

## Reaktionen zwischen Gerbstoffen und dem Gerüsteiweißkörper der Tierhaut\*)

Von Prof. Dr. A. KÜNTZEL

Institut für Gerbereichemie der T. H. Darmstadt

Eingelegt. 9. Juli 1936.

Die Gerüstsubstanz der tierischen Haut, bestehend aus dem sog. weißen Bindegewebe der Wirbeltiere, ist ebenso wie die Muskelfaser eine Struktur des Körperinneren. Demgegenüber sind die bekannten Textilfasern tierischer Herkunft, die Wollfasern des Haarkleides sowie die Spinnfäden der Seidenraupen, Spinnen und vieler anderer Insekten Strukturen des Körperäußersten. Die Strukturen des Körperinneren bestehen aus lebender Materie, und ihre Lebensfähigkeit ist an die vollständige Durchtränkung mit Körperflüssigkeit gebunden. Die äußeren Anhangsgebilde des Körpers, die Haare oder die körperfremden Ausscheidungen der spinnenden Insekten sind dagegen nicht mehr lebendiger Stoff und auch von vornherein an ein nicht wäßriges Milieu, also an Luft angepaßt.

Nunmit man ein körperinneres Gewebe aus dem wäßrigen Lebensmilieu heraus, so unterliegt es ähnlichen Schädigungen, als wenn man Meeresalgen oder gallertige Quallen aus ihrer Umwelt, in der sie allein lebensfähig und formbeständig sind, entfernt und dem Einfluß der Atmosphäre aussetzt. Derartige Organismen sind gegen die Trocknungswirkung der Luft ungeschützt, was sich in auffälliger Weise darin äußert, daß sie beim Trocknen unter starkem Zusammenschrumpfen ihre Form verlieren.

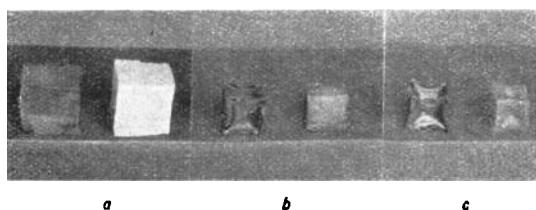


Abb. 1.

Deformierung eines Gelatinewürfels und eines Gelatine-Kieselgel-Würfels (rechts) beim Trocknen an der Luft.  
a = frisch hergestellte Leder; b = nach 48 h Trocknungszeit; c = nach 72 h Trocknungszeit.

Das Mischgel zeigt eine erheblich geringere Deformierung

Dieser Deformierungsvorgang läßt sich z. B. beim Trocknen von Gelatinegelenken studieren, wobei die Form des Gels für die Art der Verformung maßgebend ist (Abb. 1).

Bei gewachsenen Strukturen, z. B. bei den ebenfalls aus weißem Bindegewebe bestehenden Sehnen, ist dieser Verformungsvorgang beim Trocknen auch noch von dem Faserverlauf, also von den natürlichen Wachstumsbedingungen, abhängig (Abb. 2).

Will man bewirken, daß diese wasserreichen Strukturen ihre Form beim Trocknen behalten bzw. weniger stark ändern, so muß man sie innerlich stützen, indem man ein tragfähiges Gerüst in das Gel hineinbaut. Wenn man z. B. das Gelatinegel vor dem Erstarren mit Kieselsäure in der Weise mischt, daß zugleich mit

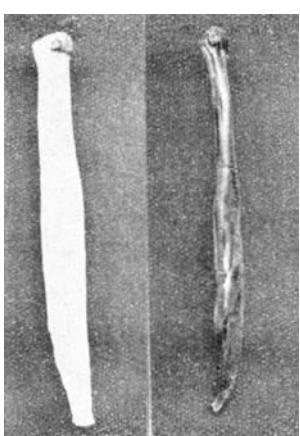


Abb. 2. Deformierung einer Achillessehne (Kalb) beim Aufrocknen an der Luft. Links frisch, rechts getrocknet.

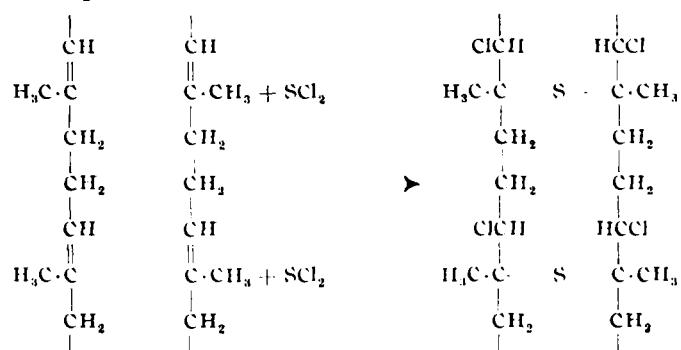
der Erstarrung des organischen Anteils auch die anorganische Komponente dieses Gemisches sich zu einem Gel verfestigt, nämlich zu dem formbeständigeren Kieselgel, dann wird auch die Verformung des Gelatinegels wesentlich abgeschwächt (Abb. 1).

Auch in der Natur wird dieses Prinzip der Verfestigung häufig angetroffen. Die Meeresschwämme z. B. enthalten Kalk- oder Kieseladern zur Verstärkung ihres gallertigen Körpermaterials, und die Formbeständigkeit der Knochen beim Austrocknen ist auf den hohen Gehalt an anorganischen Feststoffen (Calciumcarbonat bzw. Calciumphosphat) zurückzuführen.

