



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Die Hydrolyse des Leders
Author(s)	Grasser, G.
Citation	Journal of the College of Agriculture, Hokkaido Imperial University, Sapporo, Japan, 20(2), 49-72
Issue Date	1927-07-11
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/12610">https://hdl.handle.net/2115/12610</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	20(2)_p49-72.pdf



# Die Hydrolyse des Leders

Von

Prof. Dr. G. GRASSER

---

Behandelt man die Cutis der tierischen Haut, die durch das Äschern als sog. Blösse erhalten wird, mit solchen Adstringentien, die man als „Gerbstoffe“ anspricht, so erhält man als Reaktionsprodukt eine Substanz, die ausser der „Ledersubstanz“, d.i. eine chemische oder Adsorptions-Verbindung von Hautsubstanz und Gerbstoff, die noch häufig freien Gerbstoff oder auch ungebundene Hautsubstanz enthält; sie alle zusammen bilden das „Leder“.

Dazu ist vor allem zu bemerken, dass man als Hautsubstanz der Blösse sowohl anatomisch als auch chemisch durchaus nicht von einer einheitlichen Substanz sprechen kann.

Anatomisch besteht die Cutis aus der Papillar- und der Retikularschicht und sind beide Schichten wieder aus Bindegewebsfasern und elastischen Fasern zusammengesetzt; ausser diesen Hauptelementen der Cutis finden sich hier noch Blutkapillare, Drüsen, Haarzwiebeln, Lymphräume, Lymphzellen und Mastzellen als anatomisch mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzte Organe.

Chemisch findet man in diesen verschiedenen Organen ebenfalls verschieden zusammengesetzte, hochmolekulare Stoffe aus der Gruppe der Eiweissstoffe; insbesondere sind hier zu nennen das Kollagen als die wesentlichste Substanz der Fibrillen, das Coriomuroid oder Coriin als interfibrillare Substanz und das Elastin als Substanz der elastischen Fasern. Das Kollagen macht etwa 33%, das Elastin nur etwa 0,3% und das Coriomuroid etwa 0,16% der Cutis einer ausgewachsenen Ochsenhaut aus.

Behandelt man aber die eingangs als „Leder“ definierte Stoffmischung mit kochendem Wasser, so wird sowohl der ungebundene Gerbstoff als auch die teilweise oder gänzlich unveränderte Hautsubstanz

entweder in Lösung gebracht oder durch Hydrolyse in wasserlösliche Substanzen verwandelt werden. Lässt man also kochendes Wasser auf Leder einwirken, so wird stets primär Gerbstoff einerseits, Hautsubstanz andererseits aus dem Leder herausgelöst werden und mehr oder weniger reine „Ledersubstanz“ zurückbleiben. Die beiden genannten primär in Lösung gegangenen Stoffe werden allerdings sofort sekundär in Reaktion treten und eine Art Ledersubstanz bilden, worunter wir ja hauptsächlich die unlösliche Verbindung von Gerbstoff und Hautsubstanz verstehen. Im weiteren Verlaufe der Einwirkung des siedenden Wassers wird aber nicht nur eine Hydrolyse des Gerbstoffes und der Hautsubstanz, sondern auch einerseits eine solche der primär vorhandenen Ledersubstanz, andererseits eine solche der sekundär sich bildenden Gerbstoff-Hautsubstanz-Verbindung eintreten.

Aus der Theorie der Lederbildung wissen wir, dass diese dann als beendet angesehen werden kann, wenn ein Gleichgewichtszustand zwischen „Leder“ und Gerbstofflösung eingetreten ist. Daraus erklärt sich umgekehrt, dass bei Einwirkung von Wasser auf Leder sich wieder ein Gleichgewichtszustand einzustellen sucht, indem das Wasser der Ledersubstanz soviel Gerbstoff entzieht, dass ein Gleichgewichtszustand zwischen der sich nun gebildeten Gerbstofflösung und der Ledersubstanz eingestellt hat. Der Ledersubstanz kann aber durch Wasser nicht allein Gerbstoff entzogen werden, da dieser ja an Hautsubstanz gebunden vorliegt. Es muss also die der herausgelösten Gerbstoffmenge entsprechende Hautsubstanz-Menge ebenfalls in Lösung gebracht werden und gelingt dies ohneweiters, wenn letztere irreversibel gemacht wird, d. h. durch Hydrolyse in solche Stoffe verwandelt wird, die sich nun sekundär nicht mehr ausserhalb des Leders zu Hautsubstanz verbinden können.

