

durch Überpinseln mit Kollodium sorgfältig abgedichtet. Die Rohrenden stießen dicht aneinander, so daß die darin bewegten Gase bzw. Flüssigkeiten kaum mit dem Gummi in Berührung kamen. Durch die Art der Verbindung sowie durch die Anwendung der Gummistopfen wurde der Apparat der Starrheit genommen.

Das einer Bombe entnommene Ammoniak wurde vorge- trocknet und mit einem Kältebad im Gefäß A (vgl. Fig. 2) über Natriumstücken kondensiert. Aus der blauen Natriumlösung wurde das Ammoniak wieder abdestilliert und nach Bedarf in B, C oder E wieder kondensiert, wo es dann das endgültige trockne Lösungsmittel darstellte. Die bereits vorher einge- brachten Ausgangssubstanzen wurden gelöst, Lösung C nach B gegossen, wo die Reaktion vor sich ging, der Reaktionsbrei nach D gedrückt, filtriert und mit reinem Ammoniak aus Ge- fäß E gewaschen. Nach Bedarf konnte im Filtriertiegel ein Überdruck erzeugt werden, um das Filtrieren bzw. Auswaschen zu beschleunigen.

Zusammenfassung:

1. Es wurden die vorhandenen Literaturangaben überprüft mit dem Ergebnis, daß bisher keine Dar- stellung des Calciumcyanids möglich war.

2. Es gelang erstmalig, reines Calcium- cyanid darzustellen, und zwar aus dem Diammoniakat, das in flüssig ammoniakalischer Lösung entweder durch Einwirkung von Calciummetall auf eine Ammoncyanid- lösung oder durch doppelte Umsetzung von Calcium- salzen insbesondere Calciumnitrat mit Cyaniden wie Ammoncyanid, Silbercyanid gewonnen wurde. [A. 312.]

Über den Einfluß der Wasserstoffionen- konzentration und von Neutralsalzen auf die Intensität der Aldehydgerbung.

Eine quantitative Studie ¹⁾

von O. GERNGROSS und R. GORGES.

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.
(Eingeg. 6. Sept. 1926.)

Die Tatsache, daß bei allen untereinander so ver- schiedenen Gerbarten die „Acidität“ der Gerbflüssig- keiten eine charakteristische und entscheidende Rolle spielt, hat mit der neueren Entwicklung der Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration die Aufmerksamkeit der Chemiker in steigendem Maße ge- fesselt. Erst kürzlich wurde versucht, diese Erscheinung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu erklären. Danach besteht ein Wettbewerb zwischen Wasser- und Gerbstoffmolekülen um die Besitzergreifung des Pro- teins. Dem bekannten Einfluß der Wasserstoffionen- konzentration auf die Wasserbindung (Quellung) von Haut und Gelatine wurde im Verfolg dieses Gedankens die fundamentale Rolle zugeschrieben, indirekt auch die Gerbstoffaufnahme zu regeln ²⁾.

Obwohl die ersten Patente für die Formaldehyd- gerbung ausdrücklich die Verwendung alkali- scher ³⁾ und saurer ⁴⁾ Brühen vorsehen, ist es dem Praktiker wohl bekannt, daß diese Gerbart in ausge- sprochen saurer Lösung undurchführbar ist, daß aber auch im stark alkalischen Gebiet kein befriedigendes Leder erhalten werden kann. A. M. Hey ⁵⁾ hat in einer

Untersuchung mit Rindshäuten, in der er den Ausfall der Gerbung qualitativ nach dem Augenscheine be- urteilte und die aktuelle Acidität auf 0,4–0,6 p_H-Ein- heiten genau colorimetrisch maß, diese Erfahrung der Praxis bestätigt. Er teilte mit, daß bei Aciditäten größer als derjenigen der Wasserstoffionenkonzentration des iso- elektrischen Punktes des Kollagens gar keine oder nur unvollkommene Gerbung stattfindet, bei alkalischer Reak- tion von p_H > 9 infolge der Schwellung und einer Art „Totgerbung“ unbrauchbares Leder entstehe. Ganz kürzlich berichteten A. W. Thomas, Margaret W. Kelly und S. B. Foster ⁶⁾ über Versuche, bei welchen sie die Formaldehydaufnahme durch Gelatine bei wechselndem p_H bestimmten. Sie stellten jenseits des isoelektrischen Punktes der Gelatine nur eine ge- ringe und lockere Bindung mit Formaldehyd fest und fanden ein Maximum der Gerbung und Formaldehyd- aufnahme bei p_H = 9, alsdann einen starken Abstieg bei weiterer Zunahme der alkalischen Reaktion.