Bei der Gerbung handelt es sich ebenfalls um das Prinzip der Formherhaltung eines von Natur zu weichen und form-unbeständigen Gewebes durch eine Versteifung und Erhöhung der Festigkeit. Die an sich sehr labile und an der Luft unter starker Verformung zu einem unbrauchbaren, harten, hornigen Material austrocknende Rohhaut wird dann zu Leder, wenn es gelingt, die Einzelfaser durch Einlagerung anorganischer oder organischer Verbindungen zu verfestigen, derart, daß die natürliche Gewebeanordnung der getrennten Fasern beim Überführen von dem nassen in den trocknen Zustand nicht unter Zusammenkleben und, dadurch bedingt, unter Deformierung verlorengeht.

Diese Definition der Gerbung scheint das ganze Problem in ein Gebiet zu verweisen, das außerhalb der üblichen chemischen Betrachtungsweise liegt und das als physikalische Strukturlehre höchstens noch in einer losen Beziehung zu kolloidchemischen Fragestellungen liegt. Trotzdem ist die Gerbung in gleicher Ausmaße eine Angelegenheit der Chemie; denn diese Strukturverfestigung, um die es sich bei der Gerbung handelt, ist eine Folge von echten chemischen Reaktionen der Gerbstoffe mit der Hautsubstanz. Es handelt sich hierbei allerdings um nur sehr energiearme, in der Kälte und sehr langsam verlaufende Reaktionen, und nur deswegen wirken sich die Gerbreaktionen auf das physikalische Strukturverhalten der Hautsubstanz aus, weil die eigentlichen Gerbreaktionen in dem dichten Filzwerk von Eiweißmolekülen, das die Haut darstellt, an sehr vielen Stellen stattfinden, also in starker örtlicher Häufung vor sich gehen.

Die Verhältnisse liegen mithin bei der Gerbung ganz ähnlich wie beim Vulkanisieren von Kautschuk, wobei ebenfalls durch Summierung sehr vieler Einzelreaktionen eine Verfestigung des Stoffes erreicht wird, die im extremsten Falle zu einer völligen Verhärtung, also zum Hartgummi führt. Die Vulkanisierung beruht bekanntlich auf einem Einbau von Schwefelbrücken in das Gitter, welches die Isoprenketten des Kautschuks miteinander bilden.



Dieses Vernetzungsschema läßt weiterhin an die Polymerisationsreaktionen denken, wie sie bei der Her-

\*) Zusammenfassender Vortrag anlässlich des Reichstreffens der Deutschen Chemiker in München am 9. Juli 1936.

stellung von Kunsthären in weitem Maße Anwendung finden. In der Tat liegt es noch näher, als Modellreaktion für die Gerbung die Bildung von Aminoplasten, also die Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd zum Vergleich heranzuziehen. In strengster Analogie mit dieser Kondensationsreaktion steht nämlich die **Gerbung mit Formaldehyd**, die wir als Vernetzung der Hautfasermoleküle durch Einbau von Methylenbrücken definieren können, wodurch eine Versteifung des Molekülgitters und damit die gewünschte Verfestigung der Faser selbst erreicht wird. Die Formaldehydgerbung unterscheidet sich von der Formaldehyd-Harnstoff-Kondensation darin, daß die miteinander zu verknüpfenden organischen Verbindungen im Falle der Gerbung bereits weitgehend in einem Zustande gitterartiger Verknüpfung vorliegen, wie das Röntgendiagramm der Kollagenfaser erkennen läßt (Abb. 3).

Dieses Gitter braucht nur noch ein wenig versteift zu werden, damit aus der Hautfaser eine Lederfaser wird; die Kondensation darf also keineswegs so weit getrieben werden wie bei der Kunstmassenfabrikation (was an sich auch bei der Haut möglich wäre): es würde dann eine homogene Masse entstehen, welche die Besonderheit des Leders, den Geflechtcharakter, die Geschmeidigkeit und Porosität nicht mehr erkennen lassen würde. Abgesehen von diesem sehr wesentlichen Unterschied im Ausmaß der Kondensation sind aber die rein chemischen Vorgänge in beiden Fällen zweifelsohne nahe miteinander verwandt.

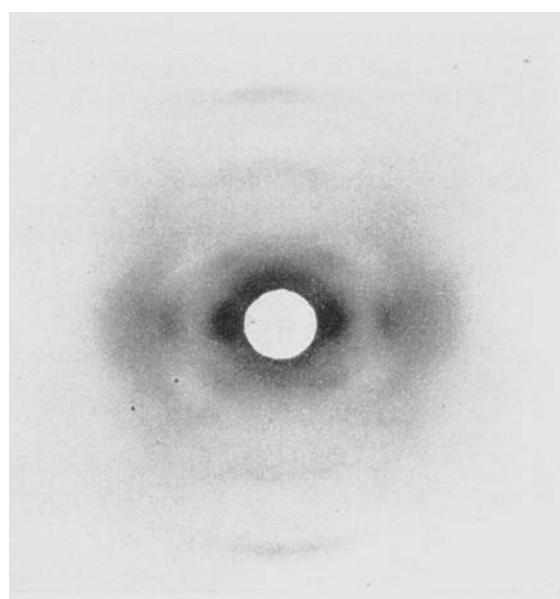
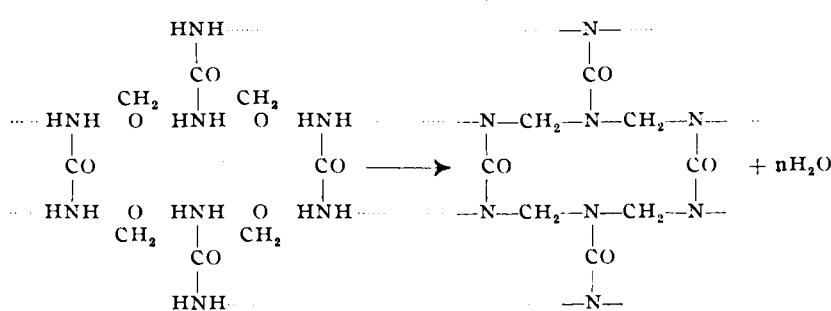


Abb. 3. Faserdiagramm der kollagenen Faser  
(naß gespannt und dann getrocknet).

