

In der Zwischenzeit seit jenem Bericht steht jetzt als gesichert fest, daß die uns bekannten radioaktiven Substanzen nur in der obersten Erdschicht angesammelt sein können<sup>11)</sup>). Ebenso erscheint es als sicher, daß der gegenwärtige Temperaturzustand der Erde nur auf Grund des Vorhandenseins der radioaktiven Elemente zu deuten ist.

Aus der kristallochemischen Verwandtschaft zwischen den Mineralien der radioaktiven Elementen mit den verschiedenen Leitmineralien kann man schließen, daß der größte Teil aller radioaktiven Elemente in den obersten 200 km der Erdrinde aufgespeichert ist. Wie aus Tab. 5 hervorgeht, sind die

Tabelle 5.  
Uran-, Radium- und Thoriumgehalt einiger Gesteinsarten  
nach O. Hahn.

	Auf 1 g Substanz		
	Gehalt an Ra in g	Gehalt an U in g	Gehalt an Th in g
Eruptivgesteine			
Saure Gesteine (Granit u. a.)	2,9 · 10 <sup>-12</sup>	8,7 · 10 <sup>-11</sup>	29 · 10 <sup>-11</sup>
Zwischenformen (Syenit, Porphy, Trachyt) . . .	2,0 · 10 <sup>-12</sup>	6 · 10 <sup>-11</sup>	17 · 10 <sup>-11</sup>
Basische Gesteine (Basalt, Diabas, Gabbro) . . .	1,0 · 10 <sup>-12</sup>	3 · 10 <sup>-11</sup>	5 · 10 <sup>-11</sup>
Sedimentärgesteine			
Tone . . . . .	1,5 · 10 <sup>-13</sup>	4,5 · 10 <sup>-11</sup>	11 · 10 <sup>-11</sup>
Sandsteine . . . . .	1,4 · 10 <sup>-12</sup>	4,2 · 10 <sup>-11</sup>	5 · 10 <sup>-11</sup>
Kalk (und Dolomit) . . . . .	0,9 · 10 <sup>-12</sup>	2,7 · 10 <sup>-11</sup>	< 1 · 10 <sup>-11</sup>

granitischen Gesteine, also in der Hauptsache die Kontinente, reicher an radioaktiver Substanz als die basischen Basalte der Grundschiefer. Infolgedessen ist so ziemlich die gesamte radioaktive Substanz in unmittelbarer Nachbarschaft der Erdrinde angesammelt. Untersucht man nun deren Wärmeproduktion und berücksichtigt man die Wärmeeableitung unseres Gestirns durch Ausstrahlung bzw. Wärmedurchlässigkeit der obersten Schichten, so findet man, daß ungefähr drei Viertel der Gesamtwärme der Erde auf Rechnung der radioaktiven Wärmeprozesse zu setzen ist. Dem Gehalt unseres Planeten an radio-

aktiven Stoffen ist es zuzuschreiben, daß er überhaupt sein bisheriges Alter erreicht hat, das sich aus geologisch-paläontologischen Daten auf ungefähr 1500 bis 2000 Millionen Jahre bezeichnen läßt<sup>11)</sup>). Durch eine Erwärmung infolge allmählicher Kontraktion des Gestirns und allmähliche Auskühlung des ursprünglichen glutflüssigen primären Magmas könnte die gegenwärtige Wärmeproduktion nur bei einem ungefähren Gesamtalter von 20 Millionen Jahren gedeutet werden.

J. Joly<sup>12)</sup>) hat aus den physikalischen Eigenschaften der Erdkruste und ihrem Gehalt an radioaktiven Elementen in außerordentlich geistreicher Weise den allgemeinen Charakter der geologischen Perioden abgeleitet. Seine Darstellung wird indessen noch vielfach angegriffen und angezweifelt, so daß an dieser Stelle von einem näheren Bericht abgesehen sei.

Ebenso muß auf eine Berichterstattung über das zweite große Problem der Geochemie, nämlich über die Fragen des Stoffwechsels innerhalb und auf der Erde in geologischen Zeiten, verzichtet werden, da dies zu weit führen würde und außerdem eine ganz vorzügliche Darstellung in populärer Form von dem Altmeister auf diesem Gebiet, W. Vernadsky, vorliegt<sup>13)</sup>). Diese Darstellung erscheint in Kürze erweitert auch in deutscher Sprache. Es sei nur soviel bemerkt, daß sich die Anschauungen auf diesem Gebiet seit längerem nicht sehr gewandelt haben. Lediglich auf dem interessanten Gebiet des Zusammenhangs der Lebensprozesse mit der Verbreitung und Wanderung der Elemente verdanken wir W. Vernadsky in neuester Zeit wertvolle neue Gedankengänge, die leider nicht in kurzen Worten auseinandergesetzt werden können. Die Menge lebendiger Substanz ist danach gesetzmäßig abhängig von geochemischen Faktoren, wie Verbreitung der Elemente, deren Wanderungsgeschichte und Wanderungsgeschwindigkeit<sup>13)</sup>. [A. 18.]

<sup>11)</sup> Siehe auch: O. Hahn, Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde? Springer, Berlin, 1926.

<sup>12)</sup> W. Vernadsky, La Geochemie, F. Allard, Paris 1924.

<sup>13)</sup> W. Vernadsky, Etudes Biogéochimiques I. u. II.; Bull. Acad. Sciences Leningrad [franz.] 1926 p. 727—744; 1927 p. 241—254.

## Fortschritte auf dem Gebiete der Gerberei-Chemie und -Technik.

Von Prof. Dr. O. GERNGROSS.

Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Charlottenburg.

(Eingeg. 3. Februar 1928.)

### Inhalt:

Einleitung. — I. Chemie der Proteine. — II. Kollagen und Glutin. — III. Physikalische Chemie der Proteine und der Haut. — IV. Struktur der Haut. Arbeiten in der Wasserwerkstatt, insbesondere Äschern und Beizen. a) Äschern. b) Beizen. — V. Vegetabilische Gerbstoffe und Gerbung. Künstliche Gerbstoffe. a) Neue pflanzliche Gerbstoffmaterialien. b) Konstitution der pflanzlichen Gerbstoffe. c) Künstliche und synthetische Gerbstoffe. d) Gerbstoff-Analyse. e) Gerbverfahren. f) Theorie der vegetabilischen Gerbung. — VI. Mineralische Gerbungen. a) Allgemeines über Mineralgerbung, Eisengerbung. b) Chromgerbung. c) Theorie der Chromgerbung. d) Entgerbung von Chromleder. — VII. Trocknung und Zurichtung. (Fortsetzung aus Heft 9, Seite 226.)

75% auf!), bleibt die Einfuhr an Gerbextrakten nur um etwa 5% hinter der des Vorjahres zurück.

Tabelle 2. Deutsche Einfuhr- und Ausfuhrstatistik für Gerbstoffmaterialien und Gerbextrakte<sup>13a)</sup>.

Jahr	Gerbrinden usw.		Gerbextrakte	
	Einfuhr in Doppelzentner	Ausfuhr in Doppelzentner	Einfuhr in Doppelzentner	Ausfuhr in Doppelzentner
1926	740 639	13 100	390 774	90 372
1925	1 398 798	5 558	412 402	91 944
1913	2 634 328	123 497	550 747	202 997

<sup>13a)</sup> Centralverein der Deutschen Lederindustrie e. V., Außenhandelsstatistik der Deutschen Lederindustrie im Jahre 1926.

## V. Vegetabilische Gerbstoffe und Gerbung. Künstliche Gerbstoffe.

Die pflanzliche Gerbung macht mengenmäßig<sup>13b)</sup> noch immer fast 80% aller Gerbarten aus. Interessant ist die Einfuhr- und Ausfuhrstatistik in bezug auf Gerbstoffmaterialien und Gerbextrakte, die ein scharfes Schlaglicht über die rückläufige Entwicklung der Gerbextrakt-Industrie in Deutschland wirft. Während die Einfuhr ausländischer Gerbstoffmaterialien im Jahre 1926 gegenüber 1925 um etwa 47% abgenommen hat (die Einfuhr von Quebrachoöl weist sogar einen Rückgang um fast

<sup>13b)</sup> Vgl. genauere Angaben bei Chromgerbung S. 23 dieses Fortschrittsberichtes.

Es sei bemerkt, daß die Gerbstofffrage infolge der anwachsenden Macht des Gerbstoffpools, der die Preise zu diktieren vermag, eine recht mißliche geworden ist. Diese Entwicklung bedeutet jedoch im Verein mit den bitteren Erfahrungen des Weltkrieges einen mächtigen Impuls für die Industrie *synthetischer Gerbstoffe*. Bei wachsenden Gerbstoffpreisen wachsen die Aussichten gewisser in Vorbereitung befindlicher, die natürlichen Gerbstoffe, wie es scheint, voll ersetzender synthetischer „Alleingerbstoffe“, die einstweilen nur zu hoch im Preise sind, um mit den Naturprodukten konkurrieren zu können. Die wirtschaftliche Bedeutung dieser in die Zukunft weisenden Probleme prägt sich in den allerdings noch bescheidenen Zahlen aus, die Deutschland bezüglich synthetischer Gerbstoffe bereits jetzt zu einem exportierenden Land stempeln.

Die Ausfuhr an diesen Produkten betrug im Jahre 1926 14 287 dz, der eine Einfuhr von nur 35 dz in der gleichen Zeit gegenüberstand<sup>137).</sup>

### a) Neue pflanzliche Gerbmaterialien.

Bis auf Mangrove- und Mimosarinde beginnen die Quellen der bisher gebräuchlichen pflanzlichen Gerbmittel allmählich zu versiegen, doch dürfte es nach ausländischen Berichten noch reichliche Mengen bisher unbenutzter technisch wertvoller vegetabilischer Gerbmittel geben<sup>138</sup>). An neuen bereits Verwendung findenden Produkten ist Badan, die Wurzel der in Sibirien massenhaft wachsenden *Saxifraga crassifolia* bzw. *sibirica* zu nennen, die ein gutes Solilenleder von orangegelber bis rötlicher Farbe liefert und rund 17% Gerbstoff enthält<sup>139</sup>). Sie dürfte für den Export zu teuer und nur für die Extraktfabrikation an Ort und Stelle lohnend sein<sup>140</sup>). Als Ersatz für Quebracho werden neuerdings Tizeraextrakt<sup>141</sup>), ferner der Extrakt des Urunday, einer dem Quebracho ähnlichen Anacardiaceen-Art, empfohlen. Die Nachpflanzung des Baumes ist einfacher, der Nichtgerbstoffgehalt ist etwas höher als bei Quebracho<sup>142</sup>).

b) Konstitution der pflanzlichen Gerbstoffe<sup>143</sup>).