Wir hatten uns nun schon vor längerer Zeit die Auf- gabe gestellt, wirklich quantitativ zu untersuchen, inwie- weit tatsächlich — wie man nach dem Berichteten glauben konnte — der isoelektrische Punkt bei der Formaldehyd- gerbung eine Art Drehpunkt wie bei der vegetabilischen Gerbung sein sollte, und ob er überhaupt bei dieser Gerbart eine bevorzugte Stellung einnehme; ferner ob im Gebiet oberhalb p_H = 9 eine effektive Abnahme der Gerbung stattfände, oder ob der schlechte Ausfall des Leders bei solchen Alkalinitäten nichts mit der che- mischen Vereinigung von Gerbstoff und Protein unmittel- bar zu tun hätte, sondern eine Folge der Totgerbung des stark geschwellten Hautgewebes wäre.

Es darf vorausgeschickt werden, daß für die letztere Auf- fassung sehr viel spricht, wenn man bedenkt, daß die Form- aldehydgerbung, was Plötzlichkeit ihres Eintritts anbelangt, eine geradezu einzigartige Stellung unter den anderen Gerbarten ein- nimmt. Wirft man auf etwa das 4fache der ursprünglichen Länge gedehnte Gelatinestreifen ⁷⁾ in starke vegetabilische oder Chrombrühen, so schrumpfen sie fast so stark wie in Wasser zusammen ⁸⁾, wobei die kollagenähnlichen Interferenzen des Röntgendiagramms verschwinden. Anders in starken Formaldehydlösungen. Sie fixieren vollkommen, schlagartig die Dehnung und die „Kristallinterferenzen“ ⁹⁾. Es ist deshalb wohl verständlich, daß bei dieser raschen Gerbung und Fixierung der pralle Zustand der vorbereiteten Blöße eine ent- scheidende Rolle für den Ausfall des Leders spielen muß.

Wir richteten unsere Versuche derart ein, daß wir bei abnehmender Wasserstoffionenkonzentration, kon- stanter Zeit und Temperatur, konstanter Aldehyd-, Haut- pulver- und Wassermenge die Intensität der Gerbung quantitativ maßen.

Die Ermittlung der Gerbintensität ¹⁰⁾.

Als Intensität der Gerbung betrachten wir die „Wasserbeständigkeit“ = „WB“ des resultie- renden Leders. Sie ist in Anlehnung an das bekannte

⁶⁾ A. W. Thomas, M. W. Kelly u. S. B. Foster, Journ. Am. Leather Chem. Assoc. 21, 72 [1926].

⁷⁾ J. R. Katz u. O. Gerngroß, Naturwissenschaften 13, 901 [1925]; O. Gerngroß u. J. R. Katz, Koll.-Ztschr. 39, 180 [1926].

⁸⁾ Über diese Untersuchungen wird an anderer Stelle in Gemeinschaft mit J. R. Katz berichtet werden.

⁹⁾ O. Gerngroß u. J. R. Katz, Kolloidchem. Beihefte 23 (Ambronn-Festschrift), 368 [1926].

¹⁰⁾ Eine ausführliche Schilderung des von uns angewende- ten Verfahrens findet sich in der Arbeit von O. Gerngroß u. R. Gorges: „Über die quantitative Bestimmung des Ger- bungsgrades mittels der Heißwasserprobe, Collegium 1926, 391.

¹⁾ Zum Teil vorgetragen von O. Gerngroß bei der Tagung der deutschen Sektion des Internat. Vereines d. Leder- Ind.-Chemiker am 22. September 1925 zu Berlin.

²⁾ S. Hilpert u. Schlumberger, Z. ang. Ch. 39, 637 [1926].

³⁾ I. u. E. Pullmann, D. R. P. 111 408, 1898; Chem. Ztrbl. 1900, II, 609.

⁴⁾ R. Combret, „Gerbverf. unter gleichzeitiger Anwen- dung von Formaldehyd u. Säure“, D. R. P. 112 183, 1899.

⁵⁾ A. M. Hey, Journ. Soc. Leather Trades Chemists 6, 131 [1922].

durch W. Moeller¹¹⁾ und G. Powarnin¹²⁾ modifizierte Verfahren von Fahrion¹³⁾ definiert als die bei der Erhitzung mit Wasser unter bestimmten Bedingungen ungelöst gebliebene Hautsubstanz des Leders, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Gesamthautsubstanz dieses Leders. Ist a = Hautsubstanz in der Lederprobe; a' = durch heißes Wasser gelöste Hautsubstanz, so ist $WB = \frac{(a - a')}{a} \cdot 100$.