Wir haben also in der Hydrolyse des Leders ein Mittel, dieses allmählich aufzuschliessen, d. h. in wasserlösliche Substanzen zu verwandeln. Als Mittel der Hydrolyse steht uns nicht nur Wasser, sondern auch verdünnte Säure und Alkalien zur Verfügung und besitzen diese bekanntlich eine wesentlich erhöhte Hydrolysen-Wirkung. In einer anderen in meinem Institute gleichzeitig durchgeführten Untersuchung konnte ich gemeinsam mit TAGUCHI zeigen, dass sich die Hydrolysen-Wirkung der verschiedenen Säuren bzw. des Wassers gegenüber Blösse ganz verschieden verhält.

In der vorliegenden Untersuchung sollte nun die Hydrolyse der Ledersubstanz als solche durchgeführt werden und wurden zu diesem

Zwecke nicht nur alle chemisch voneinander verschiedenen „Gerbstoffe“ auf Blösse, sondern auch auf Gelatine-Blättchen einwirken gelassen, um so das Problem der Leder-Hydrolyse allseitig zu erschliessen. Die Verwendung von Blösse einerseits, von Gelatine andererseits sollte noch den Unterschied zeigen, den die aus den eingangs genannten Stoffen zusammengesetzte Blösse gegenüber der verhältnismässig einfacher zusammengesetzten Gelatine bei ihrer Überführung in Ledersubstanz und der nun folgenden Hydrolyse derselben aufweist.

Als „Gerbstoff“ wurde mit dem einfachsten, gerbend wirkenden Stoff begonnen, indem Formaldehyd<sup>1)</sup> in alkalischer, saurer und alkoholischer Lösung zur Verwendung gelangte; ihm folgte Chinon<sup>2)</sup> in wässriger und alkoholischer Lösung bzw. ein Gemisch von Chinon und Formaldehyd. Daran schlossen sich Phenol<sup>3)</sup> in alkoholischer Lösung, ein Gemenge aus  $\alpha$ -Naphthol und Formaldehyd<sup>4)</sup> und schliesslich die sog. synthetischen Gerbstoffe<sup>5)</sup> sowohl für sich als auch kombiniert mit Formaldehyd.

Als Typus der echten pflanzlichen Gerbstoffe wurde Tannin (Galläpfelgerbsäure) wieder für sich allein als auch kombiniert mit Formaldehyd angewandt, die beiden anorganischen Gerbstoffe basische Chrom- und Eisensalze für sich bzw. mit Formaldehyd kombiniert bildeten den Abschluss dieser Untersuchung.

Bezüglich der allseitigen Mitverwendung von Formaldehyd sei bemerkt, dass dieser einfache chemische Körper sowohl in der praktischen Gerberei viel benutzt wird, als auch theoretisch ein beliebtes Reagens für gerbereichemische Untersuchungen vorstellt.

Verfasser hat ferner seinerzeit bei der von ihm erfolgten Aufstellung der beiden Begriffe „Gerbgeschwindigkeit“ und „Gerbintensität“<sup>6)</sup> experimentell nachgewiesen, dass Formaldehyd unter allen anorganischen und organischen Gerbstoffen die höchsten Werte für Gerbgeschwindigkeit und Gerbintensität besitzt und war es daher bei der vorliegenden Arbeit von Interesse, zu untersuchen, inwiefern die Gerbintensität des Formaldehyds in Kombination mit anderen Gerbstoffen zur Geltung kommt

---

1) PULLMANN D P R 111408 u. THUAU, Collegium 1909, 363, 211.

2) D R P 206957.

3) MEUNIER u. SEYEWETZ, Collegium 1908, 313, 195.

4) WEINSCHENK, D R P 184449.

5) GRASSER, Synthetische Gerbstoffe, Berlin 1920. GRASSER, Collegium 1920, 602, 234.