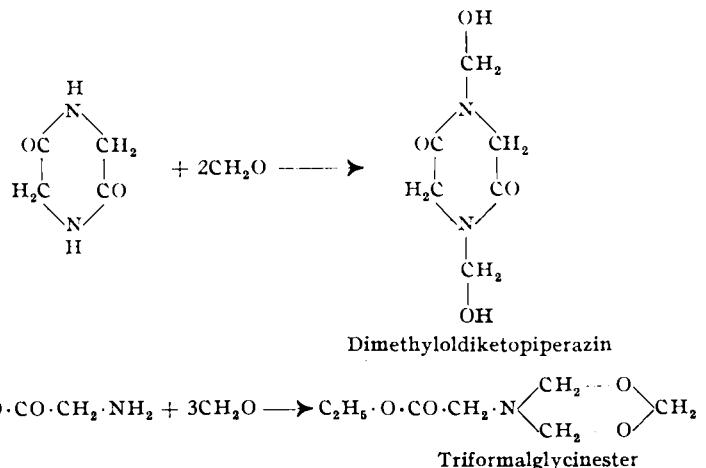
Der Verlauf der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation ist im Prinzip der folgende<sup>1)</sup>:



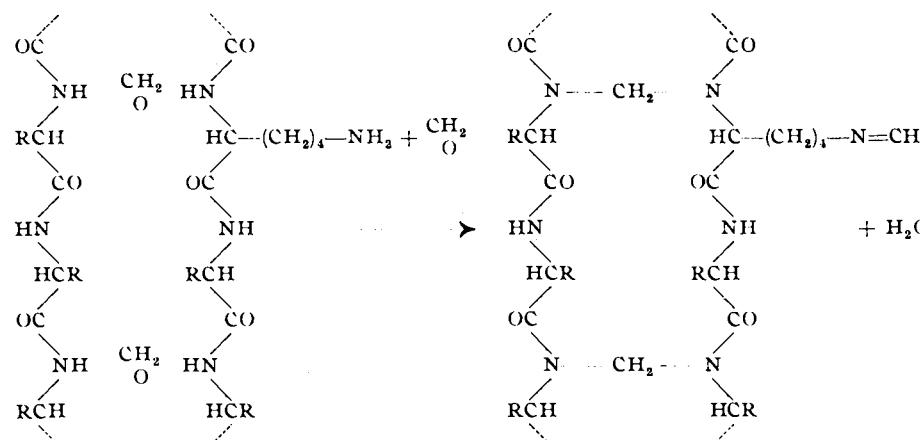
Was die Wirkung des Formaldehyds auf das Hauteiweiß betrifft, so ist eine exakte, konstitutionschemische

<sup>1)</sup> C. Ellis: The Chemistry of synthetic Resins. New York 1935, Bd. I, S. 585.

Aufklärung der Reaktionsprodukte noch viel schwieriger als bei den Harnstoff-Formaldehyd-Hären. Wir können jedoch weitgehend Analogieschlüsse aus Modellversuchen mit Peptiden und Aminosäuren ziehen, die erkennen lassen, daß sowohl die Aminogruppe<sup>2)</sup> als auch die Iminogruppe<sup>3)</sup> im Eiweißmolekül mit Formaldehyd reagiert.



Die folgende Formulierung der Formaldehydgerbung, die natürlich nur das Prinzip dieser Reaktion charakterisieren soll, erscheint demnach ohne weiteres überzeugend.



Aber auch die endständigen Aminogruppen der Diaminoäuren im Kollagen reagieren mit Formaldehyd, und zwar unter Verlust ihrer basischen Eigenschaften, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß das Säurebindungsvermögen der Hautsubstanz durch eine Formaldehydbehandlung herabgesetzt wird oder — anders ausgedrückt — daß der isoelektrische Punkt des Kollagens nach dem sauren Gebiet hin verschoben wird. Hierauf beruht ja die bekannte „Formoltitration“ der Eiweißkörper und Aminosäuren. Für den Gerbefekt ist diese Inaktivierung der basischen Gruppe weniger wichtig als die Vernähung der Eiweißketten durch Hauptvalenz-Querverbindungen.

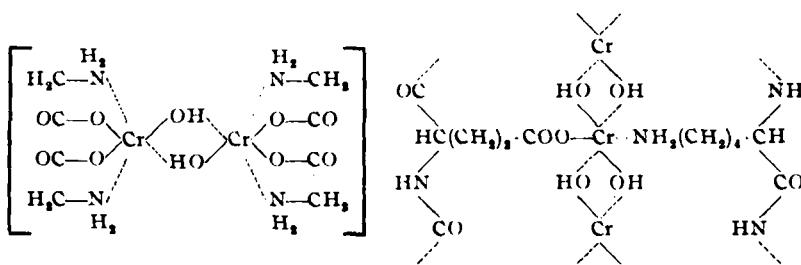
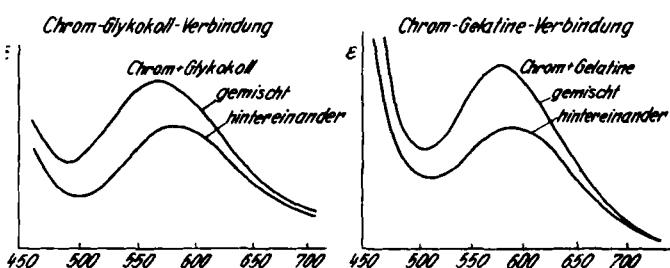
Die Formaldehydgerbung ist ein verhältnismäßig unwichtiges Gerbverfahren. Es unterscheidet sich chemisch, aber auch technisch von den übrigen Gerbmethoden: chemisch darin, daß die anderen Gerbstoffe eine mehr salzartige Verbindung mit bestimmten Gruppen der Hautsubstanz eingehen; technisch darin, daß das Formaldehyd-Leder eine Widerstandsfähigkeit gegen Erhitzen besitzt, die mit den anderen Gerbmitteln nicht erreicht wird, offenbar

<sup>2)</sup> E. Cherbuliez u. E. Feer, Helv. chim. Acta 5, 678 [1922].