Die erste Operation besteht demnach in der Ermittlung der Hautrockensubstanz der zu untersuchenden Leder- oder Hautprobe, für welchen Zweck wir uns in einer bereits in dieser Zeitschrift geschilderten Weise des Mikrokjeldahl-Verfahrens bedienen¹⁴⁾. Auf Grund dieser Bestimmung werden alsdann solche Mengen des Hautpulvers oder der getrockneten, mit der Schere auf etwa $2 \times 4 \times 1$ mm zerkleinerten Leder-schnitzel, welche genau 1 g Hautrockensubstanz entsprechen, in einen 100 ccm Jenaer Meßkolben eingewogen und mit 80 ccm destillierten Wassers 7 Stunden lang im siedenden Wasserbad unter mechanischer Rührung erhitzt. Dies letztere hat sich für eine exakte Bestimmung als notwendig erwiesen, da einerseits die am Boden ruhenden Massen je nach der Oberfläche verschieden angegriffen werden, was, wie wir feststellten, zu beträchtlichen Schwankungen in den Resultaten führen kann und weil anderseits ein Laboratoriumsarbeitstag selbst von 10 Stunden nicht ausreicht, bei unvorbehandeltem Hautpulver ohne Rührung totale Hydrolyse zu erzielen.

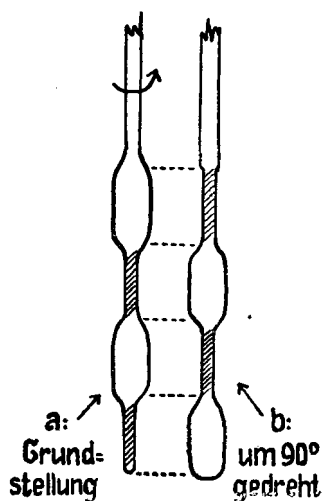


Fig. 1.

Rührer aus Jenaer Glas für 100 ccm Kolben (natürl. Größe).

Die von uns verwendete Apparatur, mit welcher stets gleichzeitig drei Hydrolysen durchgeführt werden, besteht einfach aus einem Wasserbade, in welchem die drei 100 ccm Meßkolben und über ihnen die kleinen Rührer durch Klammern einzeln fixiert sind. Die Rührer bestehen aus Jenaer Glasstäben, die an dem einen Ende, soweit es in die Flüssigkeit eintaucht, abwechselnd übereinander in rechtwinklig zueinander stehenden Flächen umgepreßt sind (Fig. 1). Am oberen Ende eines jeden solchen Glasstabes befindet sich ein durch einen Korken mit dem Rührstab verbundenes, mit Leichtigkeit selbst im Laboratorium herstellbares Flügelrad aus Weißblech. Als Führung dienen in üblicher Weise für jeden der drei Rührer gefettete Glasröhren, welche durch die bereits erwähnten Klammern gehalten werden. Zum losen Verschluss der Hälse der Jenaer Kolben ist ein Glimmerscheibchen über den Rührerstab gezogen. Ein Dreiwegstück ist einerseits mit

der Preßluftleitung, anderseits mit drei Glasdüsen verbunden, welche die Preßluft gegen die Flügelräder strömen lassen.

Nach Ablauf der 7 Stunden — die Erfahrung lehrt, daß es genügt, jede Stunde 15' in regelmäßigen Intervallen zu rühren — zieht man die Rührer aus den Kölbchen heraus und füllt diese mit siedendem Wasser auf 100 ccm auf. Erst jetzt entnimmt man die Kölbchen dem kochenden Wasserbad und filtriert die Hautsubstanzlösung nach Umschütteln sofort durch einen vorbereiteten, geheizten Trichter in ein in einem Wasserbade auf fast 100° erhitztes Becherglas durch Leinwand; von dieser Lösung werden zur Analyse je 2 ccm mit vorgewärmten Pipetten sofort in mehrere 50 ccm-Mikrokjeldahlkolben abpipettiert, abgeschlossen und mikrokjeldahlisiert¹⁵⁾. Wie wir an einer großen Zahl Doppelbestimmungen feststellten, liefert die Methode auf ± 1 WB-Einheiten genau reproduzierbare Werte.

Tabelle 1.