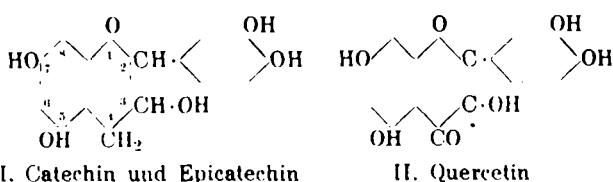
Die vegetabilischen Gerbstoffe sind Gemenge kolloider Stoffe von großer Ähnlichkeit, deren wässerige Lösungen polydisperse Systeme sehr verschiedener Teilchengröße bilden. Die Abtrennung von Individuen ist daher sehr schwierig, und die Strukturchemie wird sich häufig mit der Aufklärung der Strukturprinzipien begnügen müssen<sup>144</sup>). Die Ansicht, daß es bei den verschiedenen charakteristischen Gerbwirkungen der verschiedenen pflanzlichen Extrakte nicht so sehr auf konstitutiv chemische Unterschiede als auf die kolloid-chemische Zusammensetzung bezüglich der Teilchengröße ankönne<sup>145</sup>), ist beachtenswert und gewiß auch bei den synthetischen Gerbstoffen zu berücksichtigen. Ohne Frage bestehen jedoch zwischen chemischer Konstitution und der Fähigkeit der Moleküle, zu größeren Gebilden zusammenzutreten, wesentliche Zusammenhänge<sup>146</sup>).

Die alte, noch immer im Gebrauch befindliche Einteilung der Gerbstoffe nach Procter-Stenhouse in Pyrogallol- und Protocatechu-Gerbstoffe

kann auf Grund der neuen Forschungen nicht voll befriedigen, da die genannten Polyphenole keine sichere Unterscheidung ermöglichen. Wissenschaftlich vielleicht mehr vertretbar ist die Gliederung in „hydratisierbare und kondensierte Gerbstoffe“. Bei den ersteren sind die Benzolkerne durch Sauerstoffbrücken, bei letzteren durch Kohlenstoffatome verbunden<sup>147</sup>). Aber es wäre verfrüht, schon jetzt auf Grund unserer so mangelhaften Kenntnisse über die Zusammensetzung der pflanzlichen Gerbstoffe eine strengere Gruppierung vorzunehmen<sup>148</sup>), und es hat seine praktischen Gründe, daß man an der alten Einteilung noch immer festhält<sup>149</sup>).

Die hydrolysierbaren Gerbstoffe sind nach dem Typus des Tannins gebaut. Beim chinesischen Tannin handelt es sich, was vor allen durch Emil Fischers berühmte Synthese bewiesen wurde<sup>160</sup>), um einen Stoff, der der Pentameta-digalloyl-glucose nahesteht, und dem entsprechen die neueren Arbeiten, welche Gemenge verschiedener Polygalloyl-Glucosen feststellen<sup>161</sup>).

Der Typus der technisch wichtigeren „kondensierten Gerbstoffe“ wird durch die Catechine und Phloroglucingerbstoffe<sup>152)</sup> repräsentiert. Sie bestehen im wesentlichen aus Grundsubstanzen, die zwei Benzokerne enthalten, von denen einer Phloroglucin, der andere Brenzcatechin ist, und die, durch eine unverzweigte Dreikohlenkohlenstoffkette zusammengeschlossen, das Schema eines  $\alpha$ - $\gamma$ -Diphenylpropans erkennen lassen. Diese einfachen kristallisierten Catechine sind durch die Fähigkeit ausgezeichnet, sich sehr leicht zu den hochmolekularen, amorphen Gerbstoffen zu kondensieren (Catechinhypothese der Phloroglucingerbstoffe<sup>153)</sup>). Wahrhaft überraschend ist der enge Zusammenhang, der sich zwischen den kristallisierten Grundsubstanzen und den Pflanzenfarbstoffen der Anthoxanthidin- und Anthocyanidinklasse eröffnet (Hydrochalkone, Chalkone, Flavone und Flavonole). Sie unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Oxydationsstufe der drei zwischen den beiden Kernen befindlichen C-Atome. Ja, oft kommen die verschiedenen Oxydationsstufen ein und desselben Typs in ein und derselben Pflanze nebeneinander vor, so das Catechin (I) mit dem Quercetin (II), und ein ähnlicher Zusammenhang ist zwischen Querbrachogerbstoff und Fisetin zu vermuten<sup>154)</sup>. Die alte



## I. Catechin und Epicatechin

## II. Quercetin

Perkinsche Formel des Catechins (I) als eines 3,5,7,3',4'-Pentaoxy-flavans<sup>155</sup>), welche später wieder verlassen worden war<sup>156</sup>), wurde durch sorgfältige Experimentalarbeiten neuerdings als zutreffend erwiesen<sup>157</sup>).

<sup>147)</sup> K. Freudenberg, „Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe“, Berlin 1920, S. 4.

<sup>148)</sup> K. Freudenberg, Collegium 1921, 18.  
<sup>149)</sup> H. Gnamm, „Gerbstoffe und Gerbmittel“, S. 27 [1925].

150) E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 828 [1919].

151) E. Fischer, Ber. Disch. chem. Ges. 52, 628 (1919).  
151) P. Karrer, H. R. Salomon u. J. Peyer, Helv. chim. Acta 6, 3 [1923].

162) K. Freudenberg, „Die Chemie

<sup>183</sup>) K. Freudenberg, ebenda, S. 6.  
<sup>184)</sup> K. Freudenberg, Festschrift 100jähriges Jubiläum Technische

<sup>100</sup>) K. Freudenberg, Festschrift 100jähriges Hochschule Karlsruhe 1925, S. 476; Chem. Ztbl. 1926, II.

185) A. G. Perkin u. E. Yoshitake, Journ. Chem. Soc. London

<sup>120</sup>) St. v. Kastenbach u. V. Lampe. Ber. Bisch. sch.

<sup>150</sup> St. v. Kostanecki u. V. Lampe, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 4007 [1907]; A. G. Perkin u. A. E. Everest, The natural Organic

Flouring Matters, London

Für die Chemie der Gerbstoffe erhebt sich nunmehr die Frage, was die Neigung der einfachen Catechine zur Selbstkondensation verursacht, die zu den eigentlich gerberisch verwerteten pflanzlichen Auszügen führt, und in welcher Weise die Forschung vorzugehen hat, um von den bis jetzt erfassbaren einfacheren Bestandteilen in konstitutivchemisch sicherer Weise zu den hochmolekularen Naturstoffen vorzudringen<sup>158)</sup>.

### c) Künstliche und synthetische Gerbstoffe.

Die einfach zusammengesetzten künstlichen Gerbstoffe Formaldehyd und Benzochinon unterscheiden sich in ihrer Wirkungsweise scharf von den vegetabilischen Gerbstoffen. Sie gerben im Gegensatz zu den letzteren auch in molekulardisperser Verteilung<sup>160)</sup> und nicht bei deutlich saurer Reaktion, sondern vorzugsweise bei der Annäherung an den Neutralpunkt des Wassers<sup>160)</sup>, ja, Formaldehyd besonders energisch bei alkalischer Reaktion<sup>161)</sup>. Bei diesen Gerbarten ist die chemische Wechselwirkung mit basischen Gruppen des Proteins nach wahrscheinlich relativ einfaches Reaktionsschema erwiesen<sup>162)</sup>.

Die eigentlichen „synthetischen Gerbstoffe“ nähern sich hingegen in ihrer Wirkungsweise mehr den vegetabilischen Gerbstoffen, mit denen sie allerdings bezüglich Konstitution nur wenig gemein haben. Sie sind recht verschiedenartige, jedoch stets kompliziert zusammengesetzte mehrkernige organische Verbindungen, welche Leim fällen und in saurer, semikolloider Lösung offenbar in ähnlicher Art wie die pflanzlichen Gerbstoffe gerben.

Um die Unzahl der aus Patentveröffentlichungen bekannt gewordenen „synthetischen Gerbstoffe“ zu ordnen, kann man folgende Gruppierung vornehmen:

1. Kondensationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen u. dgl.
  - a) mit Formaldehyd und Sulfosäuregruppen,
  - b) mit Formaldehyd ohne Sulfosäuregruppen,
  - c) mit Sulfosäuregruppen ohne Formaldehyd,
  - d) Kondensationsprodukte, welche gleichzeitig Chrom oder Aluminium enthalten.
2. Kondensationsprodukte mit zuckerartigen Stoffen.
3. Oxydationsprodukte von Braunkohle, Holzkohle, fossilen Pflanzenstoffen u. dgl.
4. Aus Sulfitzellstoffablaugen gewonnene Produkte.

Indessen wird das in mächtiger Entwicklung begriffene Gebiet durch diese Gliederung nicht voll erfaßt, denn es gibt eine große Anzahl von Produkten, die aus verschiedensten Materialien gewonnen werden und einer strenger Einordnung unzugänglich sind. Bezuglich Zusammensetzung und Herstellung der synthetischen Gerbstoffe ist man einstweilen vorwiegend auf die Patentliteratur angewiesen; die technisch-wissenschaftliche Literatur enthält widerspruchsvolle Angaben.

### 1. Kondensationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen u. dgl.

#### a) Mit Formaldehyd und Sulfogruppen.

Hierher gehören diejenigen Verbindungen, welche man ursprünglich ausschließlich unter der Bezeichnung

<sup>158)</sup> K. Freudenberg, Collegium 1925, 321.

<sup>159)</sup> W. Fahrion, Neuere Gerbmethoden und Gerbtheorien, Braunschweig 1915, S. 100, 103; R. Abegg u. P. v. Schröder, Kolloid-Ztschr. 2, 86 [1907].

<sup>160)</sup> A. M. Hay, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 6, 131 [1922]; O. Gerngross u. R. Gorges, Collegium 1928, 398; A. W. Thomas u. M. W. Kelly, Ind. engin. Chem. 16, 925 [1924].

<sup>161)</sup> O. Gerngross u. R. Gorges, a. a. O.  
<sup>162)</sup> L. Meunier u. A. Seyewetz, Collegium 1928, 195; S. Hiltner u. F. Brauns, ebenda 1928, 69; O. Gerngross u. H. Löwe, ebenda 1922, 229; M. Bergmann, M. Jacobsohn u. H. Schotte, Collegium 1923, 210; Ztschr. physiol. Chem. 131, 18 [1923].

„synthetische Gerbstoffe“ oder unter dem geschützten Namen „Synthane“ versteht, und welche die größte Verbreitung gefunden haben. Das grundlegende patentierte Verfahren, welches die Aera der synthetischen Gerbstoffe einleitet, ist E. Stiasny<sup>163)</sup> zu verdanken (1911). Phenole, in der Technik Rohkresol, werden mit Formaldehyd und Schwefelsäure in der Kälte behandelt, das entstehende stark saure Produkt durch Zugabe von Natronlauge auf eine empirisch festgestellte günstige Acidität gebracht. Es wird angenommen<sup>164)</sup>, daß das entstehende Produkt eine Dikresyl-methan-disulfosäure sei. Wahrscheinlicher erscheint es jedoch, daß bei der Reaktion, zum Teil wenigstens, höher kondensierte Produkte entstehen, denn eine in analytischer Reinheit dargestellte, kristallisierte Dikresyl-methan-disulfosäure zeigte bezüglich ihrer Eigenschaften erhebliche Abweichungen von der aus technischem Neradol D isolierten gerbenden Substanz<sup>165)</sup>.

