

Zeitschrift für angewandte Chemie

43. Jahrgang, S. 895—914

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 937

11. Oktober 1930, Nr. 41

ZUR 17. HAUPTVERSAMMLUNG DES INTERNATIONALEN VEREINS DER LEDER-INDUSTRIE-CHEMIKER UND INTERNATIONALEN LEDERSCHAU, BERLIN, VOM 15. BIS 21. SEPTEMBER 1930*) VON PROF. DR. O. GERNGROSS, BERLIN

Betrachten wir vom Standpunkt des Chemikers aus die Faserstoffe, welche die Natur den Menschen seit Urbeginn bis heute zur technischen Verarbeitung und vor allem zur Bekleidung liefert, so nimmt die tierische Haut eine Sonderstellung ein.

Die Fasern der Wolle und Seide, der Baumwolle, des Hanfes und Flachs sind bei ihrer industriellen Verwertung nach verhältnismäßig untergeordneten chemischen Vorbereitungen in das Gebiet der mechanischen Technologie ab. Sie werden in rein mechanischen Vorgängen versponnen und verwoben, ehe sie wieder in die Hand des Chemikers beim Färben, Drucken und Appretieren gelangen. Aber auch dann bedeutet der chemische Vorgang fast stets nur eine Veredlung des in seiner chemischen Wesenheit unveränderten Rohstoffes, dessen Festigkeit nach der Fertigstellung nur die Summierung der Festigkeiten der mechanisch verbundenen Einzelfasern bedeutet, und dessen chemische Eigenschaften verhältnismäßig wenig verändert sind.

Ganz anderes geschieht mit den Fasermassen der tierischen Hämme. Bei ihnen hat die Natur bereits die Arbeit der Spinnmaschine und des Webstuhles geleistet, Micelle, Fibrillen und Fasern zu einem dichten und schmiegsamen Gewebe ohne Anfang und Ende verwoben.

Aber dafür ist es die Aufgabe chemischer Umwandlungsprozesse, diesen Rohstoff, der mit dem Erlöschen des Lebens seines Trägers in kürzester Zeit der Fäulnis anheimfällt, zu einem Material, dem Leder, zu gestalten, dessen Unvergänglichkeit, Festigkeit, Schönheit und Wandlungsfähigkeit weitaus den natürlichen Faserrohstoff übertrifft.

So spielt die *Chemie* seit den in graue Vorzeit zurückreichenden Anfängen des Gerbereigewerbes die ausschlaggebende Rolle, aber es ist auffallend, wie spät der *Chemiker* seinen Platz in der Gerbereiwissenschaft und -technik errungen hat.

„Wenige gewerbliche Zweige unter denjenigen, die durch ihre Produkte als erste Lebensbedürfnisse hervorragende Bedeutung besitzen, sind so sehr außerhalb der wissenschaftlichen Kenntnisnahme geblieben, wie dies bei der Gerberei der Fall ist.“ Diese Worte des großen Braunschweiger Technologen Friedrich Knapp, der sich, ein bedeutender Vorläufer moderner Gerbereiforschung, schon vor fast 75 Jahren mit dem lange vernachlässigten Zweige chemischer Technologie eingehend beschäftigte, besaßen noch bis in das erste Jahrzehnt unseres Jahrhunderts volle Geltung.

Die Ursachen sind leicht aufzudecken. Einerseits hat die Lederbereitung, wie der Besucher der Internationalen Lederschau in der schönen Ausstellung „Das künstlerisch gestaltete Leder aller Völker und Zeiten“ mit Bewunderung feststellen mußte, durch ein als genial zu bezeichnendes reines Erfahrungswissen in Zeiten, in der eine chemische Wissen-

schaft im heutigen Sinne noch nicht bestand, wahrhaft Vollendetes zu leisten gewußt. Noch heute ist der praktische Gerber, gestützt auf solche Erfolge, nur zu leicht geneigt, den gelehrt Chemiker zu unterschätzen. Das ehemal „goldene“ Gewerbe hat erst unter dem bitteren Zwange des sich mehr und mehr verschärfenden Konkurrenzkampfes den Wert chemischer Arbeit erkennen gelernt.

