



Title	Chemismus der kombinierten Tannin=Chrom=Gerbung
Author(s)	Grasser, G.; HIROSE.
Citation	Journal of the College of Agriculture, Hokkaido Imperial University, Sapporo, Japan, 20(4), 203-217
Issue Date	1928-02-23
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/12613">http://hdl.handle.net/2115/12613</a>
Type	bulletin (article)
File Information	20(4)_p203-217.pdf



[Instructions for use](#)

# Chemismus der kombinierten Tannin- Chrom-Gerbung.

Von

Prof. Dr. G. GRASSER und Dr. HIROSE.

Die gleichzeitige oder aufeinander folgende Einwirkung der pflanzlichen und Chrom-Gerbstoffe auf die tierische Haut (Blösse) stellt einen für die praktische Lederherstellung sehr wichtigen Prozess vor. Durch die aufeinander folgende Einwirkung dieser zwei verschieden wirkenden Gerbstoff-Klassen erzielt man nämlich technische Ledersorten von ganz besonderen Eigenschaften, man spricht von Semichrom-Leder. Diese weisen die vorteilhaften Eigenschaften beider Gerbarten auf, indem die grosse Reissfestigkeit der chromgaren Leder mit der Fülle und Weichheit der lohgaren Leder vereint zum Ausdrucke kommt. Aber auch eine schwächere Nachgerbung der chromgaren Leder durch pflanzliche Gerbstoffe spielt in der Lederfärberei eine wichtige Rolle, indem man durch diese Nachbehandlung der Chromleder letztere für basische Teerfarbstoffe ohneweiters aufnehmbar macht; die pflanzlichen Gerbstoffe wirken somit als Beizenstoffe für die basischen Teerfarbstoffe auf chromgare Lederfaser.

Wenn man nun pflanzlichen Gerbstoff und Chromgerbstoff gleichzeitig auf die Blösse zur Einwirkung bringt, so wird der Gerbverlauf ein verschiedenartiger sein, indem hierbei die von einander abweichende Gerbintensität und Gerbgeschwindigkeit zur Geltung kommt. Die pflanzlichen Gerbstoffe zeigen im Vergleiche zum basischen Chromsulfat eine mässige Gerbgeschwindigkeit; Grasser<sup>1)</sup> konnte z. B. folgende Zahlen hierfür feststellen:

	Gerbgeschwindigkeit	Gerbintensität
Eichenrinde	0,42	0,50
Quebrachholz	0,46	0,58
Mangrovenrinde	0,42	0,41
bas. Chromsulfat	0,78	0,78

1) Collegium 1921, 1.

Aber auch das rein gerberische Verhalten ist bei diesen zwei Gerbstoffarten ein verschiedenes, indem die pflanzlichen Gerbstoffe am besten im sauren Medium, die Chromgerbstoffe dagegen am besten im basischen Zustande ihre Gerbwirkung zeigen. Um nun beide Gerbstoffe in einer Lösung zur Gerbwirkung zu bringen, wurde reine Galläpfelgerbsäure in wässriger Lösung und basisches Chromsulfat benutzt. Letzteres wurde dadurch erhalten, dass eine 20%ige Lösung, von Kaliumchromsulfat kochend solange mit einer 10%igen Natriumcarbonat-Lösung versetzt wurde, bis eine Spur bleibende Trübung entstand. Diese filtrierte Chromsalz-Lösung auf ihre Basizität untersucht, ergab einen Gehalt von 1,86% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gesamtchrom und durch Titration mit n/10 NaOH und Phenolphthalein 0,96% an Säure gebundenes Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aus der Proportion

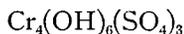
$$1,86 : 0,96 = 100 : x$$

errechnet sich  $x = 51,6\%$  Cr an SO<sub>4</sub> gebunden und aus:

$$100 - 51,6 = 48,4\% \text{ Cr an OH gebunden, d. h.}$$

eine Basizität nach Schorlemmer von 48,4% ~ 50%.

Daraus lässt sich für das vorliegende Chromsalz etwa folgende Zusammensetzung errechnen:



und liegt diese Verbindung in etwa 12%iger Lösung für unsere Untersuchung vor.

Als pflanzlicher Gerbstoff wurde eine 5%ige Lösung von Galläpfelgerbsäure benutzt.

Die für die Gerbversuche herangezogene Kalbsblösse wurde in reinem Kalk geäschert, mit Ammoniumchlorid entkalkt, gewaschen und in einer Konservierungsflüssigkeit, bestehend aus 10 g Borsäure und 1 g Phenol pro 1 Liter Wasser im Kühlen aufbewahrt.

Als Quellungsmittel zur Prüfung auf die Gerbintensität wurde eine 1/10 molare Salzsäure (10 g 33% iger HCl pro 1 Liter H<sub>2</sub>O) angewandt.

Die erste Versuchsreihe wurde nun derart angestellt, dass Mischungen der Chromlösung und der Tanninlösung im Mischungsverhältnis 95 : 5, 90 : 10, 85 : 15 u.s.w. um je 5% fallend bzw. steigend hergestellt wurden, wodurch 21 verschiedene Gerbflüssigkeiten erhalten wurden. Zu je 50 ccm dieser Mischungen kamen noch 20 ccm H<sub>2</sub>O als Verdünnungsmittel und 10 g Blösse. Die Gerbung wurde erst durch je zweistündiges Rühren mittel elektrisch angetriebenen Rührer und durch darauffolgendes zwanzigstündiges ruhiges Stehenlassen durchgeführt.