Dieser erste synthetische Gerbstoff wird ebenso wie die wichtigsten jetzt gebräuchlichen synthetischen Gerbstoffe von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik hergestellt und in den Handel gebracht. Es wurde zunächst von ihm behauptet, daß er nicht nur nicht gerbend sondern sogar lösend auf Hautsubstanz wirke<sup>166)</sup>. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß diese schlechten Ergebnisse auf unzweckmäßige Anwendung des Gerbstoffes beruhen<sup>167)</sup>. Unzweifelhaft ist die durch die Sulfogruppe bewirkte hohe Acidität von Nachteil. Beim Neutralisieren aber geht die Gerbwirkung stufenweise verloren<sup>168)</sup>, und Neradol D und ähnliche stark saure Typen müssen mit entsprechender Sachkenntnis angewendet werden<sup>169)</sup>. Seine technisch wertvollste Eigenschaft ist seine Phlobaphene lösende Wirkung, und auch in den Zwischenfarben soll es sich gut eingeführt haben.

Dem Neradol D folgten eine große Anzahl auf denselben oder ähnlichem Prinzip fußender Patente<sup>170)</sup>. So sind Neradol N und ND Produkte aus Naphthalinsulfosäuren und Formaldehyd, und auch Neradol FB (fest), Ewol, der besonders wertvolle Gerbstoff F, Gerbstoff FC, Gerbstoff HS werden als Derivate des Naphthalins bezeichnet, desgleichen Tannesco, das aus sulfuriertem β-Naphthol und Formaldehyd synthetisiert wird. Auch im Auslande werden dem gekennzeichneten Typ entsprechende Gerbstoffe hergestellt, so z. B. in England Synthan, Maxyntan, in Frankreich Clarex F und O, Pytan, Diatan, Nerathan, Calnel B und P (Belgien).

#### b) Mit Formaldehyd ohne Sulfogruppen;

#### b) Mit Formaldehyd ohne Sulfogruppen.

Wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen, ist die Ausschaltung von Sulfosäuregruppen erwünscht, und von verschiedenen synthetischen künstlichen Gerbstoffen ähnlicher Gerbwirkung sollen die am wenigsten sauren vorzuziehen sein<sup>171)</sup>. In die so gekennzeichnete Gruppe sollen die Ordovale gehören, welche als Kondensationsprodukte höherer Kohlenwasserstoffe, vorwiegend Reten mit Formaldehyd kondensiert, bezeichnet werden<sup>172)</sup>. Nach zuverlässigeren Angaben werden aber die Ordovale

<sup>163)</sup> D. R. P. 262 558; Ost. P. 61 057; D. R. P. 291 457.

<sup>164)</sup> G. Grasser, Synthetische Gerbstoffe, S. 126; Berlin [1920].

<sup>165)</sup> G. Sándor, Dr.-Ing.-Dissertation, Techn. Hochschule, Berlin-Charlottenburg 1927.

<sup>166)</sup> W. Moeller, Collegium 1913, 487, 593.

<sup>167)</sup> E. Stiasny, Collegium 1913, 528; C. Immerbeiser, ebenda 1921, 130; E. Wolessensky, Technological Papers of the Bureau of Standards Nr. 309, S. 277: „Behavior of Synthetic Tanning Materials toward Hide-Substance.“

<sup>168)</sup> L. Meunier, Cuir technique 13, 46; Collegium 1924; 342.

<sup>169)</sup> V. Cassaburi, Ledertechn. Rdsch. 10, 53 [1924].

<sup>170)</sup> Vgl. die Patentzusammenstellung: K. Süvern, Kunststoffe 1917, 43; H. Bamberger, Chem.-Ztg. 1919, 318; Wilhelm, Kunststoffe 1920, 13; D. R. P. 265 855; 280 233; 290 965 und andere mehr.

<sup>171)</sup> L. Meunier, Cuir technique, a. a. O.

<sup>172)</sup> G. Grasser, Synthetische Gerbstoffe 1920, 101.

als Kondensationsprodukte von Sulfosäuren höherer Kohlenwasserstoffe ohne Formaldehyd geschildert<sup>173)</sup>). Auch über die Konstitution des schon früher genannten, vielleicht am meisten gebrauchten Gerbstoffes F ist nichts Bestimmtes bekannt. Gerbstoff F wird in größerem Maßstabe zum Aufhellen und schnellerem Durchgerben hauptsächlich von Feinleder verwendet<sup>174)</sup>). Seine das „Unlösliche“ in gewissen Gerbstoffen dispergierende Wirkung wird ebenfalls geschätzt<sup>174a)</sup>). Auch dieses Produkt kann aber nur bis zu einem gewissen Prozentsatz den natürlichen Gerbstoffen zugesetzt werden. Ordoval G und Gerbstoff F sind mit den amerikanischen Sorbanol und Leukanol identisch. Auf jeden Fall können nach Literaturangaben und Patenten<sup>175)</sup>) Kondensationsprodukte von aromatischer Sulfosäure mit gerbendem Charakter auch ohne Anwendung von Formaldehyd gewonnen werden, doch wird behauptet, daß, obwohl diese Verbindungen fällend auf Gelatine wirken, ihre Gerbkraft mangelhaft sei<sup>176)</sup>.

#### d) Kondensationsprodukte, welche gleichzeitig Chrom und Aluminium enthalten.

Sie nehmen eine Art Zwischenstellung zwischen synthetischen und Mineralgerbstoffen ein, so z. B. das chromhaltige Esco<sup>177)</sup>), das aluminiumhaltige Corinal<sup>178)</sup> und andere mehr<sup>179)</sup>.

#### 2. Kondensationsprodukte mit zuckerartigen Stoffen.

Einige Beispiele sollen diese Abart synthetischer Gerbstoffe erläutern: Cellulose, Stärke u. dgl. werden durch Einführung von Säureresten und nachträgliche Behandlung mit Formaldehyd oder Salpetersäure in gerbende Stoffe umgewandelt<sup>180)</sup>). Phenol, Kresol, Salicylsäure usw. werden mit einer schwefelsauren Lösung von Glucose in Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure behandelt<sup>181)</sup>). Der Gerbstoff nach Dr. Kárpáti ist ein Kondensationsprodukt aus Rohkresol und Zellstoff oder zellstoffhaltigen Substanzen<sup>182)</sup>). Andere Gerbstoffe wurden aus natürlichen Harzen<sup>183)</sup>, aus den Nebenprodukten der Sacharingewinnung<sup>184)</sup>, die Carbatane aus den Säureharzen der Mineralöl-Raffination gewonnen<sup>185)</sup>.

#### 3. Oxydationsprodukte von Braunkohle, Holzkohle, fossilen Pflanzenstoffen u. dgl.

Die ersten Angaben über die Gewinnung von Produkten mit gerbenden Eigenschaften aus kohleartigen Stoffen beziehen sich auf die Einwirkung von Salpeter- oder Schwefelsäure auf Holzkohle<sup>186)</sup>). Vermutlich bilden sich dabei Nitrophenole und Phenolsulfosäuren bzw. Anhydride der letzteren. Besonders in den letzten Jahren sind viele auf diesem Prinzip beruhende Patente entstanden. Als Ausgangsprodukte dienen: Braunkohle, Holzkohle, Brietts, Humussäuren usw. Oxydationsmittel: Salpetersäure bzw. Stickoxyde und Wasser, in Au- oder Abwesenheit von Katalysatoren<sup>187)</sup>.

<sup>173)</sup> O. Zohlen, Gerber 81, 201; Chem. Ztbl. 1926, I, 2420.

<sup>174)</sup> L. Pollak, ebenda 52, 1 [1927].

<sup>174a)</sup> E. Stiasny u. F. Orth, Collegium 1927, 189.

<sup>175)</sup> D. R. P. 265 415; 293 693; 349 727; Engl. Pat. 146 167; Amer. Pat. 1 399 510.

<sup>176)</sup> E. Wolessensky, Technological Papers of the Bureau of Standards 302: „Investigation of Synthetic Tanning Materials“, S. 18.

<sup>177)</sup> K. Schorlemmer, Collegium 1917, 124.

<sup>178)</sup> Gerber 1918, 254.

<sup>179)</sup> Franz. Pat. 544 233; <sup>181)</sup> Amer. Pat. 1 460 422.

<sup>180)</sup> Franz. Pat. 544 233; <sup>181)</sup> Amer. Pat. 1 523 390.

<sup>181)</sup> D. R. P. 403 647; Amer. Pat. 1 523 390.

<sup>182)</sup> W. Herzog, Collegium 1926, 203. <sup>186)</sup> D. R. P. 262 333; 333 403.

<sup>183)</sup> H. Schiff, LIEBIGS Ann. 178, S. 195; Scotts, Bull. Soc. chim. France 17, 553 [1872].

<sup>187)</sup> D. R. P. 388 629, 405 799, 406 204, 410 878, 420 593, 420 647, 429 179, 133 162, 433 183, 438 198, 438 200, 441 432; Amer. Pat. 1 498 403; Engl. Pat. 193 722 u. a.