Andererseits müssen wir auch bekennen, daß bei der Kompliziertheit der gerberischen Reaktionen der Chemiker oftmals vor sehr rätselvollen Aufgaben steht, und daß erst die Entwicklung der physikalischen und der Kolloidchemie und das Interesse, das sich neuestens den hochpolymeren und hochmolekularen Naturstoffen und ihren „micellaren“ Umsetzungen zuwendete, den Boden für die Entwicklung der modernen theoretischen Gerbereiforschung bereitet haben.

Es dürfte aber jetzt doch an der Zeit sein, im Abschnitt „Gerberei“ eines berühmten, in aller Hände befindlichen Lehrbuches der chemischen Technologie (17. Auflage, 1930) den Satz: „Noch heute beruht die Gerberei fast ganz auf empirischen Grundlagen, und die bestehenden Versuchs- und Lehranstalten für Gerberei haben für die wissenschaftliche Erforschung bisher wenig ausrichten können“, zu revidieren.

Die 17. Hauptversammlung des Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker, die unter dem Vorsitz ihres Präsidenten, Prof. Max Bergmann, des Leiters des Kaiser Wilhelm-Institutes für Lederforschung zu Dresden, im „Blauen Saal“ der Ausstellungshallen am Kaiserdamm in Berlin vom 15. bis 17. September 1930 tagte, entwickelte ein klares Bild von der Stellung und Bedeutung des Chemikers auf einem der wichtigsten und vielseitigsten Gebiete angewandter Chemie. Dieser internationale Kongreß mit seinen 35 Vorträgen und Referaten ließ auch die Wege erkennen, auf der die chemische Forschung seit einer Reihe von Jahren mit Erfolg bestrebt ist, über die reine Empirie hinauszuwachsen und die Brücke zwischen Theorie und Praxis zu schlagen.

An erster Stelle steht das Studium des eigentlichen Objektes der Gerbung, der *kollagenen Eiweißfaser*. Die Arbeiten erstrecken sich auf rein theoretische Experimentalstudien an Polypeptiden, die mit Klarheit den Beweis erbringen, daß das beträchtliche Säurebindungsvermögen der Proteine nicht an die Peptidbindungen, sondern nur an freie basische Gruppen geknüpft ist, von denen also eine sehr große Anzahl in den „Makromolekülen“ oder „Molekülaggregaten“ der Eiweißstoffe zur Verfügung stehen muß. Die Alkalibindung wird hingegen zum Teil durch die Peptidgruppen geleistet.

Näher an die praktischen Grundprobleme der Gerberei führen Untersuchungen heran, welche die Struktur der Gelatine- und der Kollagenmicelle betreffen

*) S. Bericht auf S. 909 dieses Heftes.

und zu gestatten scheinen, ein Bild von dem Feinbau der kollagenen Fasern zu entwerfen. Unmittelbar die praktischen Bedürfnisse der Lederindustrie betreffen endlich physikalisch-chemische Studien über die Quellungs- und Schrumpfungerscheinungen des Kollagens der Haut bei der Säurebindung, der „Verleimung“ der Faser und bei der Gerbung.

Alle diese Arbeiten beziehen sich auf das derzeit im Mittelpunkt des Interesses der organischen Chemie stehende Thema, das durch ein kürzlich erschienenes Buch von K. H. Meyer und H. Mark mit dem Titel „Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe“ charakterisiert sein möge.

Nicht minder zeitgemäß ist ein zweites Hauptthema, mit dem sich sechs Vorträge beschäftigen, und das man als „das Fermentproblem und die Anwendung der Fermente in der Gerberei“ bezeichnen könnte. Es ist bekannt, daß der schon im Altertum verwandte „Beizprozeß“ bei der Lederherstellung ein enzymatischer Vorgang ist. Er verleiht vor allem den Bekleidungsledern ihre Schmiegksamkeit, Weichheit, Glätte und Feinheit, die es ihnen ermöglicht, in den Wettbewerb mit fast allen modernen Textilstoffen zu treten. Auch auf diesem Gebiete durchmischt die Vortragsfolge den Bereich rein theoretischer Forschung bis zur praktischen Anwendung.

Der noch rätselhafte Mechanismus der tiefgehenden Veränderungen und Spaltungen am Eiweißmolekül unter gelindesten Bedingungen durch die Fermente wird mittels Modellversuchen an Polypeptiden durch Substitutionen und Strukturverschiebungen, welche den Molekülbau im Sinne einer Labilisierung tiefgehend erschüttern, nachgeahmt und zu ergründen gesucht. Die Einwirkung proteolytischer Fermente auf das Kollagen als Grundlage des noch sehr der Aufklärung bedürftigen „Beizeffektes“ wird studiert, und endlich der Bericht der internationalen Beizkommission erstattet, die sich mit der praktischen analytischen Feststellung des Beizwertes der im Handel befindlichen Enzympräparate zu befassen hat.