6) GRASSER, Collegium 1921, 609, 1.

bezw. ob eine additive Wirkung zustande kommt oder ob diese maximale Gerbintensität des Formaldehyds durch die Wirkung der anderen Gerbstoffe nicht mehr potenzierbar ist.

## 1. Mit Formaldehyd gegerbte Gelatine

a) Gelatine wurde mit Natriumcarbonat-Lösung zwei Stunden lang behandelt, nun die Sodalösung entfernt und an ihrer Stelle Formaldehyd (30% ig) sechzehn Stunden lang einwirken gelassen. Nach beendeter Gerbung zeigte die überschüssige Formaldehyd-Lösung mit Tannin<sup>1)</sup> leichte Fällung. Die gegerbte Gelatine wurde nun mit dest. Wasser genügend lang gewaschen und nun mit Wasser unter Rückflusskühlung auf offener Flamme der Hydrolyse unterworfen. Nach  $\frac{1}{2}$  stündiger Kochdauer war alle Gelatine gelöst, nach 12 stündigem Kochen gab Tannin noch starke Fällung.

b) Gelatine wurde mit einer Mischung aus wässriger Natriumcarbonat-Lösung und Formaldehyd vier Stunden lang behandelt, nach beendeter Gerbung erst kalt, dann heiss gewaschen und nun der Hydrolyse unterworfen. Nach vierstündigem Kochen war alle Gelatine gelöst, die Lösung gab sehr starke Fällung mit Tannin.

c) Gelatine wurde in stark verdünnter Salzsäure zwei Stunden lang quellen gelassen, nun die Salzsäure entfernt und 16 Stunden lang Formaldehyd auf die Gelatine einwirken gelassen; durch diese nachträgliche Formaldehyd-Behandlung nimmt die Quellung der Gelatine noch ganz bedeutend zu. Nach beendeter Gerbung wurde die Gelatine kalt und heiss gewaschen und nun hydrolysiert. Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen war die Gelatine bereits gelöst, eine starke Fällung mit Tannin wurde noch nach 18 stündiger Hydrolysedauer festgestellt.

d) Gelatine wurde in alkoholischer Formaldehyd-Lösung 24 Stunden lang gegerbt und hernach kurz gewaschen und hydrolysiert. Nach fünf Minuten lang dauerndem Kochen war die Gelatine bereits vollständig aufgelöst, nach achtstündigem Kochen gab Tannin noch starke Fällung.

Die rasche Auflösung der Gelatine in siedendem Wasser bewies, dass Formaldehyd in alkoholischer Lösung nicht zu gerben vermag.

---

1) Unter „Tannin“ als Eiweiss-Reagens ist bei allen folgenden Versuchen eine Lösung von 12 g Tannin in 25 ccm Essigsäure und Auffüllen dieser Lösung auf 250 ccm mit dest. Wasser gemeint.

## 2. Mit Formaldehyd gegerbte Blösse

a) Blössenschnitzel wurden 24 Stunden lang mit einer Mischung aus Natriumcarbonat und Formaldehyd gegerbt, hernach gut gewaschen und mit kochendem Wasser hydrolysiert. Nach zehn Minuten langer Hydrolyse konnte noch keinerlei Veränderung der Blösse festgestellt werden.

Nach 7 stündigem Kochen war die Blösse ebenfalls kaum verändert, die Flüssigkeit klar und farblos; sie gab mit Tannin keine Fällung; eine solche trat erst sehr stark auf, als noch mit Salzsäure angesäuert wurde. Alkohol-Zusatz verursachte starke Opaleszenz.

Nach 16 stündiger Hydrolyse konnte derselbe Befund festgestellt werden. Alkohol-Zusatz gab leichte flockige Fällung.

Nach 30 stündiger Hydrolyse waren die Blössenschnitzel merklich dünn geworden, die Flüssigkeit war leicht getrübt und wurde sie durch Tannin+Salzsäure stark gefällt; durch Alkohol-Zusatz konnte klebrige Fällung erzielt werden.

