaren Einblick haben kann, die empirisch gewonnene, günstig wirkende Arbeitsweise als Geheimnis hütet. Der Gerbereichemiker aber muß es sich zur Aufgabe machen, durch Aufklärung der hier erwähnten Verhältnisse dahin zu wirken, daß man planmäßig die ge-

eigneten Bedingungen findet, um den jeweilig gewünschten Effekt zu erzielen. In dem Streben nach diesem Ziele sind wir erst in der ersten Etappe angelangt. Als Führer dient uns die Wernersche Theorie, und für die überaus wertvollen Vorarbeiten sind wir allen jenen dankbar, die sich mit dem Studium der komplexen Metallsalze beschäftigt haben. Da Bonn durch seinen jetzigen Vertreter der Chemie eine wichtige Stätte solcher Arbeiten geworden ist, so gereicht es mir zur besonderen Freude, einige praktische Nutzenwendungen dieser rein wissenschaftlichen Arbeiten an dieser Stelle mitteilen zu können.

[A. 183.]

Die Zusammensetzung der Lignite.

(Beitrag zur Frage der Kohlenbildung.)

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON und Prof. Dr. G. WISBAR.

Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt
Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 14./7. 1924.)

Als Lignite bezeichnet man Braunkohlen, welche noch die Struktur des Holzes aufweisen, aus dem sie entstanden sind. Über ihre Zusammensetzung ist bisher nur wenig bekannt; sie enthalten wechselnde Mengen Wasser und Asche, die Reinkohle weist nach Langbein¹⁾ 71–73 % Kohlenstoff, 5,2–6,0 % Wasserstoff, 21–23,8 % Sauerstoff (einschließlich Schwefel und Stickstoff) auf. Aus den Elementaranalysen lassen sich naturgemäß keine näheren Schlüsse auf die Einzelbestandteile ziehen. Wir haben zwei typische Lignite, die uns von der Preußischen Geologischen Landesanstalt zur Verfügung gestellt waren, näher untersucht.

Die Proben wurden zunächst mit Benzol behufs Entfernung des Bitumens extrahiert. Dann wurde mit Ammoniak digeriert, um freie Huminsäuren auszuziehen. Ein anderer Teil wurde in grob zerkleinertem Zustande mit 10%iger Natronlauge zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Sandbade erhitzt, um auch die in Anhydridform vorliegenden Huminsäuren in Lösung zu bringen. Dabei löste sich gleichzeitig ein Teil des vorliegenden Lignins in Form von Ligninsäuren.

¹⁾ Vgl. Hinrichsen u. Taczak, Chemie der Kohle, 1916, S. 185.

Die alkalilöslichen Anteile hatten faserige Struktur, sie konnten noch Cellulose, Lignin sowie deren neutrale Umwandlungsprodukte (Humine) enthalten. Behufs Abtrennung der Cellulose wurde mit Natronlauge unter Druck erhitzt: Je 2 g wurden mit 25 ccm 6%iger Lauge in einem kleinen eisernen Autoklaven (Inhalt 60 ccm) 4 Stunden bei 150° im Ölbad behandelt. Dann wurde durch ein feinmaschiges Kupfersieb filtriert. Die Cellulose blieb grau gefärbt auf dem Siebe zurück, sie konnte durch wenig Brom und Natronlauge leicht gebleicht werden und gab mit Chlorzinkjod die charakteristische Blaufärbung. Aus der alkalischen Lösung wurden reichliche Mengen von Huminstoffen gewonnen. Eine Zusammenstellung der erhaltenen Zahlenwerte gibt die Tabelle. Nach dieser enthalten die Lignite ebenso wie gewöhnliche Braunkohle in wechselnden Mengen freie Huminsäuren, Huminsäureanhydride und neutrale Humine, außerdem Lignin und Cellulose.

Der Cellulosegehalt wurde zu 9 und 10 % ermittelt, er ist aber in Wirklichkeit etwas größer, da sich bei der Einwirkung des Alkalis auf die Cellulose unter Druck partielle Aufspaltung nicht ganz vermeiden läßt.

Ein dritter, nicht vollständig untersuchter Lignit enthielt 5 % Cellulose. Handelt es sich lediglich um die Abscheidung der Cellulose, so erfolgt diese einfacher als oben beschrieben durch unmittelbare Druckerhitzung der Lignite mit 6%iger Natronlauge auf 180° während eines Zeitraumes von 4–5 Stunden.

Gänzlich anders als die beschriebenen Lignite verhielt sich ein sogenannter pechkohliger, aus Schlesien stammender Lignit. Er zeigte teilweise noch deutliche Holzstruktur, zum Teil ein pechartiges Aussehen und war braunschwarz gefärbt. Durch Auskochen mit 10%iger Natronlauge waren nur 5 % Gesamtsäuren ausziehbar, einschließlich 2,5 % freier Huminsäuren. Die ungelöste Hauptmenge wurde mit 6%iger Natronlauge 4 Stunden unter Druck auf 150° erhitzt. Es waren aber nur noch 25 % in Lösung zu bringen. Erst durch Druckerhitzung mit 10%iger Lauge auf 200° wurde der größte Teil (bis auf 5 %) gelöst. Der kleine Rest wurde unter wiederholtem Behandeln mit Brom und Natronlauge auf Cellulose geprüft, es waren höchstens Spuren zugegen.

Zusammensetzung zweier Lignite.

Fundort des Lignits	Aussehen	Art des ursprünglichen Holzes	Wasser- gehalt	Aschen- gehalt	Bitumen- gehalt	Mit Ammoniak ausziehbare freie Huminsäure	Mit 10 %iger Natronlauge ausziehbare freie Humin- und Ligninsäuren	In 10 %iger Natronlauge unlös- liche Bestandteile		Auf wasserlös- liche Stoffe und Spaltungspro- dukte entfal- lender Rest
			%	%	%	%	%	Cellu- lose	Lignin und Humine (als Differ.)	%
Aus der mittel- deutschen Braunkohle	Braune fest zusammen- hängende Masse von ausge- sprochener Holzstruktur, zum Teil mit Borke bedeckt	Coniferen- holz	7,3	1,7	0,2	2,5	33,5	9	40	5,8
Niederlausitz Miocän Grube Marie II	Braune fest- zusammen- hängende Masse von Holzstruktur	dsgl. (Tuxodium)	9	1,5	0,3	4,5	24,5	10	28	22,2