<sup>3)</sup> M. Bergmann, M. Jacobsohn u. A. Schotte, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 181, 18 [1923].

deswegen, weil die salzartige Bindung dieser anderen Gerbmittel mehr oder weniger leicht hydrolysierbar ist. Die Formaldehydgerbung besitzt andererseits den technischen Nachteil, daß der Gerbstoff gewichtsmäßig so gut wie überhaupt nicht im Leder zu spüren ist und auch zur Erhöhung des Ledervolumens fast nichts beiträgt, was nur im Falle der Pelzgerbung ein Vorteil für das normale Leder hingegen ein Nachteil ist. Denn man möchte das Leder gern „voller“ bzw. schwerer haben, als die Haut von Natur aus ist, wenn man sie sich um den natürlichen Wasser gehalt vermindert denkt.

Von den Gerbungsarten, deren chemischer Reaktionsablauf sich auf die allgemeine Formel einer Salzbildung festlegen läßt, ist die **Mineralgerbung** — insbes. die **Chromgerbung** — chemisch am besten aufgeklärt. Hieran ist der besonders glückliche Umstand schuld, daß die Salze des dreiwertigen Chroms durch ihre Farbe bis zu einem gewissen Grade verraten, welche chemischen Veränderungen mit ihnen vorgegangen sind. Die Lichtabsorptionskurve der Komplexverbindungen basischer Chromsalze mit Glykokoll, Verbindungen, die wir nach der Ausdrucksweise von H. Ley als „innere Komplexsalze“ bezeichnen, zeigt nun eine weitgehende Übereinstimmung mit derjenigen Lichtabsorptionskurve, die wir beim Durchmessen eines Gemisches von Gelatine und basischen Chromsalzen erhalten<sup>4)</sup>.

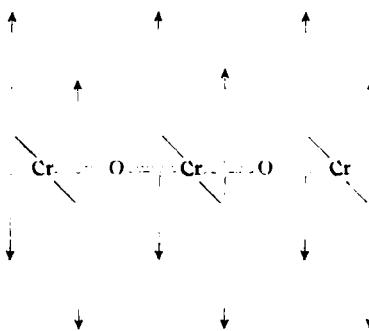


Dementsprechend ist auch die Chrom-Gelatine-Verbindung und weiterhin die Chrom-Hautsubstanz-Verbindung als ein inneres Komplexsalz des Eiweißkörpers mit den Chromsalzen zu formulieren.

Und zwar handelt es sich hier um die aggregierten, mehrkernigen Chromverbindungen, die sich aus den normalen Chromsalzlösungen bilden, wenn man die hydrolytisch gebildete Säure durch Alkalizugabe wegängt. Es entstehen dann nach der Ausdrucksweise von G. Jander die mehr oder weniger hoch aggregierten Isopolybasen des dreiwertigen Chroms<sup>5)</sup>, die als die eigentlichen Chromgerbstoffe anzusprechen sind.

Man erkennt hier vielleicht noch deutlicher als bei der Formaldehydgerbung, daß neben der eigentlichen Bindung an die Hautsubstanz ein zweites wesentliches Prinzip der Gerbung die Polymerisation des Gerbstoffes ist, sofern dieser sich aus an sich niedrig molekularen Verbindungen bildet. Die Polymerisation muß so weit gehen, daß das Gerbstoffteilchen sich mehrfach mit dem Eiweiß-

gitter verbinden kann, was in folgender Weise schematisch dargestellt sei:



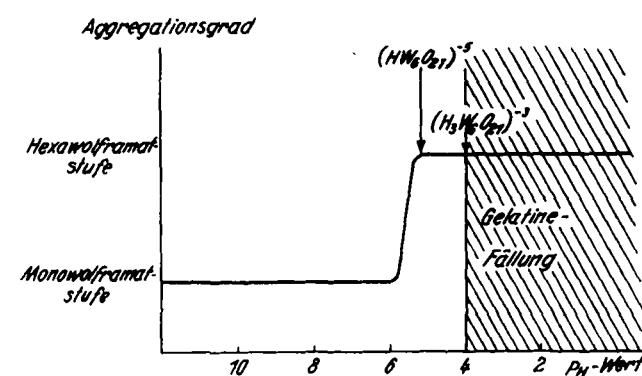
Die Chromgerbung läßt sich also chemisch definieren als eine mehrfache Salzbildung einer mehr oder weniger hoch aggregierten Isopolybase des dreiwertigen Chroms mit mehreren freien Carbonsäureresten des Hautsubstanzgitters. Der Umstand, daß auch die basischen Gruppen der Hautsubstanz sich an dieser Salzbildung als Liganden der entstehenden Chromkomplexe beteiligen, erklärt die hohe Stabilität der Chromgerbung, welche sie in dieser Beziehung gleich hinter der Formaldehydgerbung rangieren läßt.

Ebenso wie die Polybasen, also aggregierte basische Metallsalze, mit den Säureresten der Hautsubstanz reagieren können und so eine Gerbwirkung ausüben, ist es theoretisch denkbar, daß auch die basischen Gruppen der Hautsubstanz mit analog gebauten Polysäuren von einer gewissen räumlichen Ausdehnung unter mehrfacher Salzbildung reagieren und auf Grund dieser Reaktion eine Gitterüberbrückung, Verfestigung der Faserstruktur und somit eine Gerbwirkung entfalten.