Nach 80 stündiger Hydrolyse waren von den Blössenschnitzeln nur mehr dünne Narbenschichten vorhanden, die Flüssigkeit war leicht getrübt und besass blassbraune Farbe. Tannin gab starke Fällung, Alkohol leichte Trübung.

b) Der gleiche Versuche wie vorher wurde nun insofern abgeändert, dass gegerbte Blösse *a)* im nassen Zustande, *β)* nach erfolgter vollständigem Auftrocknen mit n-HCl der Hydrolyse unterworfen wurden:

*a)* Nach 45 Minuten langem Kochen war die Blösse vollständig aufgelöst.

Nach 7 stündigem Kochen hatte sich eine trübe Flüssigkeit gebildet, deren Filtrat eine weingelbe Farbe besass. Sie gab mit Tannin+HCl keinerlei Fällung. Ein überschüssiger Zusatz von Natriumhydroxyd liess das Filtrat unverändert, kocht man aber nun kurze Zeit, so fallen unlösliche Flocken aus. Nach fünfständigem Kochen mit Natriumhydroxyd hat sich die Flüssigkeit stark getrübt, ein HCl-Zusatz ändert sie nicht.

*β)* Nach einstündigem Kochen war die Blösse vollständig aufgelöst, die Lösung gab mit Tannin+HCl nur eine Spur einer Fällung.

Nach weiterem fünfständigem Kochen ändert sich nichts. Fügt man nun überschüssige Natriumhydroxyd-Lösung hinzu und kocht zwei Stunden lang, so tritt Trübung ein.

c) Mit Alkohol vollständig entwässerte Blösse wurde durch alkoholischen Formaldehyd 24 Stunden lang gegerbt und nun mit Wasser der Hydrolyse unterworfen.

Nach zweistündigem Kochen hatte sich die Blösse bis auf ein ganz leichtes Zusammenziehen nicht verändert.

Nach 22 stündigem Kochen hat die Blösse glasigen Charakter angenommen, an Volumen aber keinerlei Änderung erfahren. Die Hydrolysen-Flüssigkeit stellt eine klare, gelbe Flüssigkeit vor, die durch Tannin gefällt wird.

Nach 55 stündigem Kochen hatte sich nichts weiter verändert.

Wurde diese Hydrolyse an Stelle von Wasser mit n-HCl durchgeführt, so trat nach einstündigem Kochen eine feinflockige Auflösung der Blösse ein; diese Auflösung geht nach weiterem halbstündigem Kochen in eine feinflockige Suspension über.

Schliesslich wurde obiger Versuch der Gerbung mit alkoholischem Formaldehyd noch derart variiert, dass während der Einwirkung des Formaldehyds ein kleiner Zusatz von n-NaOH angewandt wurde. Die nun durchgeführte Hydrolyse mit kochendem Wasser verlief anfänglich gleich, wie oben ohne Anwendung von Natriumhydroxyd; nach 55 stündigem Kochen hatte sich hier aber eine stark gequollene, leimartige Gallerte von der Form der Blössenschnitzel gebildet, die durch leichten Druck zerfiel. Die Hydrolysen-Flüssigkeit gab mit Tannin eine starke Fällung. Bei diesem Versuche konnte in den Anfangsständen in der Hydrolysen-Flüssigkeit deutlich alkalische Reaktion nachgewiesen werden.

Als letzter Parallelversuch wurde die mit Formaldehyd + NaOH in alkoholischer Lösung gegerbte Blösse nach beendeter Gerbung tagelang mit dest. Wasser ausgewaschen, um jede Spur Alkali zu entfernen. Dieses alkalifreie Formalinleder der wässrigen Hydrolyse unterworfen ergab nach 80 stündigem Kochen gelbe, leimartige Stückchen von der Form des ursprünglichen Leders, deren Narbenschicht noch vollkommen unversehrt war. Die Hydrolysen-Flüssigkeit war blassgelb und klar und gab mit Tannin eine vollständige, unlösliche Fällung. Die Abwesenheit des Alkalis konnte also die Hydrolyse nicht verlangsamen und handelt es sich bei allen formaldehydgaren Ledern darum, dass bei Beginn der Hydrolyse der Formaldehyd abgespalten wird und die zurückbleibende Blösse nun der normalen wässrigen Hydrolyse unterworfen wird.