Um nun nach Verlauf der 22 stündigen Gerbedauer den Gerbefekt (Gerbgeschwindigkeit nach Grasser) festzustellen, wurden folgende Untersuchungen vorgenommen:

1) Ein kleines (etwa 2–3 ccm) betragendes Blössenstück wurde mittels Grasser's Volumenometer<sup>1)</sup> genau volumetrisch bestimmt und mittel mm-Papier die Oberfläche gemessen. Hierauf wurde das Blössenstück zwei Minuten lang in Wasser gekocht (Kochprobe) und hernach wieder sein Volumen und seine Oberfläche festgestellt.

2) 3–4 g genau abgewogene Blössenstückchen (ca. 0,5 × 0,8 cm) wurden 24 Stunden lang in eine 1/10 molare Salzsäure-Lösung gelegt und der Quelleffekt hernach durch Wägen festgestellt.

Folgende Tabellen geben über die erhaltenen Resultate Aufschluss:

1. Zusammensetzung der Gerbflüssigkeiten.

No.	1	50 ccm Chromlösung +	0 ccm Tanninlösung
No. 2	47,5 "	" + 2,5 "	" "
No. 3	45 "	" + 5 "	" "
No. 4	42,5 "	" + 7,5 "	" "
No. 5	40 "	" + 10 "	" "
No. 6	37,5 "	" + 12,5 "	" "
No. 7	35 "	" + 15 "	" "
No. 8	32,5 "	" + 17,5 "	" "
No. 9	30 "	" + 20 "	" "
No. 10	27,5 "	" + 22,5 "	" "
No. 11	25 "	" + 25 "	" "
No. 12	22,5 "	" + 27,5 "	" "
No. 13	20 "	" + 30 "	" "
No. 14	17,5 "	" + 32,5 "	" "
No. 15	15 "	" + 35 "	" "
No. 16	12,5 "	" + 37,5 "	" "
No. 17	10 "	" + 40 "	" "
No. 18	7,5 "	" + 42,5 "	" "
No. 19	5 "	" + 45 "	" "
No. 20	2,5 "	" + 47,5 "	" "
No. 21	0 "	" + 50 "	" "

} +20 ccm H<sub>2</sub>O

1) Grasser: Collegium 1911, 69.

2. Versuchs-Ergebnisse.<sup>1)</sup>

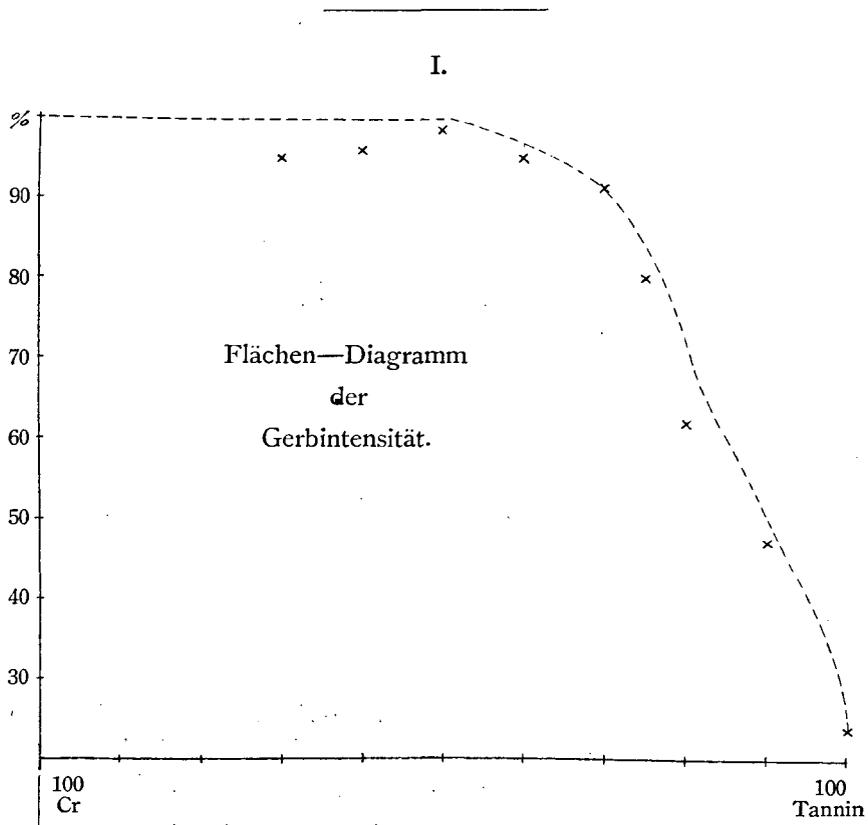
No.	Fläche		Volumen		Gewicht	
	vor der Kochprobe	nach der Kochprobe	vor der Kochprobe	nach der Kochprobe	vor der Quellung	nach der Quellung
1	7·14 =96·5%	6·86	2·05 =97·2%	2·00	3·723 =44·5%	5·374
2	7·29 =91·0%	6·64	2·45 =96·6%	2·35	3·745 =44·8%	5·426
3	10·36 =91·0%	9·44	2·60 =100%	2·60	3·724 =38·9%	5·170
4	6·58 =89%	5·87	2·00 =97·5%	1·95	3·802 =34·7%	5·124
5	7·33 =90%	6·58	1·95 =100%	1·95	3·698 =28·1%	4·738
6	8·58 =84%	7·20	2·70 =94·5%	2·60	3·936 =22·9%	5·114
7	10·20 =84·6%	8·63	3·10 =89·6%	2·80	3·774 =15·9%	4·372
8	8·17 =70·3%	5·74	3·10 =93·7%	2·95	3·787 =17·4%	4·449
9	8·52 =59·7%	5·09	3·60 =93·6%	3·20	3·800 =21·5%	4·616
10	7·98 =52·1%	4·16	2·50 =92·5%	2·30	3·803 =18·9%	4·519
11	11·57 =51·2%	5·92	3·65 =87·8%	3·25	3·803 =17·3%	4·456
12	10·50 =45·6%	4·79	3·45 =87·3%	3·10	3·806 =16·3%	4·428
13	11·05 =49·8%	5·74	4·05 =79·6%	3·20	4·019 =15·4%	4·641
14	8·17 =48·7%	3·98	2·45 =78·8%	1·90	3·807 =16·5%	4·444
15	7·13 =46%	3·28	2·10 =79·1%	1·65	3·830 =23·6%	4·803
16	8·05 =42%	3·28	2·45 =79·8%	1·95	3·837 =36·7%	5·347
17	7·82 =41·4%	3·24	3·75 =81·4%	3·15	3·858 =29·5%	5·001