Diese Möglichkeit ist nicht nur theoretischer Natur, sondern besitzt auch praktische Bedeutung. Wir kennen sowohl Mineralgerbstoffe, welche diesem Prinzip gehorchen, als auch organische Verbindungen, nämlich mehrsäurige, mehrkernige aromatische Sulfosäuren, die in der genannten Weise mit der Haut unter mehrfacher Salzbildung reagieren.

Als Beispiel seien die auch als Eiweißfällungsmittel bekannten Iso- und Heteropolysäuren des Wolframs und Molybdäns angeführt.

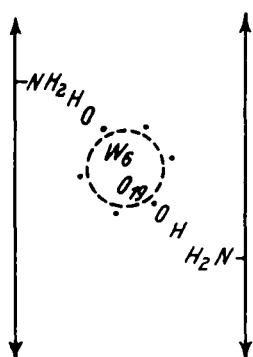
Säuert man eine Lösung von Natriumwolframat vorsichtig an, so bilden sich in dem pH-Bereich zwischen 8 und 6 infolge Aggregation Hexawolframationen. Bei pH = 4 liegt ein saures Salz der Hexawolframsäure,  $(H_3W_6O_{21}) \cdot aq \cdot Me_3$ , vor<sup>6)</sup>. Bei diesem pH tritt auch eine Gelatineflockung auf.



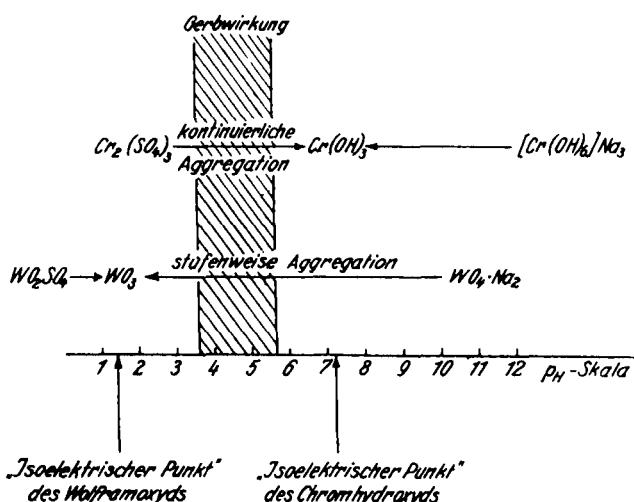
Die Hexawolframsäure der vorstehenden Zusammensetzung erweist sich damit analytisch als Gerbstoff, und sie

<sup>4)</sup> G. Küntzel u. C. Rieß, *Collegium* 1936, 138.  
<sup>5)</sup> G. Jander u. K. F. Jahr, *Neuere Anschauungen über die Hydrolyse anorganischer Salze und die Chemie der hochmolekularen Hydrolyseprodukte. III. Kolloid-Beih.* 48, 295 [1936].  
<sup>6)</sup> G. Jander u. K. F. Jahr, *Neuere Anschauungen über die Hydrolyse anorganischer Salze und die Chemie der hochmolekularen Hydrolyseprodukte. I. Kolloid-Beih.* 41, 18 ff. [1934].

bewährt sich auch auf gewachsene Haut angewandt als technisch mögliches, wenn auch aus wirtschaftlichen Gründen nicht anwendbares Gerbmittel. Die Reaktionsweise der Hexawolframsäure mit der Haut kann folgendermaßen dargestellt werden:



Daß die Diaminosäuren des Kollagens mit ihren freien basischen Gruppen in erster Linie mit der Hexawolframsäure reagieren, ist deswegen kaum zu bezweifeln, weil ja die Iso- und Heteropolysäuren als spezifische Fällungsmittel gerade für die Diaminosäuren bei der Eiweißanalyse eine große Rolle spielen. Es bestehen freilich noch andere gleich zu besprechende Möglichkeiten für die Gerbreaktion in diesem Fall. Zunächst sei jedoch noch einmal auf die gemeinsamen Merkmale der Chromgerbung und der Hexawolframsäuregerbung hingewiesen: In beiden Fällen handelt es sich um hydrolysierende Salze von amphoteren Metalloxyden bzw. -hydroxyden. Im extrem sauren oder alkalischen Lösungsgebiet liegen diese Salze in monomolekularer Form vor. Bei allmählicher Annäherung an den isoelektrischen Punkt erfolgt entweder stufenweise — bei den Isopolysäuren — oder kontinuierlich — bei den Isopolybasen — eine Aggregation. Mit der Aggregation ist nur die eine Bedingung für die Gerbung geschaffen, die Herbeiführung einer geeigneten Teilchengröße. Es ist nun weiterhin auffällig, daß die Gerbung mit Chrom nur in einem pH-Gebiet gelingt, in welchem die Chromsalze als Isopolybasen vorliegen, während andererseits mit der Wolframsäure die Gerbung nur jenseits des isoelektrischen Punktes, d. h. also mit den Polysäuren des Wolframs möglich ist. Diese Verhältnisse sind im folgenden Diagramm schematisch dargestellt:

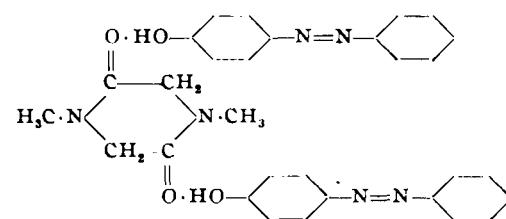


Die Gerbwirkung bleibt also auf ein bestimmtes pH-Gebiet beschränkt, und zwar ist es der pH-Bereich, in welchem der isoelektrische Punkt der Hautsubstanz gelegen ist. Hiermit