Einfluß des p_H auf die Formaldehydgerbung.
3 g Hautpulver 5 Stunden in 100 ccm 0,95 % igem Formaldehyd gegerbt.

| Nr. | Zugesetzte Elektrolytmenge | | p_H nach der Gerbung | p_H der letzten 100 ccm Wasch-wasser | p_H des Hydroly-sates | Hautsub-stanz-gehalt Proz. | WB |
|-----|----------------------------|---------------------------|------------------------|--|-------------------------|----------------------------|-----------|
| | ccm $\frac{1}{10}$ n HCl | ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH | | | | | |
| 1 | 10 | — | 3,0 | 6,4 | 6,6 | 85,54 | 10 |
| 2 | 10 | — | 3,2 | 3,7 | 7,2 | 83,28 | 11 |
| 3 | — | — | 4,7 | 6,5 | 6,5 | 82,98 | 22 |
| 4 | — | — | 4,9 | 6,6 | 6,9 | 84,20 | 27 |
| 5 | — | 2 | 5,9 | 5,2 | 6,6 | 85,50 | 33 |
| 6 | — | 3 | 6,3 | 6,3 | 6,8 | 80,10 | 37 |
| 7 | — | 5 | 6,6 | 6,3 | 6,8 | 84,00 | 65 |
| 8 | — | 10 | 7,4 | 6,9 | 6,6 | 85,60 | 75 |
| 9 | — | 15 | 8,2 | 6,5 | 6,9 | 83,02 | 77 |
| 10 | — | 20 | 8,7 | 6,4 | 6,8 | 83,39 | 78 |
| 11 | — | 4 ($\frac{n}{1}$) | 11,4*) | 6,4 | 6,6 | 83,00 | 77 |

Die p_H -Gerbungskurve von Hautpulver in salzfreier Lösung.

Wir führten die Gerbung und die Dosierung der Wasserstoffionenkonzentration folgendermaßen durch. Jedesmal 3 g formaldehydfreien Hautpulvers, das in einer Reihe von sechs verschiedenen Bestimmungen die $WB = 2$ ergeben hatte, wurden in Pulverflaschen mit Glasstopfen mit 60 ccm destilliertem Wasser bei 18–20° 24 Stunden sich selbst überlassen, dann wurden die zwecks Variation des p_H -Wertes nötigen Mengen $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure oder $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zugesetzt, auf 90 ccm aufgefüllt und nun zwei Minuten mäßig geschüttelt, alsdann $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen, nach welcher Zeit sich das Gleichgewicht gewiß eingestellt hatte¹⁶⁾. Für die Gerbung verwendeten wir eine Vorratsmenge neutralisierten Formaldehyds, dessen Gehalt jodometrisch auf 9,5 % Formaldehyd eingestellt und gehalten wurde. Durch Hinzufügen von 10 ccm dieser Lösung erzeugten wir stets 100 ccm 0,95%iger Formaldehydlösungen als Gerbflüssigkeit, die wir 5 Stunden lang auf das Hautpulver einwirken ließen. Die geringe Formaldehydkonzentration entspricht einerseits der Praxis und läßt außerdem der Einwirkung der wechselnden $[H^+]$ freien Spielraum, so daß sie in dem Diagramm scharf zum Ausdruck kommt. Höhere Formaldehydkonzentrationen würden ohne Frage das Gleichgewicht zugunsten der Gerbintensität verschieben¹⁷⁾ und die Kurven verflachen. Als dann wurde das Hautpulver abgesaugt, das Filtrat für die Bestimmung des „ p_H nach der Gerbung“ (vgl. Tabelle 1) verwendet). Auf das Auswaschen des Hautpulvers wurde besonderer Wert gelegt, um überschüssigen Gerbstoff,

¹¹⁾ W. Moeller, Ztschr. f. Leder u. Gerbereichemie 1, 47 [1921].

¹²⁾ G. Powarnin u. N. Aggeew, Collegium 1924, 199. (Fußnote 1); Powarnin nennt die von ihm auf Grund von Stickstoffbestimmungen ermittelten Werte im Gegensatz zu den nach Fahrion ermittelten Zahlen nicht WB sondern WWB

¹³⁾ W. Fahrion, Ch.-Ztg. 32, 888 [1908].

¹⁴⁾ O. Gerngroß und W. E. Schäfer, Z. ang. Ch. 36, 391 [1923].

(„Wahre Wasserbeständigkeit“).