1) Mittelwerte aus je zwei Bestimmungen.

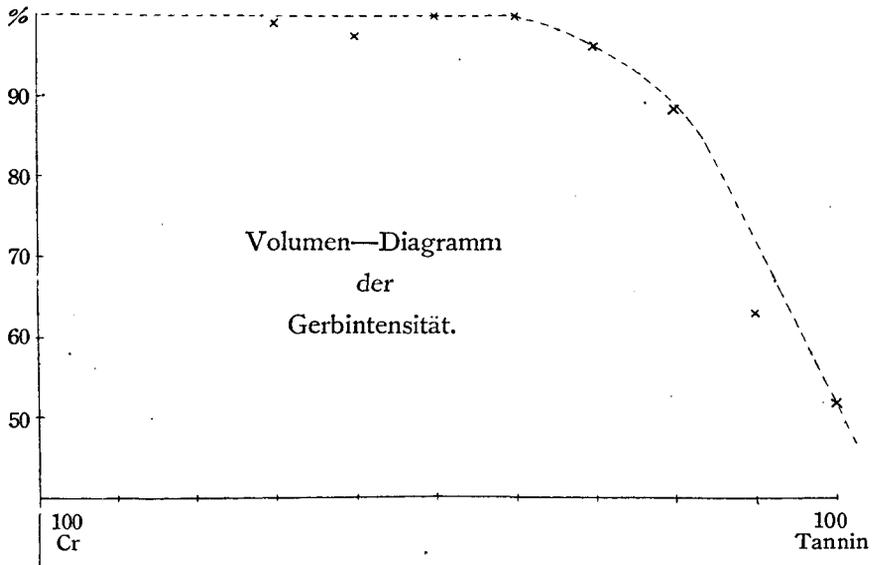
No.	Fläche		Volumen		Gewicht	
	vor der Kochprobe	nach der Kochprobe	vor der Kochprobe	nach der Kochprobe	vor der Quellung	nach der Quellung
18	6.70 =33.8%	2.27	3.35 =84.2%	2.80	3.801 =33.9%	5.086
19	8.90 =33.3%	2.97	2.70 =70.1%	1.90	3.914 =47.8%	5.780
20	7.63 =28.4%	2.17	2.95 =66%	2.00	3.911 =52.6%	5.974
21	7.23 =27.4%	1.96	3.25 =65.5%	2.05	3.916 =59.3%	6.237

Die Werte dieser Tabelle in Diagrammen aufgetragen, geben folgende Bilder :

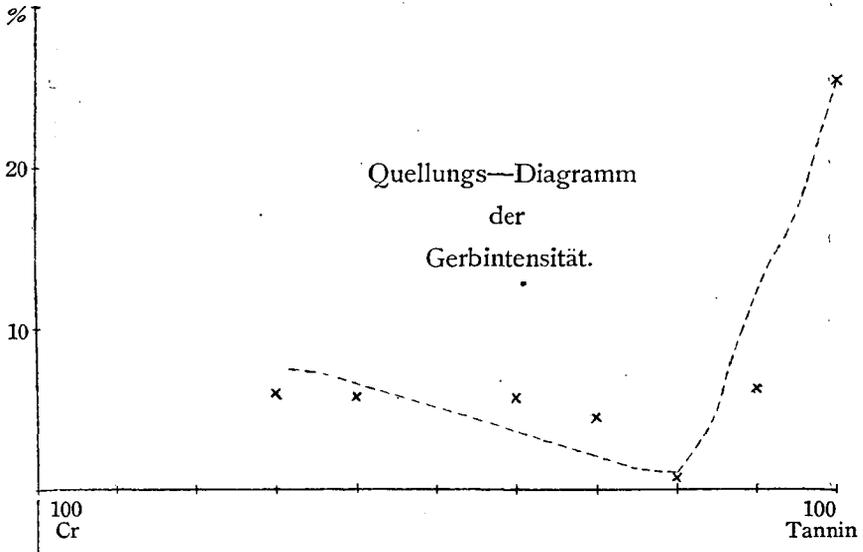
(Vergleiche Diagramm 1, 2, 3.)