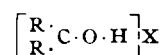
soll darauf hingewiesen werden, daß zu der Eignung der Gerbstoffe hinsichtlich des Gehaltes von genügend Haftgruppen und einer geeigneten Teilchengröße auch noch ein bestimmter Ladungszustand der Haut als dritte, nicht weniger wesentliche Bedingung für das Zustandekommen der Gerbreaktion hinzukommen muß<sup>7).</sup>

Die wichtigste, in ihrer Wirkungsweise allerdings am wenigsten deutlich zu überschauende Gruppe von Gerbstoffen ist die außerordentlich große Klasse der natürlichen **pflanzlichen Gerbstoffe**, mit denen z. B. die Treibriemen und die Schuhsohlen gegerbt sind. Obwohl man häufig von Gerbsäuren spricht, so handelt es sich hierbei nicht um organische Säuren im üblichen Sinne, sondern um Stoffe, die als charakteristische und offensichtlich auch für die Bindung an Haut verantwortliche Gruppen phenolische Hydroxylgruppen besitzen.

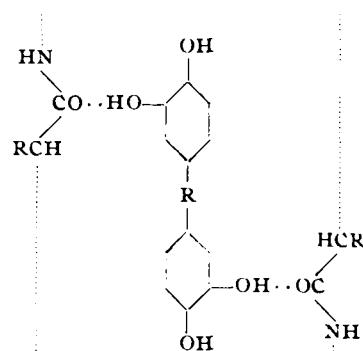
Das Tannin, die offizinelle Gerbsäure, ein Körper, der als Prototyp einer wichtigen Gruppe von pflanzlichen Gerbstoffen gilt, besitzt mit seinen 4 bis 5 Digallussäureresten, die mit einem Glucosemolekül verestert sind, eine große Anzahl — etwa 20 bis 25 — derartiger Hydroxylgruppen. Wir dürfen annehmen, daß mehrere dieser Hydroxyle mit je einem Carbonylsauerstoffrest der Peptidgruppen oxoniumsalzartige Bindungen eingehen. Zu dieser Annahme berechtigen uns die Untersuchungen besonders von P. Pfeiffer an Molekülverbindungen zwischen Phenolen und Säureamiden<sup>8)</sup>. Pfeiffer formuliert die Molekülverbindung zwischen p-Oxy-azobenzol und Sarkosinanhydrid in folgender Weise:



Die Analogie dieser Bindung mit Oxoniumsalzen der folgenden Formulierung ist offensichtlich:



Man darf daher wohl zum mindesten als Arbeitshypothese die im nachstehenden Formelbild zum Ausdruck kommende Anschauung von der Einlagerung pflanzlicher Gerbstoffe in das Hautsubstanzgitter als wahrscheinlich bezeichnen.



Bei dieser Formel sind der Übersichtlichkeit halber nur zwei Haftstellen zwischen Gerbstoffmolekül und Haut-

<sup>7)</sup> A. Küntzel u. C. Rieß, Collegium 1936, 138.

<sup>8)</sup> Paul Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 316.

substanz angenommen worden, während tatsächlich eine Verankerung durch erheblich mehr Bindungsstellen stattfinden dürfte. Denn die große Widerstandsfähigkeit der Gerbstoff-Hautsubstanz-Bindung gegenüber Versuchen, den Gerbstoff durch Auswaschen zu entfernen, ist auf die Häufig-

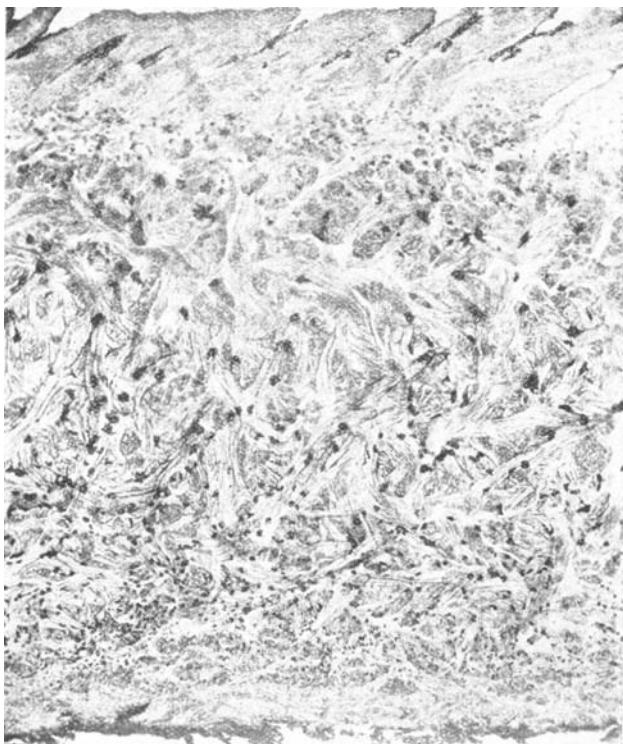


Abb. 4. Querschnitt durch eichenlohegegerbtes Sohlleder. Die schwarzen Flecke sind Abscheidungen von Ellagsäure. Vergr. 12,5fach.

keit der Verankerungen zurückzuführen, die jedes Gerbstoffmolekül — bzw. bei polymerisierenden Gerbstoffen jedes Gerbstoffteilchen — erfährt.

Es besteht auch die Wahrscheinlichkeit, daß die Iso- und Heteropolysäuren in dieser Weise mit den Carbonylgruppen der Polypeptidketten reagieren, was die außerordentliche Intensität der Bindung dieser Gerbstoffe an die Haut erklären würde. Die Fähigkeit der Polywolframsäuren, mit Äther Anlagerungsverbindungen zu geben, ist eine wichtige Bestätigung für diese Annahme. Auf der anderen Seite bestehlt natürlich auch die Möglichkeit, daß die phenolischen Hydroxyle der Gerbstoffe mit den basischen Gruppen der Haut ammoniumsalzartige Bindungen eingehen.