¹⁵⁾ Vgl. O. Gerngroß u. W. E. Schäfer, „Die Mikrokjeldahl-Methode bei gerbereitechnischen und ähnlichen Untersuchungen eiweißverarbeitender Industrien“. Z. ang. Ch. 36, 391 [1923], ferner die detaillierten Angaben von O. Gerngroß u. R. Gorges, Collegium 1926, 391.

¹⁶⁾ V. Kubelka, Collegium 1918, 329 (Salzsäureadsorption); O. Gerngroß u. H. Löwe, Collegium 1922, 234 (Alkaliadsorption).

¹⁷⁾ O. Gerngroß, Collegium 1920, 2.

*) Mit Alizarin gelb gemessen.

Säure oder Alkali zu entfernen, welche die Hydrolysen bei der Bestimmung der WB beeinflussen könnten. Es wurde stets in gleicher Weise mit 1,5 l Wasser sorgfältig ausgewaschen, überdies wurden die letzten 100 ccm Waschwasser und auch das Hydrolysat auf ihren pH-Wert geprüft (vgl. Tabelle 1).

Die formaldehydhaltigen Lösungen mußten colorimetrisch gemessen werden, doch übten wir dadurch eine Kontrolle aus, daß wir die verwendeten Sörensen'schen Puffergemische sowohl elektrometrisch wie auch mit den Michaelis'schen Dauerreihen prüften, wobei wir im Maximum Abweichungen von 0,2 p_H -Einheiten fanden.

Einfluss des p_H auf Aldehydgerbung

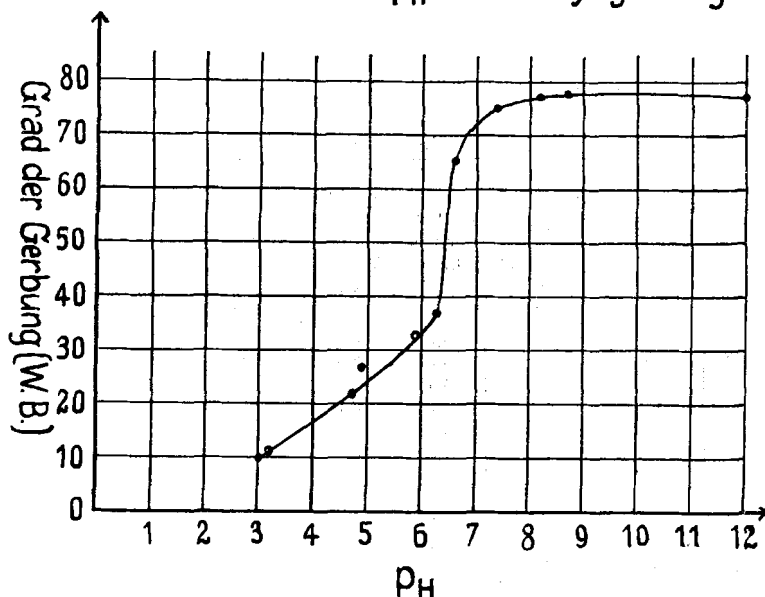


Fig. 2.

Zu der p_H -Gerbungskurve (Fig. 2) ist folgendes zu bemerken: Wie wir fanden¹⁸⁾, bewirkt bloßes Behandeln des Hautpulvers mit Wasser und darauffolgendes Trocknen einen Anstieg der WB des Hautpulvers von 2 auf 7—8 WB-Einheiten. Demnach sehen wir, daß im stark sauren Gebiet bei etwa p_H 3 mit WB 10—11 die Aldehydgerbung praktisch gleich Null, aber mit unserer Methode doch schon wahrnehmbar ist. Es ergibt sich ferner bei Betrachtung der Kurve, daß selbst, wenn wir den isoelektrischen Punkt des Kollagens, der bei $p_H = 5,5$ liegt¹⁹⁾, durch Formaldehyd etwas ins Saure verschoben annehmen²⁰⁾, schon jenseits dieses Punktes eine recht wesentliche, wenn auch mäßige Gerbung eingesetzt hat. Das isoelektrische Gebiet bedeutet bei dieser Gerbart, wie uns die Kurve lehrt, kein bevorzugtes Stadium. Ein solches offenbart sich jedoch mit aller Entschiedenheit zwischen p_H 6 und 7. Von einer Abnahme der Gerbintensität im stark alkalischen Bereich bis über p_H 11,4 hinaus ist nichts zu bemerken^{18a)}.

¹⁸⁾ Collegium 1926, 397.