## II.



## III.



Aus dem Flächen-Diagramm ist ersichtlich, dass mit abnehmender Chrommenge die Mischung insofern eine immer kleinere Gerbgeschwindigkeit aufweist, als die Fläche ganz gleichmässig abnimmt; der Verlauf dieser Kurve ist praktisch ein regelmässig abfallender und

stellen die experimentell gefundenen Schwankungen nur Versuchsfehler vor. Wir sehen also, dass der Chromgerbstoff eine bedeutend grössere Gerbgeschwindigkeit als das Tannin aufweist, so dass bei praktisch gleichen Gerbstoffmengen, wie sie die Mischungen aus Chromgerbstoff und Tannin vorstellen, mit abnehmender Chrommenge auch die Gerbwirkung und damit die Kochbeständigkeit rasch abnimmt.

Aus dem Volumen-Diagramm ersehen wir vor allem, dass einer Flächen-Abnahme nicht die gleiche Volumen-Abnahme entspricht. Während erstere regelmässig und ziemlich rasch vor sich geht, zeigt letztere eine nur allmähliche und nicht besonders starke Veränderung ihrer Werte. Insbesondere tritt aber bei den Mischungen aus 60–85% Tannin und 40–15% Chromgerbstoff eine Art Stillstand in der Abnahme des Volumens ein. Im übrigen geht das Ledervolumen erst bei Chromgehalten von 15–0% rascher zurück. Die Gesamtabnahme des Volumens bei 100% Chrom bis 0% Chrom beträgt aber nur ca. 30%, ist also wesentlich kleiner als jene der Fläche, die von 95% auf 25% fällt, also 70%, d.i. doppelt soviel als das Volumen ausmacht.

Aus dem Quellungs-Diagramm ersehen wir schliesslich, dass einer Chrom-Abnahme bis zu 70% eine Quellungsverminderung bis zu ca. 15% entspricht; diese hält sich nun konstant bis zu einem Chrom-Gehalt von 40%, nimmt aber nun rasch zu, um bei 0% Chrom fast 60% zu erreichen. Diese Kurve lehrt uns, dass fallende Chrommengen vorerst eine fallende Quellung zur Folge haben, d.h. die Umwandlung der Blösse in Leder schreitet bis zu jenem Punkte vor, bei dem 70% Chrom + 30% Tannin als Gerbstoffmischung vorhanden sind; man könnte somit diesem Mischungs-Verhältnisse die maximale Gerbgeschwindigkeit zuschreiben. Letztere hält sich nun konstant bis zu jenem Punkte, bei welchem ca. 40% Chrom und 60% Tannin in der Gerbstoffmischung vorhanden sind. Fällt aber der Chromgehalt unter 40%, so nimmt die Quellbarkeit des nun hauptsächlich tanningaren Leders rasch zu, d.h. die Gerbgeschwindigkeit der Chrom-armen, vorwiegend pflanzlichen Gerbstoff enthaltenden Mischungen ist eine etwa gleiche, als jene der Mischungen aus 70% Chrom und 30% Tannin bis 100% Chrom. Erst bei jenen Mischungen, deren Chromgehalt unter 10% beträgt, steigt die Quellbarkeit noch stärker an, als bei Tannin-Gehalten unter 5%. Lohgare Leder zeigen also höhere Quellwerte als rein chromgare Leder, was dem Chemismus und den Eigenschaften der chromgaren Leder voll entspricht.

Durch Vergleich dieser drei Kurven kommt man schliesslich zur

Erkenntnis, dass die Quellung ein rein physikalischer Vorgang ist, bei welcher der chemische Zustand der zu quellenden Substanz, hier also das chromgare und lohgare Leder insofern von wesentlichem Einfluss ist, als nur ihre verschiedene chemische Zusammensetzung den Grad der Quellung beeinflusst. Während das Kochen der Lederproben bekanntlich nur bei chromgarem Leder dessen Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen ergibt, weist das lohgare Leder stets starke Empfindlichkeit bei der Siedetemperatur des Wassers auf. Charakteristisch ist ferner das verschiedene Abnahme-Vermögen der Fläche einerseits, des Volumens andererseits bei diesen Kochproben; ersteres beträgt 30, letzteres 65 und geht daraus hervor, dass das Kochen weniger stark eine allgemeine Kontraktion der Gewebssubstanz, als deren Schrumpfung der Längsrichtung nach zur Folge hat.