Diese Versuchsreihe bewies also, dass Alkalien bzw. Säuren zwar

die Gerbwirkung des Formaldehyds stark begünstigen, bei der Hydrolyse aber noch zersetzungsbe fördernd zu wirken im Stande sind.

### 3. Mit Chinon gegerbte Gelatine.

a) Gelatine in wässriger Chinon-Lösung gegerbt und gut gewaschen, bildet weiche, schwarzbraune, undurchsichtige Folien; diese der Hydrolyse mit kochendem Wasser unterworfen gab nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Kochen keinerlei Veränderung der Gelatine.

Nach 7 stündigem Kochen war die Gelatine ebenfalls noch vollkommen unverändert, die Lösung gab mit Tannin eine Spur Opaleszenz.

Nach 15 stündigem Kochen hatte die Gelatine sich auch noch nicht verändert, die Flüssigkeit bildete aber eine klare, hellbraune Lösung, die durch Tannin + HCl stark gefällt wurde.

Wurde die Hydrolyse aber mit n-HCl durchgeführt, so trat bereits nach 5 Minuten langem Kochen vollkommene Auflösung der Gelatine zur braunen Flüssigkeit ein. Diese Hydrolyse 7 Stunden lang fortgesetzt, ergab eine braune Flüssigkeit, die durch Tannin nicht gefällt wurde.

b) Wurde die Gerbung der Gelatine in alkoholischer Chinon-Lösung durchgeführt und nun mit kochendem Wasser hydrolysiert, so trat bereits nach 5 Minuten langem Kochen leichte Deformation der Gelatine ein.

Nach einstündigem Kochen waren die Gelatine-Blättchen sehr dünn geworden, nach 8 stündigem Kochen in zahlreiche, kleine, dünne Blättchen zerteilt worden; die Hydrolysen-Flüssigkeit gab mit Tannin sehr starke Ausfällung.

Dieser Versuch beweist wieder, dass Chinon in alkoholischer Lösung nur wenig zu gerben vermag,

### 4. Mit Chinon gegerbte Blösse.

a) Blössenschnitzel mit wässriger Chinon-Lösung gegerbt, gewaschen und der Hydrolyse mit kochendem Wasser unterworfen, ergaben nach 5 Minuten langem Kochen ein leichtes Zusammenziehen der Chinonleder.

Nach zweistündigem Kochen hatte sich das Leder nicht verändert, die Flüssigkeit dagegen leicht kolloidal getrübt.

Nach 23 stündigem Kochen war die Lederform noch restlos gewahrt

geblieben, das schwarze Leder konnte aber leicht zu gummiartigem Pulver zerdrückt werden. Die Flüssigkeit hatte braune Farbe angenommen. Auch nach 44 stündigem Kochen hatte sich nichts weiter verändert; die braune Lösung wurde durch Tannin stark gefällt.

b) Nasse Blössenschnitzel wurden in alkoholischer Chinon-Lösung gegerbt; die Hydrolyse mit kochendem Wasser gab:

Nach 5 Minuten keine merkliche Veränderung.

Nach  $7\frac{1}{2}$  stündigem Kochen hatten sich die Chinonleder-Stückchen nicht verändert, sie waren aber hart und elastisch geworden; die blassbraune Hydrolysen-Flüssigkeit gab mit Tannin+HCl eine Spur kolloidale Trübung.

Nach 15 stündigem Kochen hatte sich nichts weiter geändert.

Nach 36 stündigem Kochen konnte die in Form unveränderte gebliebenen Chinonleder zu einem elastischen Pulver zerdrückt werden; die rotbraune klare Hydrolysen-Flüssigkeit gab mit Tannin stark kolloidale Trübung, mit Tannin+HCl starke Fällung.

### 5. Mit Chinon+Formaldehyd gegerbte Gelatine.

Gelatine in wässriger Chinon-Formaldehyd-Lösung gegerbt und der Hydrolyse durch kochendes Wasser unterzogen, ergab:

Nach  $7\frac{1}{2}$  stündigem Kochen unveränderte Gelatine und blassbraune, klare Flüssigkeit, die durch Tannin stark gefällt wurde.

Nach 15 Stunden Kochen ebenso.