Die pflanzlichen Gerbstoffe besitzen eine Besonderheit, die sie vor allen anderen Gerbstoffen auszeichnet, insbes. auch vor den synthetischen Gerbstoffen, welche den pflanzlichen Gerbstoffen im übrigen näher kommen als den üblichen Mineralgerbstoffen. Es handelt sich um die Fähigkeit, sich in der Haut derartig anzureichern, daß in dem fertigen Leder etwa die Hälfte der Substanz tierischen, die andere pflanzlichen Ursprungs ist. Dieses Vermögen, die Haut, oder richtiger ausgedrückt, die Hautfaser zu

füllen, ohne das die Herstellung von kompakten, schweren und harten Sohlledern unmöglich wäre, beruht einerseits auf einer Instabilität bestimmter Gerbstoffmoleküle, die zur Abscheidung unlöslicher kristallisierender Spaltkörper führt; andererseits beruht sie auf der Eigentümlichkeit zahlreicher anderer Gerbstoffe, der Catechingerbstoffe, sich allmählich zu kondensieren und auch diese Kondensation innerhalb der Haut durchzuführen. Für den Chenzismus dieser „Phlobaphen“-Bildung haben Freudenberg und Mailand kürzlich eine Formulierung angegeben<sup>9)</sup>. Das fertige Gerbprodukt erinnert in diesem Fall an das Modell, das Freudenberg von dem Aufbau der verholzten Cellulosemembran entworfen hat<sup>10)</sup>: So wie sich in der Holzfaser die geordneten Celluloseketten in dem amorphen Lignin eingebettet befinden, so durchsetzen sich auch in einer mit Gerbstoffen gesättigten Lederfaser die Eiweißmoleküle und Micellen der Hautfaser in inniger Vermischung mit dem pflanzlichen Gerbstoff, dessen einzelne Moleküle jedoch nicht nur mit der Hautfaser, sondern auch untereinander zu einem zusammenhängenden, amorphen Filzwerk — ähnlich dem Lignin — verknüpft sind.

Unser wichtigster einheimischer Gerbstoff, der Gerbstoff der Eichenrinde, gehört zu denjenigen Gerbstoffen, die durch Abspaltung unlöslicher Spaltprodukte charakterisiert sind. Es handelt sich hier um die Ellagsäure, die zunächst an das Gerbstoffmolekül gebunden in die Hautfaser eindringt und an Ort und Stelle, entweder durch die Säure, die sich in pflanzlichen Gerbstoffen durch Gärung bildet, oder durch Fermente abgespalten wird und in Kristallanhäufungen zur Abscheidung gelangt (Abb. 4 u. 5). Diese Ellagsäureausscheidungen sind ein charakteristischer, mikroskopisch und analytisch leicht nachweisbarer Bestandteil von bestimmten, besonders geschätzten Ledersorten; denn sie verraten, daß diese Leder einem sehr lange ausgedehnten und geduldig durchgeföhrten Gerbprozeß unterworfen worden sind.

Auf Grund des bisher Gesagten lassen sich die folgenden Typen von Gerbstoff-Hautsubstanz-Reaktionen heraus erkennen:

<sup>9)</sup> Liebigs Ann. Chem. 510, 193 [1934].

<sup>10)</sup> K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin; Berlin 1933.

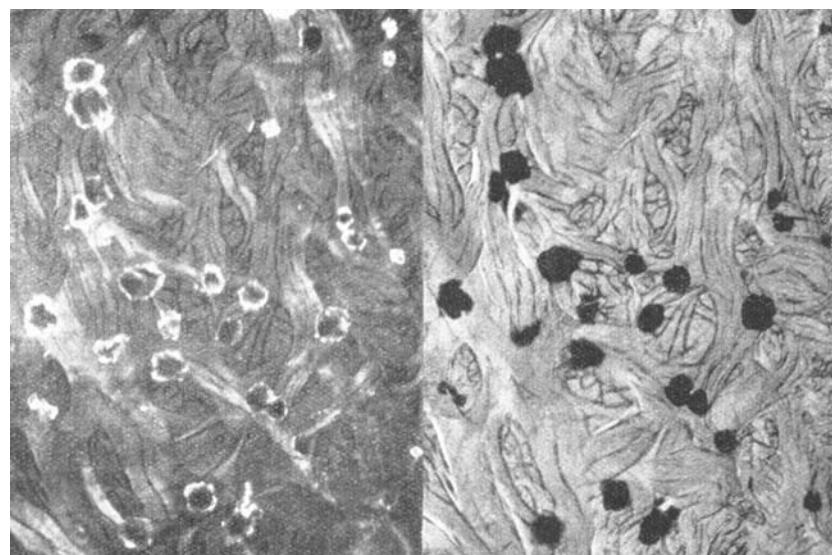


Abb. 5. Querschnitt durch eichenlohegegerbtes Sohlleder. Vergr. 35fach. Rechts im normalen Licht, links im polarisierten Licht.

Art der Gerbstoff-Hautsubstanz-Reaktion	Art des Gerbstoffes
Vernetzung durch CH <sub>2</sub> -Brücken	Formaldehyd
Innere Komplexsalzbindung	Isopolybasen (Chrom, Eisen, Aluminium)
Ammoniumsalzbildung	Iso- und Heteropolysäuren (W, Mo), Gerbsulfosäuren, pflanzliche Gerbstoffe
Oxoniumsalzbildung	Pflanzliche Gerbstoffe, Polysäuren, synthetische Gerbstoffe

Dieser kurze Überblick über die Reaktionsweise der wichtigsten Gerbstofftypen läßt folgendes erkennen:

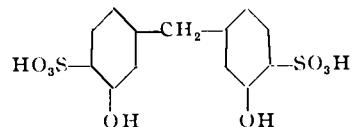
1. Die Stoffe, die zu einer Gerbwirkung befähigt sind, sind mannigfaltig und uneinheitlich. Der Begriff Gerbstoff ist infolgedessen ein technischer Begriff, betrifft also keineswegs eine bestimmte chemische Körperklasse.