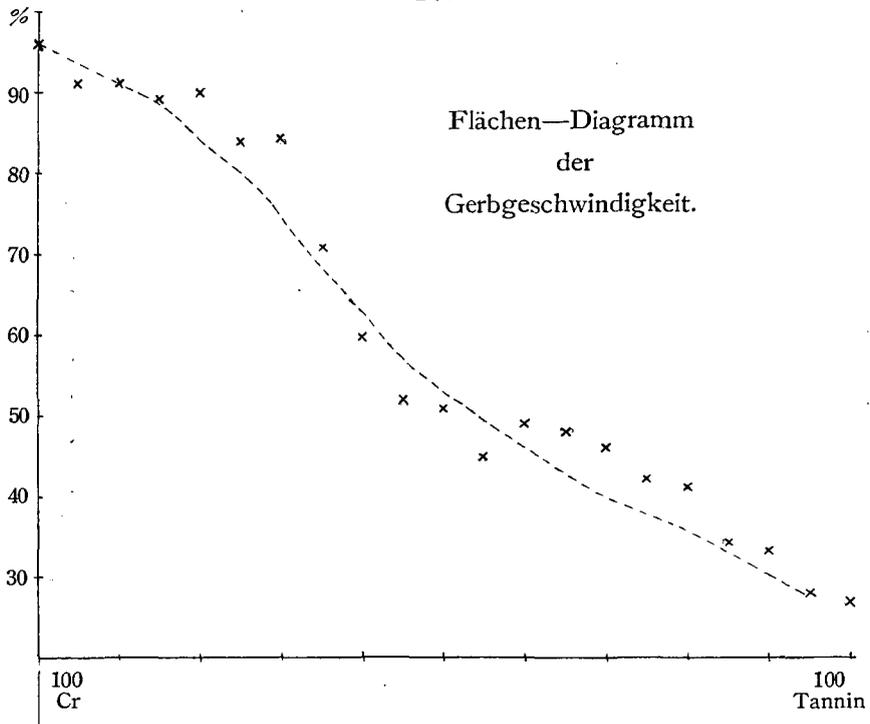
Um die Gerbintensität festzustellen, wurden diese Gerbversuche auf  $8 \times 24$  Stunden erstreckt, doch wurden für diese Versuchsreihe nur die Gerbstoffmischungen No. 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, und 21 herangezogen; im übrigen wurden diese Versuche wie früher durchgeführt und ergaben folgende Resultate:

No.	Fläche		Volumen		Gewicht	
	vor der Kochprobe	nach	vor der Kochprobe	nach	vor der Quellung	nach
7	6.67	6.31	3.43	3.41	4.111	4.356
	=94.6%		=99.4%		=6.1%	
9	6.08	5.89	3.58	3.50	3.371	3.573
	=96.3%		=97.7%		=5.9%	
11	8.14	8.03	2.85	2.85	3.369	3.721
	=98.6%		=100%		=10.4%	
13	6.56	6.21	3.65	3.66	3.959	4.192
	=94.6%		=100%		=5.8%	
15	6.19	5.66	3.04	2.93	4.289	4.493
	=91.4%		=96.3%		=4.6%	
17	4.80	2.99	3.10	2.75	4.688	4.771
	=62.3%		=88.7%		=1.7%	
19	4.08	1.66	2.76	1.75	4.043	4.301
	=40.7%		=63.4%		=6.4%	
21	6.44	1.53	2.95	1.55	3.538	4.442
	=23.7%		=52.5%		=25.4%	

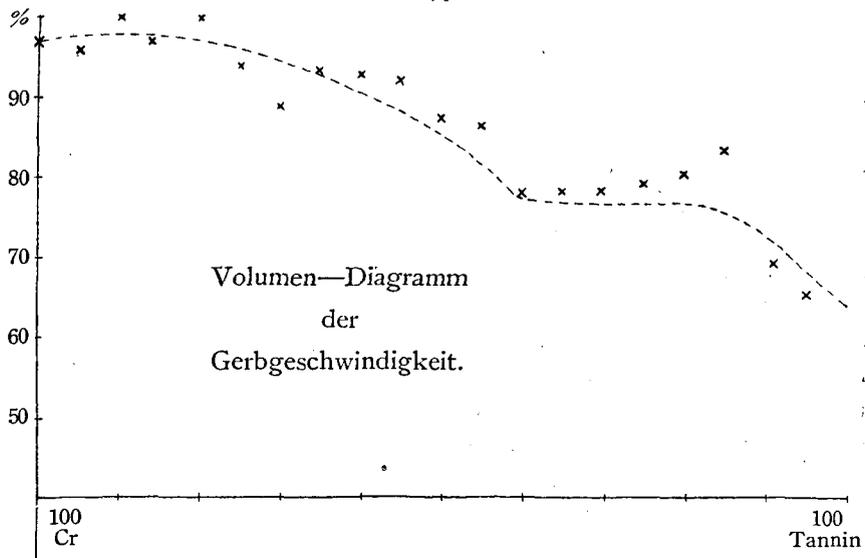
Die Resultate dieser Tabelle in Diagrammen aufgetragen, geben folgende Bilder:

(Vergleiche Diagramm 4, 5, 6.)