#### 4. Aus Sulfitzellstoffablaugen gewonnene Produkte.

Einen besonderen Typ künstlicher oder synthetischer Gerbstoffe repräsentieren die Sulfitzellstoffablaugen, die bei der Sulfitzellulosefabrikation bekanntlich in übergrößen Mengen abfallen. Sie enthalten Lignosulfosäuren, also Produkte, welche auch in konstitutiv chemischem Sinne den synthetischen Gerbstoffen nahestehen<sup>188)</sup>). Ein Gerbstoff im eigentlichen Sinne liegt nicht vor, aber unter dem Drucke der schon früher geschilderten Verhältnisse auf dem Gerbstoffmarkt<sup>189)</sup> gebrauchen die Unterleedergerber, welche ehedem ihre Leder mit reinen vegetabilischen Extraktten füllten, jetzt vielfach die Ablaugepräparate, um ein gutes Rendement zu erzielen. Zudem wirken diese Präparate dispergierend auf die schwer löslichen Phlobaphene<sup>189a)</sup>), und manche haben ihrer Herstellungsart entsprechend auch einen willkommenen bleichenden Effekt auf das Leder. Das erste Patent<sup>190)</sup> auf die Herstellung eines Gerbstoffes aus Sulfitzellstoffablaugen stammt bereits aus dem Jahre 1893. Die verschiedenen seither entstandenen Verfahren beziehen sich größtenteils auf die Befreiung der Ablaugen von den Substanzen, die für die Haut schädlich oder für die Gerbung wertlos sind, wie freie schweflige Säure, anorganische Bisulfite, Kalk, Eisen, ferner gewisse organische Stoffe, wie z. B. Gummistoffe u. a. Zur Reinigung dienen unter anderem folgende Verfahren: Entfernung der anorganischen Stoffe durch Dialyse, die Ausfällung des Lignins durch Schwefelsäure<sup>191)</sup>). Andere ältere Methoden<sup>192)</sup> entfernen die schweflige Säure und die Bisulfite durch Zusatz von Kalkmilch. Auch das Verdrängen der schwefligen Säure mit stärkeren Mineralsäuren wurde vorgeschlagen<sup>193)</sup>, das Eindampfen unter Luftabschluß<sup>194)</sup> oder im Vakuum<sup>195)</sup>, ferner auch Oxydation mit Ozon<sup>196)</sup>, Chloraten<sup>197)</sup> usw. Zur Ausfällung des Eisens können Abfälle von zerkleinerten Gerbmaterialien dienen<sup>198)</sup>. Zur Beseitigung der organischen Begleitstoffe werden Alaun<sup>199)</sup>, Phosphorsäure<sup>200)</sup> zugesetzt. Die Reinigung durch Elektrolyse wird technisch durchgeführt. Auch durch Zusatz von Chlornatrium und Salzsäure zu den eingedickten Laugen kann die Lignosulfosäure gefällt und weiter gereinigt werden<sup>201)</sup>). Neuerdings wird vorgeschlagen, die Ablaugen zwecks Erhöhung der Gerbwirkung zu chlorieren<sup>202)</sup>.

#### d) Gerbstoffanalyse.

Die Kompliziertheit und Unerforschtheit der Konstitution und Zusammensetzung der technischen Gerbstoffe und Gerbextrakte, welche kolloide Gemische darstellen, ferner die komplexen Vorgänge beim Gerbprozeß, bringen es mit sich, daß das Analytische viele Schwierigkeiten und Unsicherheiten in sich birgt. Beweis hierfür ist die Unzahl experimenteller und literarischer Versuche auf diesem Gebiet, welche strengste Sichtung nötig machen. Als wesentlichste Neuerungen sind zu nennen in der:

##### Qualitativen Gerbstoffanalyse.

Nachweis von Quebracho und Mimosa<sup>203)</sup>), ferner Urunday und Tizera mittels der Fluoresceinreaktion, die sich auf die Anwesenheit von Fisetin gründet<sup>204)</sup>;

<sup>188)</sup> H. Gnamm, „Die Gerbstoffe und Gerbmittel“, 1920, S. 355.

<sup>189)</sup> Vgl. S. 13 dieses Fortschrittsberichtes.

<sup>190a)</sup> E. Stiasny u. F. Orth, Collegium 1924, 23.

<sup>190b)</sup> Mischlerlich, D. R. P. 72 161. <sup>191)</sup> D. R. P. 72 161.

<sup>192)</sup> Vgl. H. Gnamm, „Die Gerbstoffe und Gerbmittel“, S. 356 [1925].

<sup>193)</sup> D. R. P. 75 351. <sup>194)</sup> D. R. P. 183 415.

<sup>195)</sup> D. R. P. 203 648. <sup>196)</sup> D. R. P. 207 776.

<sup>197)</sup> D. R. P. 304 349. <sup>198)</sup> D. R. P. 281 453.

<sup>199)</sup> D. R. P. 216 284. <sup>200)</sup> D. R. P. 246 658.

<sup>201)</sup> D. R. P. 260 337. <sup>202)</sup> D. R. P. 389 470, 397 604, 401 871; Franz. Pat. 542 027, 547 359.

<sup>203)</sup> L. Jablonski u. H. Einbeck, Collegium 1921, 188.

<sup>204)</sup> O. Gerngross u. H. Häbner, Collegium 1927, 426; Rer. tsch. chem. Ges. 60, 2094 [1927].

Erkennung von Quebracho und Tizera mit Hilfe der gelben adsorptiven Faserfluoreszenz, welche diese Extrakte Faserstoffen im unsichtbaren Ultraviolettlicht erteilen<sup>205)</sup>), desgleichen Erkennung von Mimosa (gelb), Fichte und Maletto (violett) mit Hilfe dieser Faserfluoreszenz vor allem an Watte<sup>206)</sup> und Unterscheidung von gelb und violett fluoreszierenden Stoffen in Gemischen solcher Extrakte mit Hilfe von Nitro- und Acetylcellulose<sup>207)</sup>; Unterscheidung von Gerbextrakten auf Grund ihrer verschiedenen Viscositäten<sup>208)</sup>; Einfluß gewisser Gerbstoffe auf die Doppelbrechung der kollagenen Faser<sup>208a)</sup>.

Unterscheidung von Gerbextrakten auf Grund ihrer ultravioletten Absorptionsspektren<sup>209)</sup>; kolorimetrischer Nachweis von Pyrogallol- und Pyrocatechingerbstoffen mittels Osmiumtetroxyd<sup>210)</sup>; Nachweis und Unterscheidung künstlicher und natürlicher Gerbstoffe durch die Acetylaufnahme<sup>211)</sup>; die Indophenolreaktion auf synthetische Gerbstoffe<sup>212)</sup>; die Fluoreszenzreaktion zur Unterscheidung und Erkennung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen in Gemischen<sup>213)</sup>. Unterscheidung von Pyrogallol und Pyrocatechingerbstoffen mit Nitrosomethyl-uretan<sup>214)</sup>. Endlich ist von prinzipieller Bedeutung die Erkennung verschiedener Aussalzbarkeit (Teilchengröße) bei verschiedenen Extrakten<sup>215)</sup>.

#### Quantitative Gerbstoffanalyse.

Die Vorschriften für die quantitative Gerbstoffanalyse und die darauf Bezug nehmenden wissenschaftlichen Arbeiten, welche durch internationale Gemeinschaftsarbeiten vor allem im Schoße des Internationalen Vereins der Lederindustriechemiker (IVLIC.) gefördert und kontrolliert wurden, haben durch die Unterbrechung der internationalen Beziehungen infolge des Krieges an Einheitlichkeit eingebüßt. Die bedeutendsten Gerbereichemiker-Vereine, der IVLIC., ferner die ISLTC. (International Society of Leather Trades Chemists) und die ALCA. (American Leather Chemists Association) verabredeten deshalb im Mai 1927 eine internationale Versammlung von Delegierten der Lederindustrie-Chemiker in London, um eine Revision und vor allem eine größere Einheitlichkeit der bestehenden Bestimmungen zu erreichen<sup>216)</sup>. Auf einer außerordentlichen Hauptversammlung des IVLIC. im Oktober in Berlin-Charlottenburg wurde zu den Beschlüssen und Vorschlägen der internationalen Versammlung Stellung genommen<sup>217)</sup>.

Die wichtigsten Neuerungen betreffen die Bestimmung des „Gesamtlöslichen“ in den Gerbeextrakten. Als neue Vorschrift für die vorläufige offizielle Analysenmethode wird die Verwendung bestimmter Filterpapiere mit Kaolin statt der früheren Filterkerzen festgelegt<sup>218)</sup>. Der Mangel der Methode wird aber anerkannt, und es wird vorgeschlagen, das Un-

<sup>205)</sup> L. Meunier u. A. Bonnet, Compt. rend. Acad. Sciences **190**, 2038 [1925]; Chem. Ztbl. **1925**, II, 1657.  
<sup>206)</sup> O. Gerngross u. G. Sándor, Collegium **1926**, 1.  
<sup>207)</sup> O. Gerngross u. K. Tsou, Collegium **1927**, 21.  
<sup>208)</sup> L. Pollak, Gerber **51**, 1, 133; Collegium **1925**, 122.  
<sup>208a)</sup> A. Kuntzel, Collegium **1925**, 623; J. Jovanovits, ebenda, **1927**, 230.  
<sup>209)</sup> A. de la Bruère, Chim. et Ind. **11**, 8; Chem. Ztbl. **24**, II, 143.  
<sup>210)</sup> C. A. Mitchell, Analyst **49**, 162; Chem. Ztbl. **24**, II, 787.  
<sup>211)</sup> R. L. Lauffmann, Ledertechn. Rdsch. **17**, 49–51; Collegium **1925**, 370–74; Chem. Ztbl. **26**, I, 289.  
<sup>212)</sup> R. Lauffmann, Collegium **1926**, 169.  
<sup>213)</sup> O. Gerngross, N. Bán, G. Sándor, Collegium **1925**, 565–73; Chem. Ztbl. **26**, I, 1347; Ztschr. angew. Chem. **39**, 1028–30; Chem. Ztbl. **26**, II, 2771; L. Meunier u. A. Jamet, Cuir techn. **18**, 166; Chem. Ztbl. **1926**, II, 2140.  
<sup>214)</sup> W. Vogel u. C. Schöller, Collegium **1923**, 319; vgl. aber auch Collegium **1924**, 323.  
<sup>215)</sup> E. Stiasny u. O. E. Salomon, Collegium **1923**, 326.  
<sup>216)</sup> Auszug aus d. Sitzungsbericht d. intern. Versammlung von Delegierten der Lederindustriechemiker, Collegium **1927**, 321–342.  
<sup>217)</sup> Collegium **1927**, 558–571.  
<sup>218)</sup> Ebenda, und zwar S. 339.

lösliche in drei verschiedenen Fraktionen zu unterscheiden: „Unlösliches“, das in heißem Wasser ungelöst bleibt, „Sedimentierende Teilchen“, welche durch Zentrifugieren abscheidbar sind<sup>219)</sup>, und „Grobteilige Gerbstoffe“, die durch Filterpapier und Kerzen abfiltrierbar sind<sup>220)</sup>.

Die internationalen Besprechungen und Vereinbarungen ergaben bezüglich der Bestimmung der Nichtgerbstoffe die Zweckmäßigkeit des prinzipiellen Festhaltens an der Schüttelmethode. Es wurde jedoch ein neuer Glasapparat in Vorschlag gebracht, in welchem das Chromieren, Auswaschen, Entgerben, Abpressen kontinuierlich hintereinander durchgeführt werden kann<sup>221)</sup>, ohne daß der Experimentator wie bisher umständlich mit dem Hautpulver manipulieren muß.

An sonstigen Vorschlägen für Entgerbung bzw. Bestimmung der Nichtgerbstoffe ist ein Verfahren zu nennen, bei welchem ein Auswaschen des Hautpulvers durch vorheriges Behandeln mit der Analysenlösung<sup>222)</sup> vorgesehen ist, ferner eine grundsätzlich neue Methode, bei welcher die Gewichtszunahme des ausgewaschenen und getrockneten Hautpulvers nach der Entgerbung der Lösungen als Maß für den irreversibel durch die Haut festgehaltenen Gerbstoff mitgeteilt wird<sup>223)</sup>.