Nach 36 stündigem Kochen war die Gelatine vollständig gelöst und bildete eine dunkelbraune, klare Flüssigkeit, die leicht nach Formaldehyd roch und durch Tannin vollständig gefällt wurde.

Die kombinierte Chinon-Formaldehyd-Gerbung konnte also keine erhöhte Gerbintensität gegenüber der gewöhnlichen Chinongerbung aufweisen.

### 6. Mit Phenol gegerbte Blösse.

Mit Alkohol entwässerte Blösse wurde mit alkoholischer Phenol-Lösung gegerbt und dieses Phenolleder der Hydrolyse mit kochendem Wasser unterworfen.

Nach 5 Minuten langem Kochen hatte sich das Leder etwas zusammengeschrumpft.

Nach zweistündigem Kochen trat keine weitere Veränderung ein.

Nach 15 stündigem Kochen hatte sich das Volumen des Leders etwa um ein Drittel verringert.

Nach 22 stündigem Kochen sind vom Leder nur mehr die Narbenschichten erhalten geblieben; die blassgelbe, klare Hydrolysen-Flüssigkeit wurde durch Tannin + HCl vollständig gefällt, Brom-Wasser gibt keine Fällung und Eisensalze keine Färbung. Das Phenol scheint somit bei der Hydrolyse des Leders an die hydrolysierte Hautsubstanz gebunden worden zu sein.

### **7. Mit $\alpha$ -Naphthol + Formaldehyd gegerbte Gelatine.**

a) Gelatine zuerst 24 Stunden mit einer Formaldehydlösung behandelt und hernach wieder 24 Stunden lang in eine wässrige  $\alpha$ -Naphthol-Lösung eingelegt, ergab ein leicht milchig getrübt, blassbraun gefärbtes Reaktionsprodukt. Dieses der Hydrolyse unterworfen, gab nach

30 Minuten langem Kochen keinerlei Veränderung.

Nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Kochen war die Gelatine etwa zur Hälfte in Lösung gebracht.

Nach 7 stündigem Kochen hatte sich eine farblose Flüssigkeit gebildet, in der zahlreiche unlösliche Flocken verteilt waren; die klare Lösung gab mit Tannin Spur Opaleszenz.

Nach 14 stündigem Kochen war die ganze Gelatine zur feinflockigen Masse aufgeschlossen; das farblose Filtrat gab mit Tannin leichte Opaleszenz, durch weiteren Zusatz von HCl entstand erst starke Ausfällung.

Wurde bei der Hydrolyse aber an Stelle von Wasser n-HCl benutzt, so trat bereits nach 10 Minuten langem Kochen vollständige Auflösung ein. Nach 6 stündigem Kochen hatte sich eine klare, hellbraune Flüssigkeit gebildet, die mit Tannin keine Fällung, aber nach Zusatz von HCl starke, unlösliche Ausfällung gab.

b) Gelatine wurde nun in einer alkoholischen Lösung von Formaldehyd +  $\alpha$ -Naphthol 24 Stunden lang gegerbt und bildet das Reaktionsprodukt hellbraune, durchsichtige Blättchen. Der Hydrolyse mit kochendem Wasser unterworfen war nach 8 stündigem Kochen die Gelatine noch vollständig unverändert; die klare, blassbräunliche Flüssigkeit gab aber mit Tannin starke Ausfällung.

Diese beiden Versuche beweisen die starke Gerbwirkung einer Mischung aus Formaldehyd und  $\alpha$ -Naphthol, die sich hierbei zu ger-

benden Methylen-Verbindungen vereinigen. Letztere sind alkohollöslich und vermögen daher gerbend zu wirken.

Bringt man aber zu einer *wässerigen* Lösung von  $\alpha$ -Naphthol-Formaldehyd hinzu, so bildet sich ziemlich rasch das wasserunlösliche Methylendinaphthol und vermag dieses nicht zu gerben. Man muss daher die beiden Komponenten  $\alpha$ -Naphthol und Formaldehyd *nacheinander* in gesonderten Bädern auf die zu gerbende Gelatine bezw. Blösse einwirken lassen, um vollen Gerbeffekt zu erzielen.