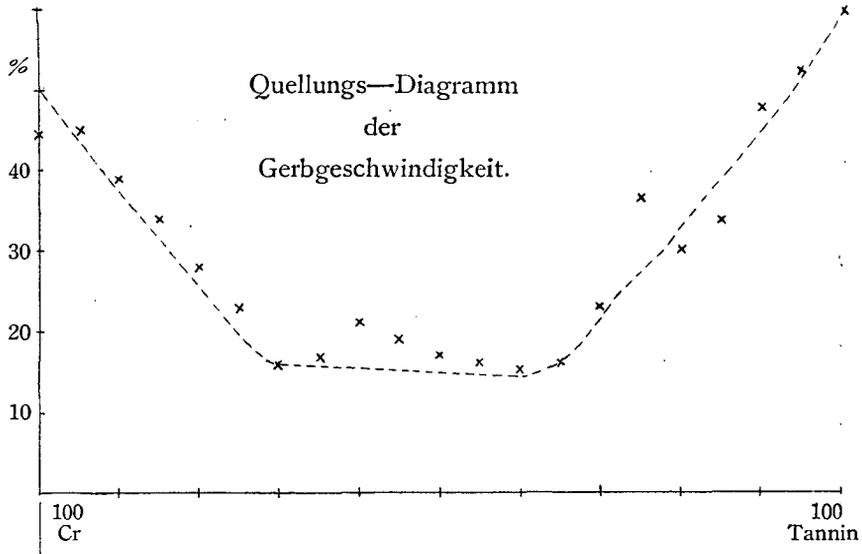
IV.



V.



## VI.



Vergleicht man diese Diagramme mit jenen der Gerbgeschwindigkeit, so kann man dem Prinzip nach eine ziemliche Uebereinstimmung feststellen. Für das Volumen- und Flächen-Diagramm ist es hier bemerkenswert, dass diese etwa bis zum Mischungsverhältnis 50 bzw. 40 Chrom und 50 bzw. 60 Tannin einen Wert von 100% beibehalten, d.h. diese Leder sind alle fast als rein chromgar aufzufassen und besitzen demgemäss eine hohe Kochbeständigkeit. Erst Gerbbäder mit Mengen an Chromgerbstoff unter 45% haben nun ein rascheres Sinken der Kochbeständigkeit zur Folge und nimmt auch hier die Fläche um ca. 75%, das Volumen um 50% ab. Das Quellungs-Diagramm verschiebt sich natürlich zugunsten des Tannin-Gehaltes, da hier die achttägige Gerbedauer auch dem Tannin Gelegenheit bietet, seine volle Gerbintensität auszuüben. Das Minimum der Quellbarkeit und damit das Maximum der Gerbintensität konnte hier bei dem Verhältnis 80% Tannin und 20% Chrom festgestellt werden und ergab hier 1,7% Quellung gegenüber 15% Quellung bei der Kurve der Gerbgeschwindigkeit. Auch die 100%ige Tannin-Gerbung gibt hier nur einen Quellungs-Wert von 25% gegenüber 59% bei der Kurve der Gerbgeschwindigkeit.

Die achttägige Gerbung (Bestimmung der Gerbintensität) gleicht auch die Versuchs-Unregelmässigkeiten ziemlich aus, die bei der Bestimmung der Gerbgeschwindigkeit in Bezug auf die Fläche und Volumen-Diagramme sich ergaben; das Quellungs-Diagramm zeigt aber auch hier Unregelmässigkeiten im Verlaufe der Kurve und erklärt sich dies in der Schwierigkeit einer exakten Bestimmung der Quellungs-Grösse, die ja in dem verschiedenen anatomischen Bau der verschiedenen Hautteile seine genügende Erklärung findet.

In einer letzten Versuchsreihe sollte nun der Einfluss der Verdünnung auf die Gerbgeschwindigkeit festgestellt werden. Zu diesem Zwecke wurden folgende sieben Grundmischungen mit zunehmendem Chromgehalte hergestellt:

A	:	5 g	Tannin	+	0 g	Chrom-Extrakt	+	25 ccm	H <sub>2</sub> O
B	:	4,5 g	„	+	0,5 g	„	„	+ 25	„ „
C	:	3,5 g	„	+	1,5 g	„	„	+ 25	„ „
D	:	2,5 g	„	+	2,5 g	„	„	+ 25	„ „
E	:	1,5 g	„	+	3,5 g	„	„	+ 25	„ „
F	:	0,5 g	„	+	4,5 g	„	„	+ 25	„ „
G	:	0 g	„	+	5 g	„	„	+ 25	„ „

Als Chrom-Extrakt ist bei diesen Mischungen die eingangs erwähnte ca. 12%ige Lösung des Salzes Cr<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> gemeint. Von diesen sieben Grundmischungen A-G wurden nun je vier verschiedene Verdünnungen hergestellt, indem zu je 20, 15, 10 und 5 ccm derselben 5, 10, 15 und 20 ccm Wasser zugefügt wurde; derart wurden erhalten:

A <sub>1</sub>	:	5 g	Tannin	+	0 g	Chrom-Extrakt	+	25 ccm	H <sub>2</sub> O
A <sub>2</sub>	:	20 ccm	A <sub>1</sub>	+	5 ccm	H <sub>2</sub> O			
A <sub>3</sub>	:	15 „	A <sub>1</sub>	+	10 „	„			
A <sub>4</sub>	:	10 „	A <sub>1</sub>	+	15 „	„			
A <sub>5</sub>	:	5 „	A <sub>1</sub>	+	20 „	„			
B <sub>1</sub>	:	4,5 g	Tannin	+	0,5 g	Chrom-Extrakt	+	25 ccm	H <sub>2</sub> O
B <sub>2</sub>	:	20 ccm	B <sub>1</sub>	+	5 ccm	H <sub>2</sub> O			
B <sub>3</sub>	:	15 „	B <sub>1</sub>	+	10 „	„			
B <sub>4</sub>	:	10 „	B <sub>1</sub>	+	15 „	„			
B <sub>5</sub>	:	5 „	B <sub>1</sub>	+	20 „	„			

u. s. w. mit immer fallenden Tannin-Mengen und steigenden Chrom-Extrakt-Mengen.