Auf die große Aufmerksamkeit, welche die Gerbereichemiker bei allen ihren Operationen der Wasserstoffionen-Konzentration und ihrer Messung zuwenden, wurde bereits hingewiesen<sup>224)</sup>, und es sei nur erwähnt, daß sich dies besonders auch bei den analytischen Maßnahmen in Praxis und Schrifttum widerspiegelt.

Mit der Einführung der synthetischen Gerbstoffe, welche vielfach organisch gebundenen Schwefel enthalten, ist das ohnedies nicht einfache Thema „Bestimmung der freien Schwefelsäure“ erheblich kompliziert worden<sup>225)</sup>. Prinzipiell neu und originell ist die Methode, die freie Schwefelsäure in Form der flüchtigen Athylschwefelsäure zu erfassen<sup>226)</sup>, ferner die größere Adsorptionsaffinität der dreiwertigen Phosphationen zur Verdrängung der zweiwertigen Sulfationen aus der Ledersubstanz zu benutzen<sup>227)</sup>.

#### e) Gerbverfahren.

Über das Maschinelle bei der Durchführung der pflanzlichen Gerbung ist Ähnliches wie bei den Arbeiten in der Wasserwerkstatt zu sagen: Bestreben, die Arbeit möglichst zu mechanisieren, Anwendung von elektrischen Hebezeugen für den Transport der auf Rahmen aufgehängten Häute aus den Gruben. Das Angerben findet nach wie vor meistens in den „Farben“ statt, während für die Ausgerbung weitgehend das Gerbflaß benutzt wird. Für die Bewegung der Gerbfässer gilt ebenfalls das bereits bei der Wasserwerkstatt Erwähnte<sup>228)</sup>. Berichtet sei über die Bestrebungen, den Gerbprozeß zu beschleunigen, obwohl bis jetzt keines der im folgenden genannten Verfahren große Bedeutung gewinnen konnte. Das Elektroosmoseverfahren bewirkt eine Beschleunigung der Gerbung durch eine Angerbung der Blößen in schwachen Brühen zwischen zwei Hartbleielektroden, welche von gerbstoffundurchlässigen,

<sup>219)</sup> V. Kubelka u. E. Belavsky, Collegium **1925**, 75.

<sup>220)</sup> Collegium **1927**, 328, 329.

<sup>221)</sup> G. Baldracco, Collegium **1921**, 125; G. Baldracco und Camilla, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **9**, 334 [1925]; Chem. Ztbl. **1926**, I, 2068.

<sup>222)</sup> J. A. Wilson u. E. J. Kern, Ind. engin. Chem. **12**, 465 [1920]; ebenda **13**, 772 [1921].

<sup>223)</sup> Vgl. S. 8 dieses Fortschrittsberichtes: E. Stiasny, Gerber **51**, 10.

<sup>224)</sup> C. Van der Hoeven, Collegium **1921**, 458; C. Immerheiser, Collegium **1918**, 293.

<sup>225)</sup> C. Immerheiser, Collegium **1918**, 293; J. Pässler, ebenda **1918**, 378; vgl. auch W. Moeller, Collegium **1919**, 111.

<sup>226)</sup> C. Immerheiser, Collegium **1918**, 293; J. Pässler, ebenda **1919**, 111.

<sup>227)</sup> C. Van der Hoeven, a. a. O.; A. W. Thomas, Collegium **1921**, 211.

<sup>228)</sup> Vgl. S. 10 dieses Fortschrittsberichtes.

negativ geladenen Diaphragmen umgeben sind<sup>230</sup>). Auch die Mitverwendung von kolloiden Polysacchariden, wie Tragason<sup>230</sup> und Stärke<sup>231</sup>) mit den Gerbbrühen, ferner die Anwendung von Vakuum<sup>232</sup>) seien genannt. Interesse fand auch ein Verfahren, die Blößen oder auch die gerbten Häute nach Entwässerung unter Anwendung eines Vakuums mit bitumösen Stoffen, wie Asphalt und dgl., zu füllen<sup>233</sup>). Endlich wird der neuzeitlichen Damenschuhmode entsprechend speziellen Gerbverfahren für Fisch- und Reptilienhäute Aufmerksamkeit gewidmet<sup>234</sup>).

#### f) Theorie der vegetabilischen Gerbung.

Man ist sich heute klar darüber, daß das Wesen der Gerbung zunächst rein physikalisch betrachtet in dem liegt, was F. Knapp erkannte: in einer dauernden gegenseitigen Isolierung der Gewebefasern und Fibrillen gegeneinander. Dadurch verkleben diese gleichzeitig Wasser und Fäulnis resistent gewordenen Faserelemente beim Trocknen nicht miteinander, lassen sich gegenseitig verschieben, wodurch die Schmiegsamkeit des Leders Erklärung findet. Die neuere Forschung, die den faserigen Feinbau des Kollagens und Glutins bis in die Mizellare Struktur hinein verfolgen konnte<sup>234a</sup>), hat nur eine Vertiefung dieser Auffassung gebracht<sup>234b</sup>).

Es fragt sich nun, wie die Vereinigung von Kollagen und Gerbstoff, die zur Ledersubstanz führt, zu erklären ist. Die Erklärung Knappa: „Sämtliche Momente der Bildung und des Verhaltens der Leder verweisen den Gerbprozeß aus dem Bereich der Chemie in das Gebiet der Physik, sie kennzeichnen ihn als Erscheinung der Flächenanziehung<sup>234c</sup>“), kann nicht mehr befriedigen. Es hat nicht viel genutzt, den Vorgang der Vereinigung später als „Adsorption“ zu bezeichnen, nachdem nachgewiesen worden ist, daß die Aufnahme von Gerbstoff durch die Haut sich quantitativ der Gesetzmäßigkeit der bekannten empirischen parabolischen Adsorptionsgleichung

$$\frac{x}{m} = \frac{1}{1 + e^{-k(x-m)}}$$

unterordnet.

Ohne Frage sind diese „adsorbierenden Kräfte“ chemischer Natur. Blockiert oder vernichtet man z. B. die basischen Gruppen des Kollagens durch Formaldehyd<sup>234d</sup>) oder salpetrige Säure<sup>234e</sup>), so nimmt die Aufnahmefähigkeit der Haut für Gerbstoffe sehr wesentlich ab. Man hat Nebervalenzkräfte für die Vereinigung verantwortlich gemacht, besonders weil Aminosäure-anhydride (Diketopiperazine) die Neigung haben, mit Polyphenolen wohldefinierte Molekülverbindungen zu bilden<sup>234f</sup>). Es ist durchaus möglich, daß die — stets nur in kolloider Verteilung wirksamen — Gerbstoffe an ihren Grenzflächen derartige Nebervalenzen betätigen.

Ein Charakteristikum der vegetabilischen Gerbung ist ihre Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration. Das Maximum der Gerbstoffaufnahme liegt im

<sup>230)</sup> A. H. Prausnitz, Ztschr. Elektrochem. 28, 27 [1922]; L. Pollak, Gerber 1926, 174; R. E. Liesegang, Kolloidchem. Technologie, S. 125 u. S. 926 [1927].

<sup>231)</sup> C. T. Cross, C. V. Greenwood u. M. C. Lamb, Journ. Soc. Dyers Colourists 1919, 35, 62.

<sup>232)</sup> Engl. Pat. 110 470.

<sup>233)</sup> D. R. P. 273 652, 370 159, 370 160; Collegium 1924, 59, 57.

<sup>234)</sup> Vgl. z. B. Collegium 1913, 561; ebenda 1919, 331; 1925, 381, 531, 644; 1926, 34; Chem. Ztrbl. 1926, I, 1260.

<sup>234a)</sup> W. J. Schmidt, Naturwiss. 12, 274 [1924]; J. R. Katz u. O. Gerngross, ebenda 13, 41 [1925]; A. Kuntzel, Collegium 1926, 176.

<sup>234b)</sup> O. Gerngross u. J. R. Katz, Kolloidchem. Beih. 23, 376 [1926].

<sup>234c)</sup> F. Knapp, Festschrift der herzoglichen Carola-Wilhelmina-Hochschule bei Gelegenheit der 69. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Braunschweig (1897).

<sup>234d)</sup> O. Gerngross u. H. Roser, Collegium 1922, 1, 28.

<sup>234e)</sup> A. W. Thomas u. S. B. Foster, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 489 [1926].

<sup>234f)</sup> K. Freudenberg, Collegium 1921, 353; G. Powarinn u. Tichomirov, ebenda 1924, 158; P. Pfeiffer, ebenda 1926, 485.

sauen Gebiet bei etwa pH3, wo die Hautproteine eine maximal starke positive Ladung haben. Mit steigendem pH nimmt die Gerbung bis zum iso-elektrischen Punkt etwa pH5, wo ein Minimum der Ladung ist, ab. Eine vielfach genannte Theorie der pflanzlichen Gerbung baut sich auf dieser den Gerbvorgang unbestreitbar beherrschenden Tatsache auf. Sie besagt, daß die vegetabilische Gerbung durch den Ausgleich der positiven Ladungen an den Grenzflächen des Eiweißgels mit den im gleichen pH-Gebiete negativen Ladungen der Gerbstoffteilchen zu stande kommt<sup>234g</sup>). Nun zeigt aber, wie man neuerdings feststellte, die Gerbungskurve im alkalischen Gebiete wieder einen wesentlichen Anstieg bis etwa pH8 und fällt erst dann langsam ab. Um diesen Widerspruch gegen die Theorie zu beseitigen, wurde der „zweite iso-elektrische Punkt“ des Kollagens, der eine positive Ladung bis über pH7 hinaus verständlich macht, herangezogen. Die noch immer deutliche Gerbstoff-Fixierung auch jenseits des zweiten iso-elektrischen Punktes wurde endlich mit der oxydativen Entstehung hochmolekularer chinonartiger Stoffe bei alkalischer Reaktion zu erklären versucht<sup>234h</sup>).

#### VI. Mineralische Gerbungen.

##### a) Allgemeines über Mineralgerbung. Kieselsäure-, Carbonat-, Eisengerbung.

Eine große Zahl der verschiedensten mineralischen Stoffe ist imstande, Haut in Leder zu verwandeln: lösliche Aluminium-, Eisen-, Chrom-, Cersalze, ferner Kieselsäuresole, schwerlösliche Silicate, Sulfide, Hydroxide, Phosphate, Carbonate von Chrom, Zinn, Kupfer und Magnesium, fein zerteilter Schwefel, ferner Chlor und Brom. Außer Chrom-, Aluminium- und Eisensalzen hat von den genannten Stoffen nur die kolloide Kieselsäure<sup>235</sup>) allein und auch in Verbindung mit anderen mineralischen und sonstigen Gerbstoffen<sup>236</sup>) ein gewisses Interesse gewonnen. Ferner liegen größere Versuche vor, durch Einlagerung von Magnesiumcarbonat speziell in Kombinationsgerbung Leder zu erzeugen, indem die Häute mit Mischungen möglichst konzentrierter Lösungen von Magnesiumsulfat und Natriumcarbonaten im Faß gewalkt werden<sup>237</sup>).