### 8. Mit $\alpha$ -Naphthol+Formaldehyd gegerbte Blösse.

Blössenschnitzel wurden in einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Naphthol und Formaldehyd 24 Stunden lang gegerbt. Diese der Hydrolyse mit kochendem Wasser unterzogen, zeigte nach 8 stündigem Kochen keine besondere Veränderung, aber die Flüssigkeit hatte sich leicht kolloidal getrübt und gab mit Tannin eine stärkere kolloidale Trübung, nach Zusatz von HCl ganz leichte Fällung.

Nach 15 stündigem Kochen hatte sich nichts weiter geändert.

Nach 36 stündigem Kochen war das Leder der Form nach fast unverändert, hatte aber braune Farbe angenommen und liess sich leicht zu einem elastischen Pulver zerdrücken. Die farblose und klare Flüssigkeit roch leicht nach Formaldehyd und gab mit Tannin leichte, nach Zusatz von HCl stärkere, feinflockige Fällung.

### 9. Mit Neradol D gegerbte Gelatine.

Gelatine mit einer 3°Bé. starken Lösung teilweise anneutralisierter Dikresylmethandisulfosäure (Neradol D) 72 Stunden lang behandelt und gut gewaschen, ergab ein milchweisses, opakes, zähes und weiches Reaktionsprodukt.

a) Dieses mit kochendem Wasser der Hydrolyse unterworfen, schmolz sofort beim Aufkochen.

Nach 12 stündigem Kochen hatte sich am Boden des Kochkolbens wenig einer unlöslichen Masse abgeschieden, die Flüssigkeit war leicht milchig getrübt und gab mit Tannin starke Fällung.

Nach 30 stündigem Kochen war die unlösliche Masse sehr gering geworden, die klare, blassgelbe Flüssigkeit wurde durch Tannin stark gefällt, mit Eisensalz gab sie blaugraue Fällung, durch salzsaures Anilin wurde sie nicht gefällt. Brom-Wasser gab leichte Fällung.

Essigsäure oder Salpetersäure gab erst leicht Fällung, die in überschüssiger Säure aber wieder leicht löslich war. Gelatine gab keine Fällung.

b) Wurde die neradolgare Gelatine mit kochender n-HCl hydrolysiert, so entstand sofort beim Aufkochen eine klare, gelbe Flüssigkeit.

Nach 8 stündigem Kochen hatte sich nichts geändert, aber beim Abkühlen der Flüssigkeit trat Trübung unter Abscheidung von wenig Flocken ein. Das Filtrat gab mit Tannin keinerlei Trübung oder Fällung. Mit Eisensalz wurde blaugrüne Färbung, mit Bromwasser starke Fällung, mit Bariumchlorid + Salpetersäure aber keine Fällung erhalten; auch Gelatine gab keinerlei Fällung.

Diese Versuche zeigen, dass die Sulfosäure des Neradols in der damit gegerbten Gelatine noch stark zur Wirkung kommt, wenn man sie der wässrigen Hydrolyse unterwirft. In der Hydrolysen-Flüssigkeit kann das Phenol noch durch die Eisen- und Brom-Reaktion nachgewiesen werden, ungebundenes bzw. abgespaltenes Neradol konnte jedoch nicht festgestellt werden; es scheint sich also bei der Hydrolyse mit Wasser oder Salzsäure vollständig zu nichtgerbenden Stoffen (Phenol) abgebaut zu haben.

### **10. Mit Neradol D gegerbte Blösse.**

Blösse wurde mit einer 3° Bé. starken Neradol D-Lösung 72 Stunden lang behandelt, gewaschen und der wässrigen Hydrolyse kochend unterworfen.

Nach 5 Minuten langem Kochen war das Leder stark zusammengeschrumpft und hatte leimartige Farbe angenommen.

Nach 7½ stündigem Kochen hatte sich das Leder nicht weiter verändert, die spur milchig getrübe Flüssigkeit gab mit Tannin starke Fällung, mit Eisensalz blaue Fällung, mit Bariumchlorid + Salpetersäure starke unlösliche Fällung.