Diese 35 verschiedenen Gerbflüssigkeiten wurden nun je auf 6 g Blösse 24 Stunden lang wie früher zur Wirkung gebracht und die

Gerbgeschwindigkeit wieder durch Messen der Fläche und des Volumens vor und nach der Kochprobe bzw. durch Messen der Quellung festgestellt; die erhaltenen Resultate sind aus den nachstehenden Tabellen ersichtlich:

No.	Fläche		Volumen		Gewicht	
	vor der Kochprobe	nach	vor der Kochprobe	nach	vor der Quellung	nach
A <sub>1</sub>	9.60 =21.8%	2.10	3.55 =49.3%	1.75	3.460 =18.7%	4.106
A <sub>2</sub>	7.92 =31.9%	2.53	2.70 =55.5%	1.50	3.808 =16.5%	4.437
A <sub>3</sub>	8.88 =25.6%	2.28	2.50 =54.0%	1.35	3.816 =18.3%	4.512
A <sub>4</sub>	9.78 =26.5%	2.60	2.55 =62.7%	1.60	3.990 =35.8%	5.421
A <sub>5</sub>	7.32 =33.0%	2.42	1.75 =82.8%	1.45	3.373 =64.3%	5.545
B <sub>1</sub>	7.90 =31.1%	2.46	3.18 =55.3%	1.76	3.867 =9.0%	4.213
B <sub>2</sub>	7.36 =28.5%	2.10	3.00 =51.7%	1.55	3.390 =9.7%	3.717
B <sub>3</sub>	6.48 =30.8%	2.00	2.70 =58.1%	1.57	3.919 =4.8%	4.106
B <sub>4</sub>	7.35 =30.1%	2.21	2.70 =56.3%	1.52	3.352 =13.1%	3.789
B <sub>5</sub>	6.84 =31.7%	2.17	2.12 =91.9%	1.95	3.723 =50.0%	5.580
C <sub>1</sub>	6.48 =28.1%	1.82	2.23 =64.5%	1.44	3.938 =17.3%	4.605
C <sub>2</sub>	7.27 =30.1%	2.18	3.02 =56.9%	1.72	3.316 =4.2%	3.457
C <sub>3</sub>	7.71 =37.0%	2.86	2.86 =72.7%	2.08	3.916 =14.0%	4.470
C <sub>4</sub>	7.36 =38.7%	2.85	2.35 =85.5%	2.01	3.695 =21.0%	4.472
C <sub>5</sub>	7.63 =44.0%	3.36	2.15 =94.5%	2.03	4.009 =41.9%	5.678
D <sub>1</sub>	7.29 =66.8%	4.82	2.52 =92.7%	2.35	4.021 =12.8%	4.587

No.	Fläche		Volumen		Gewicht	
	vor der Kochprobe	nach	vor der Kochprobe	nach	vor der Quellung	nach
D <sub>2</sub>	7·99 =59·0%	4·75	3·22 =94·7%	3·05	3·907 =14·8%	4·487
D <sub>3</sub>	6·63 =49·0%	3·25	2·47 =82·1%	2·03	4·262 =19·9%	5·111
D <sub>4</sub>	7·03 =47·5%	3·34	2·44 =94·2%	2·31	3·505 =35·0%	4·737
D <sub>5</sub>	7·90 =48·4%	3·83	1·94 =88·6%	1·72	3·598 =43·6%	5·169
E <sub>1</sub>	7·77 =65·6%	5·10	1·85 =92·4%	1·71	3·561 =41·8%	5·053
E <sub>2</sub>	8·00 =58·2%	4·66	2·10 =96·6%	2·03	3·829 =37·0%	5·249
E <sub>3</sub>	7·60 =47·3%	3·60	2·67 =87·2%	2·33	3·560 =46·0%	5·191
E <sub>4</sub>	7·76 =48·4%	3·76	2·82 =86·1%	2·43	3·785 =42·2%	5·390
E <sub>5</sub>	6·96 =39·9%	2·78	2·30 =82·6%	1·90	3·719 =58·8%	5·909
F <sub>1</sub>	6·69 =68·6%	4·59	1·99 =104·5%	2·08	4·027 =52·3%	6·140
F <sub>2</sub>	6·87 =59·1%	4·06	2·23 =93·7%	2·09	3·257 =45·3%	4·732
F <sub>3</sub>	7·00 =62·8%	4·40	1·90 =98·4%	1·87	3·647 =43·8%	5·248
F <sub>4</sub>	8·75 =56·5%	4·94	2·60 =82·7%	2·15	4·369 =39·8%	6·108
F <sub>5</sub>	5·99 =63·1%	3·78	1·85 =88·1%	1·63	3·701 =45·1%	5·372
G <sub>1</sub>	7·18 =69·6%	5·00	1·92 =111·9%	2·15	3·017 =62·9%	4·917
G <sub>2</sub>	6·62 =90·4%	5·99	2·37 =113·0%	2·68	3·033 =67·9%	5·097
G <sub>3</sub>	6·45 =91·4%	5·90	2·07 =105·3%	2·18	3·607 =54·7%	5·579
G <sub>4</sub>	8·34 =92·8%	7·74	2·92 =95·5%	2·79	3·407 =52·4%	5·193
G <sub>5</sub>	7·76 =81·1%	6·30	2·41 =94·1%	2·27	3·902 =55·8%	6·082