^{18a)} Bei der Betrachtung der p_H -Chinongerbungskurve, welche A. W. Thomas und M. W. Kelly, Journ. Ind. and Eng. Chem. 16, 925 [1924] und Journ. Amer. Leath. Chem. Assoc. 21, 505 [1926] mitteilen, ergibt sich eine wahrhaft überraschende Übereinstimmung mit unserer p_H -Formaldehydgerbungskurve, welche große Beachtung verdient und noch besprochen werden soll.

¹⁹⁾ O. Gerngroß u. St. Bach, Bioch. Z. 143, 542 [1923]; L. Meunier u. P. Chambart, Journ. Society Leather Trades Chemists 9, 200 [1925]; Chem. Ztrbl. 1926, I, 554.

²⁰⁾ O. Gerngroß u. St. Bach, Bioch. Z. 143, 533 [1923].

Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Formaldehydgerbung.

Bei der praktischen Aldehydgerbung wird unter gewissen Umständen der Gegenwart von Salzen eine günstige Rolle zugeschrieben, die ja aus der Zurückdrängung der Schwellung auch wohl verständlich ist. Es fragt sich nun, ob die Salzwirkung, welche im sauren Gebiet bekanntlich die Quellung der Proteine stark verringert, ja verhindert, an und für sich eine Steigerung der Gerbintensität bewirke. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß kürzlich berichtet wurde, daß hohe Konzentrationen von Kochsalz die Formaldehydfixierung durch Gelatine bei $p_H = 7$ und 9,3 erhöhe²¹⁾.

1. Versuche mit Hautpulver.

Die Versuche wurden genau wie die in salzfreier Lösung durchgeführt, jedoch statt Wasser gesättigte Kochsalzlösung verwendet, so daß nach Zugabe der Natronlauge bzw. Salzsäure zur Einstellung des p_H -Wertes und Zusatz des Formaldehyds etwa vier Fünftel gesättigte Kochsalzlösungen vorlagen.

Tabelle 2.

Einfluß von Kochsalzlösung auf die Intensität der Formaldehydgerbung bei wechselndem p_H .
3 g Hautpulver in 100 ccm 0,95 % igen Formaldehyd 5 Stunden gegerbt.

| Reihe | NaCl-Konzentration | p_H nach der Gerbung | p_H der letzten 100 ccm Waschwasser | p_H des Hydrolysat | Hautsubstanzgehalt Proz. | W B |
|-------|--------------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------------|-----|
| 1 | 1/5 gesättigt | 4,5 | 6,5 | 6,4 | 88,50 | 19 |
| 1a | | 4,7 | 6,5 | 6,5 | 82,98 | 22 |
| 2 | 1/5 gesättigt | 8,8 | 6,5 | 6,6 | 85,20 | 64 |
| 2a | | 8,7 | 6,4 | 6,8 | 83,39 | 78 |

Man erkennt aus Tabelle 2, daß die etwa vier Fünftel gesättigte Kochsalzlösung im sauren Gebiet ($p_H = 4,5$) nicht die geringste Änderung (Erhöhung) der Gerbintensität bewirkt (vgl. Reihe 1 und Reihe 1a). Der betreffende Punkt aus der Tabelle 2 (Reihe 1a) würde sich glatt in die p_H -Gerbungskurve (Fig. 1) ohne Neutralsalze eingliedern. Im alkalischen Gebiet bei $p_H = 8,8$ sehen wir jedoch eine ganz deutliche Verminderung der Gerbintensität durch Kochsalz um rund 15 WB-Einheiten (vgl. Reihe 2 gegen 2a).

Dieses letztere, zunächst unerwartete Ergebnis, wird verständlicher, wenn wir uns daran erinnern, daß Kochsalz auf Gelatine stark quellende, ja peptisierende Wirkung auszuüben imstande ist²²⁾. Nach demnächst zu veröffentlichenden Versuchen des einen von uns mit A. Hloch findet diese Peptisierung bei Fasergelatine auch bei Gegenwart von Formaldehyd statt, allerdings nur im alkalischen Gebiet vom isoelektrischen Punkt. Bei $p_H < 4,6$ flockt die peptisierte Gelatine aus der formaldehydhaltigen Kochsalzlösung bereits wieder aus.

Unsere Resultate stehen überdies in einem gewissen Einklang mit Versuchen über Chinongerbung, die kürzlich Thomas und Kelly²³⁾ veröffentlicht haben.

²¹⁾ A. W. Thomas, M. W. Kelly u. S. B. Foster, l. c.