2. Es gibt nur insofern eine einheitliche Gerbtheorie, als die räumliche Vorstellung der Einlagerung des Gerbstoffes in das Hautsubstanzgitter unter Mehrfachbindung an die Eiweißmoleküle und die dadurch bedingte physikalisch-mechanische Folgeerscheinung, die Verfestigung und Versteifung der Faser, das gemeinsame Merkmal für sämtliche Gerbreaktionen ist. Was dagegen die eigentliche Gerbstoffbindung an die Hautsubstanz betrifft, so ist jeder Gerbstoff für sich zu untersuchen. Eine einheitliche chemische Gerbtheorie, die alle Gerbarten umfaßt, gibt es demnach nicht.

Auch die **synthetischen Gerbstoffe**, auf die noch kurz eingegangen werden muß, lassen sich im großen und ganzen in ihrer Wirkungsweise auf die bisher erwähnten Reaktionsarten zurückführen. Der Begriff synthetische Gerbstoffe soll hier sehr weit gefaßt werden: Bereits die leicht zugänglichen Depside der Oxyacidsäuren und Phenolsulfosäuren können so genannt werden, obwohl sie technisch keine Rolle spielen:

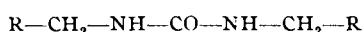
stellen, technisch keine Bedeutung erlangt hat, ist die Kondensation von Kresol- und Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd der entscheidende Schritt gewesen, durch den Stiasny das Gebiet der großtechnischen Herstellung von synthetischen Gerbstoffen erschlossen hat.

Als Typus der hierbei entstehenden Gemische von Polymerisationsprodukten wird häufig die folgende Verbindung angegeben:



Die Gerbwirkung dieser Verbindung ist leicht zu verstehen. Diese Gerbsulfosäure ist am besten mit den Polysäuren auf der anorganischen Seite zu vergleichen. Die Wirkungsweise ist hier wie dort eine Mehrfachsalzbildung mit basischen Gruppen der Hautsubstanz.

Es ist vielleicht nicht unwichtig, auch auf die Bedeutung der Bindegruppen — wie wir sie im Gegensatz zu den Haftgruppen nennen wollen —, also in diesem Falle auf die Methylengruppe hinzuweisen. Sicherlich beeinflußt die Art der Bindegruppe die Affinitätsverhältnisse des Gerbstoffes gegenüber der Hautsubstanz; denn es zeigt sich, daß man Gerbstoffe mit anderen Eigenschaften erhält, wenn man die Bindegruppe verändert. In der neueren Patentliteratur spielen z. B. die Dioxydiphenylsulfone eine gewisse Rolle, in denen die SO<sub>2</sub>-Gruppe als Bindegruppe zwischen 2 aromatischen Kernen wirksam ist. Ebenfalls von großer technischer Bedeutung ist die Mitverwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten, wobei vermutlich Bindegruppen des Typus



entstehen. Daß derartige Kombinationen für die gerbende Wirkung sehr wesentlich sein können, zeigen die praktischen Erfolge, die man bereits erzielt hat.

	Phenolcarbonsäuredepside (E. Fischer 1910 <sup>11</sup> )	Phenolsulfosäuredepside (Bamberger 1919 <sup>12</sup> )	Gerb-wirkung
	<chem>Oc1ccccc1C(=O)O</chem>	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)O</chem>	
Didepsid-stufe	<chem>Oc1ccccc1C(=O)OC(=O)c2ccccc2C(=O)O</chem>	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)OC(=O)c2ccccc2S(=O)(=O)O</chem>	Gelatine-fällung, gerbt noch nicht gewachsene Haut
Tridepsid-stufe	<chem>Oc1ccccc1C(=O)OC(=O)c2ccccc2C(=O)OC(=O)c3ccccc3C(=O)O</chem>	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)OC(=O)c2ccccc2S(=O)(=O)OC(=O)c3ccccc3S(=O)(=O)O</chem>	unlöslich Gerbwirkung auf Hautsubstanz

Für ihre Mehrfachbindung an die Hautsubstanz sind einmal die phenolischen OH-Gruppen und zweitens die Carbonsäure- bzw. die Sulfosäuregruppen verantwortlich zu machen. Für diese Produkte ist das Prinzip der Polymerisation ebenso bedeutsam wie für die Mineralgerbstoffe: Je höher der Polymerisationsgrad, um so deutlicher tritt die Gerbwirkung in Erscheinung.

Während die Herstellung dieser Depside, die bemerkenswerterweise Gerbstoffe mit Kristallisierungsvermögen dar-

<sup>11</sup>) Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe 1908—1919, Berlin 1919.

<sup>12</sup>) Chemiker-Ztg. 43, 318 [1919].

Hat man die Wirkungsweise der Gerbstoffe und insbesondere der synthetischen Gerbstoffe einmal erkannt, so ist leicht einzusehen, daß die Zahl der synthetisch herstellbaren Stoffe, die als Gerbmittel Verwendung finden können, sehr groß ist. Außerordentlich viele Gerbstoffmarken sind bereits entwickelt worden, doch ist die Zahl der möglichen Gerbstofftypen noch längst nicht erschöpft. Dieses Gebiet stellt auch noch ein weites Betätigungsgebiet für die wissenschaftliche Erforschung dar, insbes. ist von einer planmäßigen Forschungsarbeit auf dem Gebiete der synthetischen Gerbstoffe eine Vertiefung unserer Kenntnis von den Gerbreaktionen zu erwarten.

[A. 35.]