Beim Vergleiche der Ergebnisse müssen hier gleichartige Verdünnungen einander gegenübergestellt werden; es müssen also  $A_1$ - $B_1$ - $C_1$ - $D_1$ - $E_1$ - $F_1$ - $G_1$ ,  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$ - $D_2$ - $E_2$ - $F_2$ - $G_2$  u. s. w. untereinander verglichen werden und kommt man derart zu Resultaten, die folgendermassen zusammengefasst werden können:

Bei der Bestimmung der Flächen- und Volumen-Verminderung nach dem Kochen tritt mit ziemlicher Regelmässigkeit eine Zunahme der Werte, in Prozenten ausgedrückt bei zunehmendem Chromgehalt ein; es wurden bei der Fläche im Durchschnitt Zahlen von 25% bei  $A_1$ - $A_5$ , von 80% bei  $G_1$ - $G_5$  festgestellt. Bei der Volumen-Bestimmung stieg der Durchschnittswert von 65% auf 100% an und konnte hier die merkwürdige Tatsache festgestellt werden, dass bei den Mischungen  $G_1$ ,  $G_2$ , und  $G_3$  Zahlen über 100% erhalten wurden. Dies erklärt sich wohl nur daraus, dass bei diesen Tannin-freien Verdünnungen eine hydrolytische Spaltung des gebundenen Chromsalzes eintritt und die freiwerdenden OH oder  $SO_4$ -Jonen eine Quellung des Leders (bezw. der Blösse) verursacht. Auch die Mischung  $F_1$ , die nur geringe Tannin-Mengen bei verhältnismässiger grosser Verdünnung enthält, zeigt einen Wert über 100.

Bei der Bestimmung der Quellung konnte in allen Fällen eine prozentuelle Zunahme derselben in dem Masse festgestellt werden, als die Chrommengen der Lösungen zunahmen; am geringsten war diese Zunahme natürlich wieder bei der stärksten Verdünnung. Im übrigen zeigte diese Reihe die meisten Unregelmässigkeiten, wie dies schon früher festgestellt werden konnte und kam hier noch der Umstand der Verdünnung diesen Unregelmässigkeiten zugute.

Zusammenfassend kann also wiederholt werden, dass die chemische Untersuchung über den Verlauf der Chrom-Tannin-Kombinationsgerbung die Tatsachen ergab, dass Fläche und Volumen bei der Kochprobe in dem Masse eine steigende Verminderung erfahren, als die Chromgehalte der Gerbstoff-Mischungen abnehmen; hierbei ist aber wieder die Flächen-Abnahme eine bedeutend grössers als die Volumen-Abnahme. Gegenüber Quellungsmitteln zeigen aber die vorwiegend Chrom- bzw. Tannin-garen Leder grössere Werte; minimale Quellung weisen dagegen jene Leder auf, die mittlere Mengen von beiden Gerbstoffen gemeinsam enthalten. Es scheint somit hier ein Analogon zu jenem Verhalten des Tannins vorzuliegen, das sich bei der Hydrolyse des Leders ergab, welches kombiniert mit Formaldehyd und Tannin gegerbt worden war; auch dort vermochte das an und für sich schwach

wirkende Tannin die Hydrolyse des formdehydgaren Leders zu vermindern.<sup>1)</sup> Tannin dürfte also potenzierende Wirkung bei Gegenwart anderer Gerbstoffe aufweisen.

Dieses durch Kurven ausgedrückte Verhalten der Chrom-Tannin-Mischungen gewinnt an Regelmässigkeit, wenn an Stelle der Gerbgeschwindigkeit die Gerbintensität festgestellt wird, d.h. wenn also die Wirkungsdauer der Gerbflüssigkeit eine entsprechend grosse ist und dadurch die Zeit die Einstellung des Gleichgewichtszustandes ermöglicht. Dagegen vermochten jene Reihen, bei denen verdünnte Lösungen zur Anwendung kamen, die Deutlichkeit des regelmässigen Verlaufes nicht zu erhöhen, sondern im Gegenteil zu vermindern; neu war hier aber die Feststellung, dass tanninfreie Chrombrühen bei der Gerbung ein Leder ergeben, das beim Kochen eine Hydrolyse des gebundenen Chromsalzes erfährt und wodurch eine Quellung des Leders bzw. der noch unveränderten Blösse eintritt; ein solches Verhalten konnte biher nur bei lohgarem Leder festgestellt werden.

---

1) GRASSER: Die Hydrolyse des Leders. Journal of the College of Agricult. Hokkaido Imp. University. Vol. XX Pt. 2 S. 49 ff.