Die große und wachsende Bedeutung der zweckmäßigsten Fettung des Leders spiegelt sich in einer anderen Vortragsreihe wider, die sich mit den Gesetzmäßigkeiten bei der Sulfurierung von Ölen, mit optischen Untersuchungen an Emulsionen, Emulgatoren und gefetteten Ledern beschäftigt. Alle Leder werden gefettet, wobei meistens kompliziert zusammengesetzte Emulsionen verwendet werden. Sie wirken in verschiedenster Weise, zum Zwecke einer Art Gerbung, Konservierung, Wasserdichtmachung, vor allem aber mit dem Ziele, Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften des Leders durch Erleichterung der gegenseitigen Verschiebung der gegerbten Kollagen-Fibrillen und Fasern aneinander zu erzeugen.

Besonderes Interesse verlangt das alte und noch nicht befriedigend gelöste Problem der Beschleunigung der Gerbung. Es ist in unserer auf eine rasche Umsetzung des Kapitals angewiesenen Zeit schwer erträglich, daß die Gerbung gewisser Ledersorten noch heute ein halbes bis ein ganzes Jahr in Anspruch nimmt. Beachtenswert ist hier ein Vortrag, der Beiträge zur Kenntnis der Schnellgerbung liefert. Mit Hilfe eines sinnvoll erdachten Apparates wird der die Gerbung beschleunigende Einfluß von Sulfosäuren, die nach dem Typus der „synthetischen Gerbstoffe“ aufgebaut sind, an der Haut studiert. Er ermöglicht es, durch Messung der Durchströmungsgeschwindigkeit von Lösungen durch die Haut, die Verkürzung der Eindringungszeit

von Lösungen als eine Folge der Einwirkung solcher Sulfosäuren auf das Hautfasergerewebe festzustellen.

Mitten in die Praxis hinein führt ein Bericht über betriebsmäßig in Malmö in Schweden gewonnene Erfahrungen mit einem im Vakuum arbeitenden Schnellgerbverfahren; er entfesselte eine lebhafte Diskussion über das noch umstrittene Thema.

Große Bedeutung besitzen die vorgetragenen Arbeiten über Rohhautschäden, denn alljährlich werden Hunderte von Millionenwerten infolge unsachgemäßer Behandlung und Konservierung des kostbaren Rohmaterials vernichtet.

Die Internationalität der Gerberei, vor allem des Gerbstoffhandels, kommt endlich in den Berichten der Gerbstoffanalysen-Kommissionen zum Ausdruck. Sie zeigen deutlich die zwingende Notwendigkeit internationaler Zusammenarbeit, die Ausarbeitung konventioneller Methoden, die in der ganzen Welt Gültigkeit haben. Bei der analytisch so schwierigen Erfassung des Begriffes „Gerbende Substanz“ in den verschiedenen Gerbmitteln und Extrakten kommt es, wie man jetzt endgültig erkannt hat, nicht so sehr auf wissenschaftlich begründete analytische Operationen als auf zweckentsprechende Gleichmäßigkeit der Durchführung an, damit man an allen Stellen der Welt vergleichbare Resultate erzielen kann. Die offizielle Aufmerksamkeit wird sich von nun an der exakten Ausbildung der sogenannten „Filtermethode“ für den internationalen Gebrauch zuwenden.

Gab dieser Kongreß einen Querschnitt durch die Probleme und die stille Aufbauarbeit der gerbereichemischen Forschung, so zeigte die glücklich mit ihr verbundene „Internationale Lederschau“ das Gesicht der heutigen Lederwirtschaft, die Probe auf das Exempel, was die moderne Lederindustrie unter Ausnutzung chemischer Leistung im harten Kampf der Wirtschaft erreicht hat.

Auf den 45 000 m² Fläche der fünf Ausstellungshallen, unter den deutschen Reichsfarben und den Fahnen von 16 außerdeutschen ausstellenden Nationen und Ländern entfaltete sich das Bild eines der volkswirtschaftlich bedeutendsten Industriezweige, in dem Deutschland eine führende Rolle zukommt.