Die Gerbung mit Eisensalzen<sup>238</sup>) ist trotz vieler aussichtsreicher Bemühungen<sup>239</sup>) noch immer vorwiegend als ein Problem der Gerbereitechnik zu betrachten. Soviel bekannt, gibt es derzeit in Deutschland nur ein einziges wahres Eisenleder, das sich schon jahrelang auf dem Markt erhalten konnte, das Celloferin-leder<sup>240</sup>). Erwähnt seien auch die Cortannolextrakte<sup>241</sup>), die neben Eisen aber auch Chromsalze enthalten. Die Brauchbarkeit der meisten reinen Eisenleder scheitert besonders an ihrem Mangel an Lagerbeständigkeit. Sie werden mit der Zeit brüchig<sup>242</sup>). Möglich, daß das im Eisenleder abgelagerte Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als Sauerstoffüberträger schädlich auf die Ledersubstanz wirkt. Vielleicht liegt der entscheidende Nachteil der Eisensalze gegen die Chromsalze darin, daß sie in wässriger Lösung vorwiegend hydrolytisch zu dem wenig reaktiven, kaum Diffusionsvermögen besitzenden Ferrihydroxyd gespalten werden<sup>243</sup>), während die

<sup>234g)</sup> H. R. Procter u. I. A. Wilson, „Theorie of Vegetable Tanning“, Journ. Chem. Soc. 100, 1327 [1916].

<sup>234h)</sup> A. W. Thomas, „Die chemische Natur der vegetabilischen Gerbung“, Collegium 1927, 236.

<sup>235)</sup> Al. T. Hough, Le Cuir 8, 209, 257, 314 [1919]; Collegium 1920, 581.

<sup>236)</sup> D. R. P. 378 450, 379 698; Collegium 1923, 295.

<sup>237)</sup> D. R. P. 377 536; Collegium 1923, 265.

<sup>238)</sup> J. Jettermar, „Die Eisengerbung, ihre Entwicklung und jetziger Zustand“, Leipzig 1920, 184 Seiten.

<sup>239)</sup> Vgl. z. B. O. Röhl, Collegium 1921, 282; D.R.P. 328 477, 342 096; Amer. Pat. 1 364 316, 1 364 317.

<sup>240)</sup> D. R. P. 314 487, 314 885; D. R. P. 319 075, 319 859.

<sup>241)</sup> D. R. P. 130 678, 292 616, 334 004, 339 480; Collegium 1921, 199, 375.

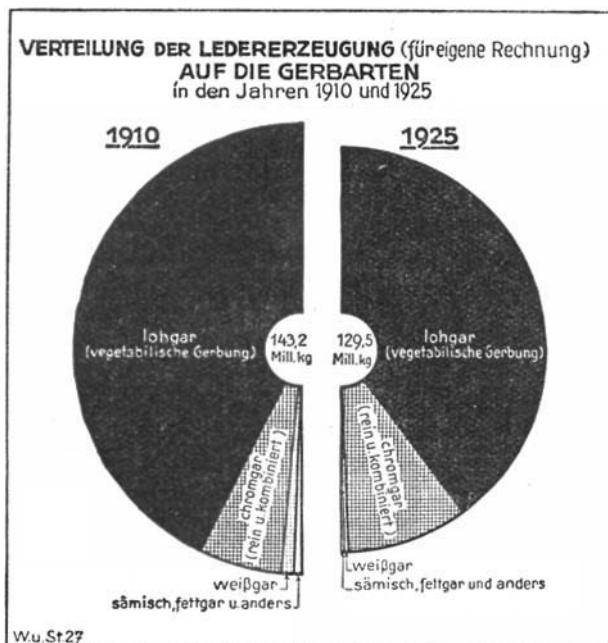
<sup>242)</sup> Vgl. Aussprache der Deutschen Sektion des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker 1918; Collegium 1918, 266.

<sup>243)</sup> E. Stiasny, Collegium 1908, 134, 147.

Chromsalze reaktions- und wandlungsfähige, Partialvalenzen betätigende, kompliziert zusammengesetzte Komplexe verschiedener Dispersitätsgrade, semikolloide Lösungen bilden, welche bis zu den Fibrillen vordringen und sich mit ihnen chemisch vereinigen können<sup>244)</sup>.

### b) Chromgerbung<sup>245)</sup>.

Die steigende Bedeutung der Chromgerbung auf Kosten der anderen Gerbarten<sup>246)</sup> ist aus der Abb. er-



sichtlich. 1925 entfielen von dem deutschen Gesamtergebnis gewichtsmäßig 79% auf die Lohgerbung und 20% auf die Chromgerbung, dem Wert nach jedoch 54% auf die Lohgerbung und 43% auf die Chromgerbung<sup>247)</sup>. Für feinere Oberledersorten wird sie fast ausschließlich verwendet; in Kombination mit der vegetabilischen Gerbung wird sie für Möbelleder in steigendem Maße herangezogen, und in der Herstellung von Chromsohlen hat man gleichfalls große Fortschritte gemacht<sup>248)</sup>.

Das Einbadverfahren überwiegt mehr und mehr das Zweibadverfahren. Unter Umständen empfiehlt es sich, in hochkonzentrierten Lösungen (20° Baumé und mehr) im Walkfaß nach der sogenannten „Trockengerbung“ zu arbeiten<sup>249)</sup>. Außer „basisch gemachten“ Lösungen von Chromalaun, Chromsulfat und -chlorid werden in sehr bescheidenem Maß Formiat, Fluorid und Lactat verwandt. Viel gebraucht werden Einbadchrombrühen, die aus Natriumbichromat durch Reduktion in heißer, saurer Lösung mit leicht oxydierbaren organischen Substanzen wie Glucose, Sägemehl, ausgelaugter Lohe, Chromlederfalfzspänen oder einfach mit SO<sub>2</sub> hergestellt werden. Gebrauch finden auch die an Chrom reichen, auf eine bestimmte Basizität eingestellten Chromsalze, wie z. B. Chromesco oder die Chromosale, die von den Farbenfabriken, welche Chromlaugen als Rückstände erhalten, bereitet werden und beim Ansetzen mit Wasser

<sup>244)</sup> E. Stiasny u. D. Balányi, Jahresbericht der Vereinigung akadem. Gerbereichemiker 3, 7 [1926].

<sup>245)</sup> Als neue Spezial-Literatur seien erwähnt: M. C. Lamb, „Die Chromlederfabrikation“, Berlin 1925, 105 Abbild. u. 268 Seiten; J. Jettmar, „Handbuch der Chromgerbung samt den Herstellungsverfahren der verschiedenen Ledersorten“, 3. Aufl., 390 Seiten.

<sup>246)</sup> Vgl. z. B. D. McCandlish, „Entwicklung der Chromgerberei in den Vereinigten Staaten“, Hide and Leather 58, 81; Collegium 1919, 374; M. C. Lamb, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 1919, 605.

<sup>247)</sup> „Ergebnisse der Produktionserhebungen in der Lederindustrie für das Jahr 1925“, Wirtschaft u. Statistik 7, No. 7 [1927].

<sup>248)</sup> B. Jalowzer, Ref. Collegium 1926, 595.

<sup>249)</sup> K. Schorlemmer, Collegium 1922, 375; J. Berkemann, ebenda 1925, 174; J. Stjesschoff, ebenda 1926, 378.

unmittelbar Brühen von definierter Chromkonzentration und Basizitätszahl liefern<sup>250)</sup>). Ältere, fertige Chromgerbsalze sind z. B. „Chromalin“, „Koreon“, „Tannochrom“ usw.

Es besteht das dringende Bedürfnis, für die Basizitätszahl oder den Basizitätsgrad der verwendeten Chromverbindungen, der von ausschlaggebender Bedeutung für die „Adstringenz“ (Intensität und Geschwindigkeit des Anfalles des Gerbstoffes an die Haut) ist, eine einheitliche Ausdrucksform in allen Ländern zu finden. Verschiedene in neuerer Zeit gemachte Vorschläge<sup>251)</sup> konnten sich nicht durchsetzen. Doch scheint jetzt die aus Deutschland stammende, zweckmäßige und einfache Ausdrucksform, als „Basizitätszahl“ das an Hydroxylgruppen gebundene Chrom in Prozent des Gesamtchroms:  $\frac{\text{an OH gebundenes Cr}}{\text{Gesamt-Cr}} \times 100$  mitzuteilen<sup>252)</sup>, allgemein in Aufnahme zu kommen<sup>253)</sup>.

Die Vorgänge, welche sich selbst in den scheinbar einfach zusammengesetzten, so den üblichen, basischen Chromchlorid und -sulfat enthaltenden Chrombrühen abspielen, und die Faktoren, welche die Chromgerbung beeinflussen, sind mannigfacher und verwickelter Natur. So hat die Konzentration wesentlichen Einfluß<sup>254)</sup>. Mit steigender Konzentration geht bei Chromsulfat- und -chloridbrühen die Chromaufnahme durch ein Maximum und fällt dann wieder ab<sup>255)</sup>. Außer dem Alkalizusatz sind in den Chrombrühen auch Neutralsalze wirksam, die sowohl die Haut<sup>256)</sup> wie die Brühen beeinflussen; letztere einerseits unter Veränderung des pH und andererseits unter Veränderung der Chromkomplexe selber<sup>257)</sup>. Eine wesentliche Rolle spielt der Zeitfaktor, da sich sowohl die Brühen<sup>258)</sup> wie das Leder<sup>259)</sup> bezügl. der [H<sup>-</sup>] wie der Zusammensetzung der Chromverbindungen mit der Zeit ändern, also einem nachweisbaren Alterungsprozeß unterliegen. Von ausschlaggebender Bedeutung ist die Art des angewandten Chromsalzes, sein Säurerest<sup>258)</sup>; aber auch die Temperatur, Art und Weise, wie man die Chromsalze aufgelöst und basisch gemacht hat<sup>259)</sup>, sind zu berücksichtigen.

### c) Theorie der Chromgerbung.

Die aufschlußreichen neuen Arbeiten, die sich mit diesen Verhältnissen befassen, stützen sich auf die klassischen Arbeiten von A. Werner<sup>260)</sup> und P. Pfeiffer<sup>261)</sup> über die Isomerie der komplexen Chromverbindungen<sup>262)</sup> und auf die Untersuchungen von N. Bjerrum<sup>263)</sup>. Die bei der Hydrolyse durch Alkalizusatz gebildeten basischen Salze sind Hydroxoverbindungen.