²²⁾ E. Stiasny u. Das Gupta, Collegium 1925, S. 13. „Über den Einfluß von Neutralsalzen auf Gelatine. I. Die quellende Wirkung von Neutralsalzen und die Gültigkeit der Hofmeister'schen Reihe.“ Diese Autoren führten ihre Versuche nur mit Flüssigkeiten durch, welche in bezug auf den isoelektrischen Punkt der Gelatine alkoholisch reagierten.

²³⁾ A. W. Thomas u. M. W. Kelly, Journ. Ind. Eng. Chem. 18, 383 [1926].

Ein Versuch mit dem stark quellenden Rhodankalium (Tabelle 3) bestätigte durchaus, daß im alkalischen Gebiet durch Neutralsalze ²⁴⁾ die Intensität der Formaldehydgerbung von Hautpulver verringert werden kann.

Tabelle 3.

Einfluß von Rhodankaliumlösung auf die Intensität der Formaldehydgerbung.

| Reihe | KCNS-Konzentration | p _H nach der Gerbung | p _H der letzten 100ccm Waschwasser | p _H des Hydrolysat | Hautsubstanzgehalt Proz. | WB |
|-------|--------------------|---------------------------------|---|-------------------------------|--------------------------|----|
| 1 | 0,9 n | 8,3 | 6,3 | 6,4 | 88,96 | 60 |
| 2 | 0,09 n | 8,5 | 6,25 | 7,0 | 84,71 | 62 |
| 3 | 0,09 n | 8,5 | 6,3 | 7,1 | 85,40 | 62 |
| 4 | — | 8,2 | 6,5 | 6,9 | 83,02 | 77 |

2. Versuche mit Häuten.

Vier gleichmäßige Längsstreifen mit Oropion gebeizter spanischer Lammblößen von je 60 g wurden in 1,5 l gesättigter Kochsalzlösung von steigendem p_H-Wert zwei Stunden, innerhalb welcher sie nach anfänglichem Schwimmen auf der Oberfläche allmählich untersanken, belassen, dann herausgenommen, die Brühen mit Formaldehyd versetzt, so daß sie 1 % davon enthielten, und nun die Häute acht Tage darin unter zeitweiliger Bewegung gegerbt. Die Versuchshäute zeigten weder in stark alkalischer noch in saurer Lösung Schwellung, und es ist bemerkenswert, daß die alkalischen Lösungen die Epidermis der Hände, wie sie dies ohne Kochsalzzusatz tun, nicht schlüpfrig machten. Die Häute wurden rasch ausgewaschen, abgepreßt, halbiert, die eine Hälfte einer Eigelbnachbehandlung ²⁵⁾ unterworfen, die andere sogleich an der Luft getrocknet. Sämtliche eigelbnachbehandelten Proben machten einen gleichmäßigen lederartigen Eindruck, unbeschadet der unterschiedlichen p_H-Werte bei der Gerbung; aber auch bei den anderen Mustern war die Unterscheidung nicht leicht.

Es wurde nun, wie aus Tabelle 4 ersichtlich, die WB einiger Proben untersucht.

Tabelle 4.

Einfluß des p_H auf die Intensität der Formaldehydgerbung von Schafblößen in konzentrierter Kochsalzlösung.

60 g Blößengewicht 8 Tage in 1,5 l 1 % igem Formaldehyd gegerbt.

| Reihe | Nachbehandlung | p _H vor der Gerbung | p _H nach der Gerbung | W. B. | Aussehen der Leder |
|-------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|-------|-----------------------------|
| 1 | — | 2,5 | 3,6 | 10 | gegerbt, leer |
| 2 | mit Eigelb | 2,5 | 3,6 | 8 | gegerbt, voll, sehr dehnbar |
| 3 | — | 3,8 | 6,6 | 61 | gegerbt, leer |
| 4 | — | 10,0 | 8,0 | — | " " |
| 5 | — | 11,2 | 8,6 | 87 | " " |

Man sieht aus Tabelle 4, daß die WB-Bestimmung eine scharfe Differenzierung der Gerbintensität auch in den Fällen ermöglicht, in welchen der Augenschein durchaus trügt. Dies tritt besonders bei der Eigelbnachbehandlung hervor, welche im vorliegenden Falle bei allen technischen Vorteilen doch nur als eine Art Scheingerbung zu bezeichnen ist. Diese kleine orientierende Versuchsreihe ergibt im übrigen Übereinstimmung mit den Hautpulverversuchen der Tabelle 1. Eine Verstärkung der Gerbintensität durch Ausschaltung der Säurequellung ist nicht erfolgt.