Der Wert der Gesamtproduktion der Lederwirtschaft, der Ledererzeugung und -verarbeitung, in Deutschland beträgt nicht weniger als 2,3 Milliarden Reichsmark im Jahre, von denen 19% ins Ausland gehen, und sie beschäftigt 560 000 Arbeiter. Am „Weltexport“ an Leder ist Deutschland mit nicht weniger als 27% beteiligt. Dabei setzen sich über 70% der deutschen Ware aus den Rohstoffen fernster Länder zusammen.

Auch in der Internationalen Lederschau traten Gerbereiforschung und -unterricht, wie sie in Deutschland betrieben werden, vor die Öffentlichkeit. Das Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden präsentierte zusammen mit der Deutschen Versuchsanstalt für Leder-Industrie in Freiberg in Sachsen eine umfangreiche Ausstellung der von ihnen verwendeten und zum Teil selbst ausgebildeten Apparate. Vor allem zeigten sie ein reiches Bildmaterial an Mikrophotographien aus einem ihrer wichtigsten, der Konservierung der Rohhaut gewidmeten Arbeitsgebiete nebst einer erschöpfenden Sammlung von Rohhautschäden und deren Auswirkung auf das Leder. Die Deutsche Gerberschule in Freiberg in Sachsen, in der Generationen in- und ausländischer Gerber ihre Ausbildung erhalten haben, war mit einer originellen Apparatur zur serienweisen Aus-

Führung von Gerb- und Färbeversuchen zur Stelle, die es ermöglicht, ohne den Gang der in Rotation befindlichen Serien kleiner Gerb- und Färbetrommeln zu unterbrechen, ein einzelnes Gefäß zu entnehmen, neu zu beschicken und wieder in den Gang des Versuches einzuschalten. Reichhaltige Musterkarten von Farbledern, die auf Grund der Ostwaldschen Farbenlehre von Schülern der Anstalt gefertigt sind, gaben der Bestrebung Ausdruck, die Ostwaldsche Lehre praktisch in die Lederfärberei einzuführen.

Betrachtete man diese Heerschau aller Arten von Leder, so mußte man feststellen, daß es kaum einen Textilstoff gibt, dem das moderne Leder nicht an die Seite treten könnte, in manchen Fällen unter erstaunlicher Verleugnung des ihm eigentümlichen Charakters. Auffallend war die von der Mode diktierte Reichhaltigkeit an gegerbten Reptilien-, Schlangen-, Fisch-, Chamäleon- und Ochsenfroschhäuten. Zu ihnen gesellte sich die schön gezeichnete und profilierte Straußenhaut. Die Gerbung und Zurichtung dieser früher kaum bekannten Materialien hat das Gewerbe vor neue, aber, wie man sieht, rasch gelöste Aufgaben gestellt.

Ein altes, praktisches, bisher nicht befriedigend gelöstes Problem der Gerberei ist hingegen die Gerbung mit Eisen salzen. Hatte doch schon Friedrich Kapp die gerbende Wirkung der Chrom- und Eisen-salze voll gewürdigt. Der technische und wirtschaftliche Erfolg blieb ihm nur deshalb versagt, weil er die in Deutschland seltenen und kostspieligen Chromverbindungen nicht genügend berücksichtigte und dem verlockenden Gedanken unterlag, das Eisen, welches in Deutschland in Massen vorkommt, für die Lederbereitung auszunutzen. Auf der Internationalen Lederschau sah man zwei verschiedenartige, gut aussehende Eisenleder, von denen das eine in einer Kombination mit Eisen- und Kieselsäuregerbung ausgegerbt ist (Röhm und Haas, A.-G., Darmstadt), das andere durch Tränken der Haut mit Ferrosulfat und Einleiten von Stickoxyd in die Brühe hergestellt wird (J. H. Stürmer, G. m. b. H.,

Prühlitz). Beiden Produkten werden geringe Gestaltungskosten und rascher Fabrikationsgang nachgerühmt. Es wäre nur zu wünschen, daß im Interesse unserer Volkswirtschaft sich diese Neuerung einen Markt erobern würde.

Eine Anzahl von Firmen zeigte schwere Chromlederlaufsohlen. Das Problem der dauerhaften, in der Nässe nicht gleitenden Chromledersohle dürfte als praktisch gelöst gelten.