<sup>248a)</sup> Vgl. z. B. D. R. P. 450 980.

<sup>249)</sup> H. R. Procter, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 2, 259 [1918]; J. R. Blockley, ebenda 3, 11 [1919]; Collegium 1919, 201; vgl. auch E. Stiasny, ebenda 1920, 479.

<sup>250)</sup> K. Schorlemmer, ebenda 1920, 536; I. amb-Mezey, „Die Chromlederfabrikation“, Berlin 1925, S. 91.

<sup>251)</sup> Vgl. z. B. K. H. Gustavson, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 19, 574 [1924]; H. Gnam, „Die Gerbstoffe und Gerbmittel“, S. 263;

<sup>252)</sup> E. Stiasny, Collegium 1923, 95.

<sup>253)</sup> M. E. Baldwin, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 14, 433 [1919]; A. W. Thomas u. M. W. Kelly, Ind. engin. Chem. 13, 65 [1921].

<sup>254)</sup> K. H. Gustavson, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 21, 266 [1926]; E. Stiasny u. L. Szegö, Collegium 1926, 41.

<sup>255)</sup> J. A. Wilson u. E. J. Kern, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 12, 445 [1917]; J. A. Wilson u. E. A. Gallun, ebenda 15, 273 [1920]; A. W. Thomas u. S. B. Foster, Ind. engin. Chem. 14, 132 [1922]; K. H. Gustavson, Ind. engin. Chem. 19, 1015 [1927].

<sup>256)</sup> A. W. Thomas, M. E. Baldwin u. M. W. Kelly, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 15, 147 [1920]; A. W. Thomas u. M. W. Kelly, ebenda 15, 487 [1920].

<sup>257)</sup> K. H. Gustavson, ebenda 22, 60, 102 [1927].

<sup>258)</sup> E. Stiasny, Ztschr. angew. Chem. 37, 913 [1924].

<sup>259)</sup> E. Stiasny u. D. Balányi, Collegium 1927, 86; E. Stiasny u. O. Grimmel, ebenda 1927, 506.

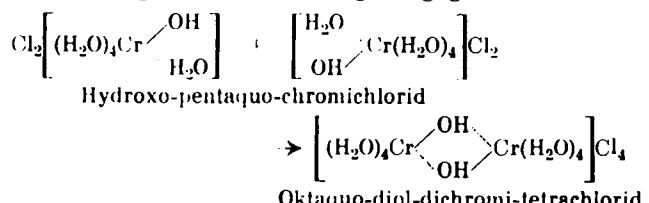
<sup>260)</sup> A. Werner-P. Pfeiffer, „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“, 5. Aufl., A. Werner u. Al. Gubser, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 1601 [1901]; R. F. Weinland, ebenda 41, 3236 [1908].

<sup>261)</sup> P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 29, 130 [1901].

<sup>262)</sup> E. Stiasny, Collegium 1923, 95, 113; K. H. Gustavson, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 18, 568 [1923].

<sup>263)</sup> N. Bjerrum, Ztschr. physikal. Chem. 59, 336, 581 [1907]; ebenda 73, 724 [1910]; 110, 658 [1924].

Beim Altern und rascher beim Erhitzen gehen diese in OIverbindungen über. Sie unterscheiden sich dadurch von einander, daß bei den Hydroxoverbindungen die Hydroxylgruppe lediglich mit einer Hauptvalenz an ein Chrom-Atom gebunden ist, während bei den OIverbindungen die Hydroxylgruppen außerdem noch mit einer Nebenvalenz an einem anderen Chrom-Atom haften. Dadurch sind sie viel stärker in dem Chromkomplex, der natürlich ein mehrkerniger sein muß, verankert, was sich in einer größeren Beständigkeit gegen Säure äußert.



Es wird vermutet, daß bei zunehmendem Alter oder Erhitzen der Chromchloridbrühen, wobei die Chromverbindungen immer resistenter gegen Salzsäure werden, sich unter Salzsäureabspaltung auch Sauerstoffbrücken zwischen den Chrom-Atomen ausbilden<sup>264)</sup>.

Das Wesentliche in dem Einfluß des „Verolungsgrades“ auf die Gerbwirkung liegt in der mit zunehmender Verolung wachsenden Größe des Chromkomplexes, wobei aus ursprünglich kristalloiden Hydroxoverbindungen semikolloide bis hochkolloide Chromlösungen entstehen, wie sie für Angerbung oder Ausgerbung optimal sind<sup>265)</sup>. Außer der Notwendigkeit einer gewissen kolloiden Teilchengröße wird von einem wirksamen Chromgerbstoff noch die Fähigkeit, Partialvalenzen für die Bindung des Kollagens verfügbar zu haben, verlangt<sup>266)</sup>. Der Wanderungsrichtung des gerbenden Chromkomplexes kommt dabei untergeordnete Bedeutung zu<sup>267)</sup>, und die Procter-Wilson sche Gerbtheorie des Ladungsausgleiches, welche bei positiv geladenem Protein (in den sauren Brühen) ausschließlich anodisch wandernde Chromkomplexe verlangt<sup>268)</sup>, ist bei der Chromgerbung sicher abzulehnen. Auch die Vorstellung, daß das Chromleder ein stöchiometrisch zusammengesetztes Chromkollagenat<sup>269)</sup> sei, in welchem die Carboxylgruppen des Proteins die Chrombindung übernehmen, ist nicht haltbar, denn es ist gewiß, daß nicht bloß die sauren, sondern auch basische Gruppen im Kollagen für die Bindung wesentlich sind<sup>270)</sup>. Es wurde hingegen die Vermutung ausgesprochen, daß der Mechanismus der Chromgerbung in der Bildung innerer Komplexsalze bestehe, wobei Hauptvalenzbindungen mit den sauren und Nebenvalenzbindungen mit den basischen Gruppen des Kollagens zustande kämen<sup>271)</sup>. Eine dualistische Auffassung der Natur der Chromgerbung hat viel für sich<sup>272)</sup>. Beachtenswert für die Theorie der Chromgerbung ist endlich die Feststellung, daß Gelatine- und Chromoxydsole — je nach ihrem Dispersitätsgrad — einander quantitativ in einem bestimmten, dem Äquivalent-Aggregatgewicht entsprechenden Verhältnis ausfallen<sup>273)</sup>.

<sup>264)</sup> E. Stiasny u. O. Grimm, Collegium 1927, 507.

<sup>265)</sup> E. Stiasny u. D. Balányi, ebenda 1927, 100.

<sup>266)</sup> E. Stiasny u. K. Lochmann, ebenda 1928, 207.

E. Stiasny, Ztschr. angew. Chem. 37, 913 [1924].

<sup>267)</sup> W. R. Atkin u. C. F. Thompson, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 15, 207 [1923].

<sup>268)</sup> I. A. Wilson, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 12, 108 [1917]. „Die moderne Chemie in der Lederindustrie“, S. 356 [1925].

<sup>269)</sup> O. Gerngross, Collegium 1921, 489; K. H. Gustavson u. P. J. Widen, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 21, 22 [1926]; A. W. Thomas u. M. W. Kelly, ebenda 1312; A. W. Thomas u. S. B. Foster, ebenda 489.

<sup>270)</sup> K. H. Gustavson, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 21, 22 [1926].

<sup>271)</sup> K. H. Gustavson, Ind. engin. Chem. 19, 81 243 [1927].

<sup>272)</sup> R. Wintgen und H. Löwenthal, Kolloid-Ztschr. 24, 292 [1924].

#### d) Entgerbung von Chromleder.

Ein wissenschaftlich, technisch und wirtschaftlich interessantes Problem ist die Reversion der Chromgerbung, die Entgerbung der Chromleder-Falzspäne, um sie der Verköchung zu Leim zuzuführen. Technisch ist dieses Problem bisher nur unvollkommen gelöst. Denn die im Handel befindlichen „Chromleder-Leime“ weisen Viscositäten und Fugenfestigkeiten auf, die sich kaum über die der Knochenleime erheben<sup>274)</sup>, obwohl beste Kernhaut nach der schonenden Entfernung des Chromes zur Verköchung gelangen müßte. Immerhin sind besonders neuerdings durchaus brauchbare Chromleime auf dem Markt und dementsprechend die Preise der Chromleder-Falzspäne gestiegen.

Nur theoretische Bedeutung besitzt die Entgerbung mit Seignettesalz. Es verwandelt das Chrom selbst in der Verbindung mit Kollagen in einen nicht mehr gerbenden Komplex, der sich glatt von der Faser löst<sup>275)</sup>. Die technischen Entchromungsverfahren lassen sich in folgende Gruppen teilen:

1. Entchromen durch Säure allein, wobei kalte, 40%ige Schwefelsäure<sup>276)</sup>, 5%ige Schwefelsäure bei 80—90°<sup>277)</sup>,  $\frac{1}{10}$  bei Siedetemperatur<sup>278)</sup>, Normalsäure in Kombination mit löslichen Erdalkalisalzen<sup>279)</sup>, saure Salze wie Natriumbisulfat bei 45°<sup>280)</sup> verwendet werden. Letzteres Verfahren dürfte am ehesten praktische Bedeutung haben.

2. Entchromung mit Alkali allein. Hier wird mit Alkali oder Erdalkalihydroxyd bei 45° vorbehandelt, gewaschen und verkocht oder besser direkt mit gewissen schwach alkalischen Verbindungen in einem Arbeitsgang entchromt und verkocht, ein Verfahren, das nur etwa 50% Leimausbeute, auf Hautsubstanz der Falzspäne berechnet, liefert, aber technische Bedeutung besitzt<sup>281)</sup>. Das gleiche gilt besonders von einer Variante dieses Verfahrens, bei welchem gebrannter Magnesit mit den Chromfalzspänen verkocht wird<sup>282)</sup>.

3. Entchromungsverfahren, bei denen die Falzspäne zuerst mit Alkali im Sinne einer Lockereitung der Chromverbindung vorbereitet, mit Säuren entchromt und dann verkocht werden<sup>283)</sup>. Um die Hautsubstanz gegen die zerstörenden Einflüsse der starken Reagenzien zu schützen, ist hier auch eine Formaldehyd-Vorbehandlung des Chromleders vorgeschlagen worden<sup>284)</sup>, und es wird auch erwähnt, daß solche Späne leichter an Säuren ihr Chrom abgeben<sup>285)</sup>.

4. Endlich sind oxydative Verfahren, die das Chrom in nichtgerbende Chromate verwandeln, mit Bariumsuperoxyd<sup>286)</sup> und Ozon<sup>287)</sup> vorgeschlagen worden.