²⁴⁾ Es sei hier erwähnt, daß nach Versuchen von A. Hloch Na₂SO₄ selbst im stark alkalischen Gebiet bei Gegenwart von Formaldehyd keine Peptisation von Gelatine bewirkt.

²⁵⁾ Einzelheiten vgl. O. Gerngroß u. R. Gorges, l. c.

Ein wirklich quantitativer Vergleich der Versuche mit Hautpulver und mit Häuten ist selbstverständlich nicht möglich. Die Tatsache, daß, wie aus Reihe 5 hervorgeht, bei p_H = 8,6 die Haut eine WB-Zahl von 87 bei Kochsalzzusatz zeigt, während in Tabelle 1 bei gleichem p_H-Wert ohne Kochsalz nur eine WB-Zahl von 78 und in Tabelle 2 mit Kochsalz sogar nur von 64 bei Hautpulver erreicht wurde, sagt uns nichts darüber aus, ob im Falle des intakten Hautgewebes starke Salzlösungen im alkalischen Gebiet einen mindernden oder mehrenden Einfluß auf die Gerbintensität ausüben.

Zusammenfassung.

1. Es wurde Hautpulver in einem Bereich von p_H = 3 bis etwa 12 in 0,95 % igen Formaldehydlösungen 5 Stunden gegerbt und die Gerbintensität an den sich ergebenden Präparaten mit einer Methode bestimmt, welche auf ± 1 Einheit genau reproduzierbare Werte liefert. Die Gerbintensität wurde der bei der Erhitzung mit Wasser unter bestimmten Bedingungen ungelöst gebliebenen Hautsubstanz der gegerbten Präparate gleich gesetzt, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Gesamthautsubstanz dieser Präparate.

2. Eine tabellarische Übersicht und ein Diagramm, in welchem auf der Ordinate die erzielten Wasserbeständigkeitseinheiten, auf der Abszisse die p_H-Werte aufgetragen wurden, zeigten folgendes:

a) Bei p_H = 3 ist die Gerbung kaum merklich und steigt von da ab gleichmäßig allmählich bis p_H = 6,3. Das isoelektrische Gebiet bedeutet demnach kein bevorzugtes Stadium für die Formaldehydgerbung.

b) Zwischen p_H = 6 und 7 findet ein ganz enormes Emporschnellen der Gerbintensität statt, so daß die p_H-Gerbungskurve in diesem Gebiet fast senkrecht zur Abszissenachse verläuft.

c) Oberhalb p_H = 7 nimmt die Gerbintensität nur mehr wenig zu und zwischen p_H = 8 und schätzungsweise 12 ergibt sich unter den gewählten Bedingungen weder Zunahme noch Abnahme der Intensität.

3. Etwa $\frac{4}{5}$ gesättigte Kochsalz- und 0,9 n- und 0,09 n-Rhodankaliumlösungen bewirkten bei alkalischer Reaktion eine wesentliche Verminderung der Intensität der Formaldehydgerbung von Hautpulver, während ein Versuch mit vier Fünftel gesättigter Kochsalzlösung im sauren Gebiet bei p_H = 4,5 den gleichen geringen Wasserbeständigkeitswert wie in salzfreier Lösung lieferte.

4. In konzentrierter Kochsalzlösung ausgeführte Gerbungen mit Lammblößen zeigten, daß hier auch bei der Unterdrückung der Quellung im sauren Gebiet (p_H = 2,5 vor, p_H = 3,6 nach der Gerbung) keine Gerbung stattfand, während bei stark alkalischer Reaktion (p_H etwa 11,2 vor, p_H = 8,6 nach der Gerbung) ein schönes Leder von der hohen WB-Zahl 87 entstand.

5. Eigelbnachbehandlung, welche sowohl Aussehen wie Zügigkeit der mit Formaldehyd gegerbten Schafblößen außerordentlich auch in denjenigen Fällen verbesserte, in welchen nur mangelhafte Gerbung stattfand, hatte keinerlei Einfluß auf die WB-Zahl. [A. 247.]

Wirtschaftschemie und Hochschulunterricht

von Prof. Dr. H. GROSSMANN, Charlottenburg.

(Eingeg. 17. Sept. 1926.)

Die außerordentlich lebhafte Erörterung, die sich in der letzten Zeit über die Fragen der chemischen Ausbildung auf den deutschen Hochschulen entwickelt hat, dürfte mindestens das eine Gute bewirkt haben, daß man sich über die Notwendigkeit allgemein klar geworden