Der Siegeszug der „Kollodium deckfarben“ und der wasserlöslichen Casein- und Albumin-leiderfarben und Finishe in der Lederindustrie äußerte sich nicht nur auf den in herrlichsten Farben prangenden Ledern, sondern auch in der Ausstellung und Anpreisung solcher Präparate durch eine immer größer werdende Anzahl von Spezialfirmen. Als Neuerung auf dem Gebiete der Fette emulsionen ist das leicht zu beschaffende Lecithin der Sojabohne als Emulgator zu nennen, dessen Anwendung in Fettungs-mitteln auftaucht und sicher des Studiums wert ist. Auch die seit längerer Zeit studierte enzymatische Ascherung und Enthaarung scheint sich, wie die ausgestellten Präparate und Statistiken beweisen, in der Chevreaugerberei durchgesetzt zu haben.

Endlich waren die verschiedensten Lederklebstoffe zu sehen. Die ehemals ausschließlich typischen Lederklebstoffe „Eiweißkleber“, „Kautschukzemente“ sind weitauß überflügelt durch Klebstoffe auf Cellulose-esterbasis, die in der lederverarbeitenden Industrie in allergrößtem Maßstabe verwendet werden und in der Schuhindustrie wahrhaft umgestaltet gewirkt haben.

Es war eine kühne Tat unserer schwer mit politischen Lasten beladenen Industrie, in einer Zeit weltwirtschaftlichen Tiefstandes zum friedlichen Wettbewerb dieser ersten „Lederolympiade“ eingeladen zu haben. Der große, unbestreitbare Erfolg rechtfertigte reichlich Mühe und Aufwand; er durfte dem Ausland und vor allem uns selbst zeigen, wieviel ungebrochenes Wollen und Können unser Volk in Not aufrecht hält in der Hoffnung auf eine bessere Zukunft. [A. 138.]

Reindarstellung natürlich vorkommender höherer Fettsäuren und ihre Eigenschaften.

Von D. HOLDE und W. BLEYBERG,

Laboratorium für Öl- und Fettchemie der Technischen Hochschule Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M. am 12. Juni 1930.

(Eingeg. 26. Juni 1930.)

1. Allgemeiner Teil.

(Vorgetragen von D. Holde.)

Vor etwa 7 Jahren beabsichtigten wir, im Anschluß an die von Holde vor etwa 15 Jahren aufgenommenen Arbeiten über die Herstellung von Fettsäureanhydriden die noch nicht bekannten Anhydride der Arachin- und Lignocerinsäure zu synthetisieren. Bei den Vorarbeiten zur Gewinnung dieser Säuren aus Erdnußöl stießen wir aber auf solche Widersprüche der Literatur über die Eigenschaften dieser Säuren und dementsprechende Schwierigkeiten in deren Reindarstellung, daß wir zunächst die Säuren selbst, insbesondere auch im Vergleich zu synthetischen, reinen Säuren, genauer zu studieren genötigt waren. Die Arbeiten wurden in Gemeinschaft mit N. N. Godbole, I. und F. Rabinowitsch aufgenommen und in ihrem weiteren Verlauf auch mit den Herren H. Vohrer, L. Grubits und M. Mattison auf die gesättigten Säuren des Bienenwachses, Chinesischen Insektenwachses und Montanwachses ausgedehnt.

Es gelang in etwa siebenjähriger Arbeit, über deren Ergebnisse zum Teil bereits in mehreren Zeitschriften¹⁾ berichtet wurde, die bisherigen Widersprüche in der Literatur über die natürlich vorkommenden, als Arachinsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Montansäure bezeichneten Säuren aufzuklären und die richtige Formelgröße der reinen Säuren, ihre Schmelzpunkte und ihre Einfügung in die Reihe der normalen Fettsäuren durch sehr mühselige Reinigung der Präparate, meistens auch durch schließliche Mischschmelzpunkte mit den normalen synthetischen Säuren festzulegen.

So mußten wir die ursprüngliche Aufgabe, die Anhydride hochmolekularer gesättigter Fettsäuren oberhalb C₁₈ herzustellen, vorläufig bis zu dem Zeitpunkt zurück-

¹⁾ Holde und Godbole, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 36 [1926], und Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 46, 129, 145, 163, 179 [1926]; Holde, Bleyberg und I. Rabinowitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 177 [1929], und Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 245 [1929]; Holde, Bleyberg und Vohrer, Brennstoff-Chem. 10, 101, 124 [1929]; 11, 128, 146 [1930].