#### VII. Trocknung und Zurichtung.

Wichtige Änderungen hat in letzter Zeit der Trocknungsprozeß erfahren. Während früher viel Wärme und Zeit verschwendet worden ist, durch weites Auseinanderhängen der Häute in großen Räumen, nicht richtigen Abzug der feuchten Luft, übermäßig lange Dauer der Trocknung, gibt es jetzt moderne Anlagen, in welchen die Häute bzw. Felle in engen Trocken-

<sup>274)</sup> Bericht des Leimprüfungsausschusses, „Zwanglose Mitteilungen des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik“, 1927, No. 10, S. 122; H. Städlinger, „Die Leimfibel“, S. 32, Berlin 1928.

<sup>275)</sup> H. R. Procter u. J. A. Wilson, Journ. Soc. chem. Ind. 35, 158 [1916]; Collegium 1917, 47; N. J. Berestovoj u. I. Masner, ebenda 1928, 91.

<sup>276)</sup> D. R. P. 155 444. <sup>277)</sup> D. R. P. 310 309. <sup>278)</sup> D. R. P. 426 247.

<sup>279)</sup> D. R. P. 242 246. <sup>280)</sup> D. R. P. 257 288, 287 288.

<sup>281)</sup> D. R. P. 202 510, 202 511; Amer. Pat. 882 481.

<sup>282)</sup> Brit. Pat. 226 722; Österr. Pat. 108 402; Amer. Pat. 1 612 746.

<sup>283)</sup> D. R. P. 158 732, 253 242, 237 752, 235 592, 409 959, 425 131.

<sup>284)</sup> D. R. P. 305 598.

<sup>285)</sup> V. A. G. D. A. Bericht, Collegium 1928, 414.

<sup>286)</sup> D. R. P. 425 181; Brit. Pat. 5676; vgl. auch A. Treusch u.

R. Würtenberger, Collegium 1928, 415.

<sup>287)</sup> D. R. P. 383 567.

schläuchen hängen oder durch sie mechanisch hindurchbewegt werden. Durch genau regulierte Zufuhr der Warmluft und Abzug der feuchten Luft wird gleichzeitig große Gleichmäßigkeit der Trocknung erzielt<sup>288).</sup>

Im wachsenden Maße führen sich für die Verschönerung und für die Verbesserung der Oberfläche des Leders Deck- und Egalisiersfarben ein<sup>289).</sup> Man unterscheidet: 1. Farben mit vorwiegend Eiweißstoffen (Casein, Albumin) als Bindemittel, die in wässriger Zerteilung aufgetragen werden. 2. Farben mit Celluloseestern — vorwiegend Nitrocelluloselacke — in organischen Medien. Es dürfte wohl nun mehr wenige Schuhleder geben, welche nicht mit einem leichten „Pigmentfinish“, welcher der Gruppe 1 angehört, versehen sind. Die Nitrocelluloselacke werden mehr für Feinleder und in der Portefeuille-Lederindustrie, vor allem aber zum

<sup>288)</sup> Vgl. z. B. Iamb-Mezey „Die Chromlederfabrikation“, Berlin 1925, S. 154; C. H. Eberle, Collegium 1926, 342.  
<sup>289)</sup> W. Vogel, Collegium 1926, 560.

Lackieren von Spaltleder verwendet. Durch Auftragen dieser Deckfarben in relativ dicker Schicht und Einpressen eines künstlichen Narbens erhält der Spalt das Aussehen verschiedenster Narbenleder (Krokodil, Seehund usw.) und wird auf Möbel- und Taschnerleder verarbeitet. Die „Pigment Finishes“ werden in großen Betrieben mit Appretiermaschinen<sup>290)</sup>, die Celluloselacke fast immer mit Spritzapparaten aufgetragen. Als wichtigste neue Zurichtemaschine ist in erster Linie die hydraulische Bügelpresse zu erwähnen, die einen sehr hohen Druck auf das Leder ermöglicht und sehr zur Verschönerung, Erzielung von Gleichmäßigkeit der Ware (Egalisieren von Hals-, Mastfalten), zur Erzeugung von schönem Glanz usw. beiträgt.

Herrn Dr.-Ing. Hans Roser, in Firma C. F. Roser, Feuerbach bei Stuttgart, bin ich für wertvolle Mitteilungen und Anregungen zu herzlichem Dank verpflichtet.

[A. 19.]

<sup>290)</sup> Iamb-Mezey, a. a. O., S. 183.

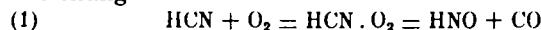
## Über die katalytische Ammoniakoxydation VIII<sup>1).</sup>

Einiges über die Kinetik schnellverlaufender katalytischer Prozesse und die Nitroxylhypothese.

Von Dr. LEONID ANDRUSOW, Mannheim.

(Eingeg. 3. Januar 1928.)

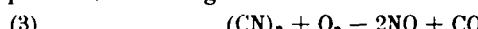
Die Isolierung der einzelnen Stufen schnell verlaufender Reaktionen ist schwierig und setzt darum systematische und möglichst ausgedehnte Untersuchungen in kinetischer Hinsicht voraus. Ferner muß die Aufstellung der Reaktionsfolge bei der katalytischen Oxydation des Ammoniaks und Reduktion des Stickoxyds stets unter Berücksichtigung der bei verwandten Prozessen (wie z. B. Oxydation von Cyanwasserstoff, Cyan u. a., Reduktion der Nitroverbindungen) festgestellten Tatsachen vorgenommen werden. So spricht für die Nitroxylhypothese, daß die katalytische Oxydation des Cyanwasserstoffs sich befriedigend durch die von mir vorgeschlagene Bildung des Nitroxyls nach der Gleichung



deuten läßt. Der analoge Verlauf dieses Prozesses mit dem der Ammoniakoxydation und das primäre Auftreten des Kohlenmonoxys, welches (mehr oder weniger quantitativ) weiter zu Kohlendioxyd verbrennt, werden dadurch veranschaulicht. Die Möglichkeit des Auftretens von Imidradikal nach der Gleichung



ist in meiner Abhandlung III erwähnt, jedoch halte ich den Reaktionsverlauf nach (1) für viel wahrscheinlicher, zumal bei der Oxydation des Cyan (welches, was von Interesse ist, kein H enthält, so daß kein NH entstehen kann) die Einwirkung von Sauerstoff ebenfalls unter primärer Bildung von Kohlenmonoxid nach



vor sich geht. Es sei noch erwähnt, daß die Einwirkung

<sup>1)</sup> In vorstehender Abhandlung VII sind meine früheren Arbeiten zitiert, welche sich mit der Theorie der katalytischen Ammoniakoxydation und Stickoxydrückung befassten. Da diese Arbeiten in der Literatur zerstreut und mit vielem experimentellen Material und Einzelheiten (über Ammoniakzersetzung, Diffusions-, Temperatur- und Strömungsverhältnisse usw.) belastet sind, so erschien es mir angebracht, eine kurze Zusammenfassung der Hauptergebnisse, soweit sie von allgemeinem Interesse sind, zu geben. Ein Teil dieser Zusammenfassung ist allerdings schon in vorstehender Abhandlung VII („Erwiderung“ usw.) enthalten. Vollständigkeitshalber muß erwähnt werden, daß die Kinetik der Ammoniakverbrennung erst an kompakten Katalysatoren (wie Platin, welches für die Untersuchungen besonders günstig erscheint) genügend studiert ist. Schon bei inhomogenen Kontaktien verläuft der Prozeß viel komplizierter (vgl. Abhandlung V) und in manchen Fällen besonders verwickelt, z. B. bei Anwesenheit alkalischer Oberflächen (siehe Abhandlung VI) oder gewisser Zuschlüsse (wie Wismut, Blei). Hier kann das Nitroxyl in andere Reaktionen eintreten, und dadurch wird die bei niedrigen Temperaturen (infolge der ungenügenden Geschwindigkeit der Nitroxylbildung nach I und des Nitroxyl-Verbrauchs nach II) wie auch bei hoher Ammoniakkonzentration (im Vergleich zu der des Sauerstoffs) auftretende Stickstoffbildung nach III wesentlich vermindert.

des zweiten Sauerstoffmoleküls hierbei schnell nach der des ersten erfolgen muß, sonst kann das Gebilde CN—NO in CO und N<sub>2</sub> zerfallen, was z. B. bei kleinem Sauerstoffgehalt im Gase zu erwarten ist. Die Anwesenheit des Katalysators ist nicht nur als Beschleuniger notwendig, er dient auch gleichzeitig zur Abfuhr eines Teiles der großen Reaktionswärme. Ohne Katalysatoren führt die Verbrennung von NH<sub>3</sub>, HCN, (CN)<sub>2</sub> praktisch ausschließlich zu molekularem Stickstoff.

Wegen der komplizierten Verhältnisse (welche durch das Arbeiten im strömenden Gas noch verwickelter werden) konnte die quantitative Erforschung der Ammoniakoxydation nur systematisch und schrittweise vor sich gehen. So stellte der eigenartige Gang der Stickoxydausbeutekurven in Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit und der Temperatur<sup>2)</sup> seiner Deutung erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Durch den thermischen Zerfall oder durch Einwirkung des Stickoxyds auf Ammoniak allein, welche, wie die Messungen ergaben, gegenüber den außerordentlich schnellen Oxydationsreaktionen viel träge verlaufen (vgl. Abhandlung I, Isothermen, Abb. 6), konnte die große Stickstoffbildung bei hohen Temperaturen und kleinen Gasströmungsgeschwindigkeiten nicht erklärt werden. Dann wurde festgestellt, daß die Stickstoffbildung nicht am Katalysator, sondern im freien Gasraum stattfindet, und erst die Versuche mit Platinkapillaren erwiesen, daß der steile<sup>3)</sup> Abfall der Stickoxydausbeutekurven größtenteils auf die Verbrennung des Ammoniaks zu Stickstoff in einer unmittelbar vor dem Kontakt auftretenden Explosionszone zurückzuführen ist. Diese kann von einer genügend großen Strömungsgeschwindigkeit an (je nach Beschaffenheit des Kontaktes und der Temperatur, z. B. 10–20 cm/Sek.) zum Verschwinden gebracht werden, und dann tritt sofort wieder eine große Stickoxydausbeute auf (genügende Länge der Kapillare bzw. Breite der Kata-

<sup>2)</sup> Siehe Abhandlung III, Abb. 1; vgl. auch Abhandlung II, Abb. 1, Abhandlung I, Abb. 5–7.

<sup>3)</sup> In Abb. 1, Abhandlung III bzw. II, sind die Kurven gleicher Gasströmungsgeschwindigkeit ( $v_0$ ) auf  $\text{O}_2$  bezogen; die eigentliche Strömungsgeschwindigkeit bei hoher Temperatur ist um ein Vielfaches höher, und somit müssen die auf letztere bezogene Kurven einen viel steileren Abfall zeigen. In Fällen, wo sich die Explosionszone mit der Temperatursteigerung erst allmählich auf sämtliche Maschen des Kontaktnetzes ausbreitet, fallen die Kurven weniger steil ab.