Nach 28 stündigem Kochen hatte sich das Leder zur klebenden Masse verwandelt, die Flüssigkeit war leicht weisslich getrübt; Tannin gab starke Fällung, Eisensalz blaue Fällung, Bariumchlorid + Salpetersäure unlösliche Fällung. Die klebrige Leder Masse stellte erkaltet eine braune, harte und spröde Masse vor, die in kochender Natronlauge ziemlich gut löslich war und aus deren Lösung Salzsäure wieder unlöslich ausfällt; diese Fällung schmolz in heissem Wasser.

Neradol D hatte also auf Blösse stärker gerbend als auf Gelatine

eingewirkt, trotzdem macht sich aber auch hier die Gegenwart der Sulfosäure rasch bemerkbar. Bei der Hydrolyse konnten ebenfalls die Spaltprodukte des Neradol D nachgewiesen werden.

### 11. Mit Neradol D und Formaldehyd gegerbte Gelatine.

Mit Formaldehyd gegerbte Gelatine wurde mit einer 3° Bé. starken Neradol D-Lösung drei Tage lang nachgegerbt; die Formaldehyd-Gelatine veränderte hierbei nicht ihr Aussehen und blieb farblos und durchsichtig. Durch Hydrolyse mit kochendem Wasser war die Gelatine nach fünf Minuten langem Kochen bereits geschmolzen.

Nach 6 stündigem Kochen hatte sich am Boden des Kochkolbens eine geschmolzene Masse abgeschieden, darüber befand sich eine klare, farblose Flüssigkeit, die durch Tannin stark gefällt wurde.

Nach 20 und 27 stündigem Kochen hatte sich nichts weiter geändert; die Flüssigkeit gab aber mit Eisensalz blaugrüne Färbung, Bariumchlorid + Salpetersäure gab keine Fällung.

Dieser Versuch bewies, dass eine Nachbehandlung der formaldehydgaren Gelatine mit Neradol D keine weitere Gerbwirkung d. h. keine Zunahme der Gerbintensität zur Folge hatte; ein Teil des adsorbierten Neradol D konnte in der Hydrolysen-Flüssigkeit durch seine Eisen-Reaktion nachgewiesen werden.

### 12. Gerbung von Blösse mit Formaldehyd + Neradol D.

Formaldehydgerbte Blösse wurde mit Neradol D wie üblich nachgegerbt und nach dem Auswaschen der wässrigen Hydrolyse unterworfen.

Nach 5 Minuten langem Kochen war die Blösse bereits stark zusammengeschrumpft.

Nach 2 stündigem Kochen hatte die Blösse leimige Struktur angenommen.

Nach 15 stündigem Kochen war die Hälfte der Blösse aufgeschlossen.

Nach 22 stündigem Kochen war die Blösse in knetbare Stückchen verwandelt, die sich pulverig verreiben lassen. Die klare, farblose Flüssigkeit wurde durch Tannin stark und durch Eisensalz blaugrau gefällt.

Dieser Versuch zeigte, dass die Nachbehandlung des formaldehyd-

garen Leders mit Neradol D insofern ungünstig beeinflusst, als die Sulfosäure des Naradols bei der wässrigen Hydrolyse beschleunigend auf die Auflösung der Blösse wirkt.

### **13. Gerbung von Gelatine mit Neradol ND.**

Gelatine wurde mit 3° Bé. starke Lösung von teilweise anneutralisierte Dinaphthylmethandisulfosäure (Neradol ND) 72 Stunden lang gegerbt und gewaschen und stellte eine gelblichweisse, wenig durchsichtige Substanz vor.

a) Die wässrige Hydrolyse dieser Gelatine gab ein sofortiges Schmelzen derselben.

Nach 12 stündigen Kochen gab die Spur getrübe Flüssigkeit mit Tannin starke Fällung, am Boden des Kochkolbens befand sich aber noch viel Ungelöstes.

Nach 30 stündigem Kochen hatte sich nichts weiter geändert, die hellgelbe, klare Lösung gab mit Tannin starke Fällung, salzsaures Anilin gab keine Fällung, Bariumchlorid + Salpetersäure gab leichte Fällung.

b) Die Hydrolyse mit n-HCl ergab nach 15 stündigem Kochen eine klare, blassgelbe Flüssigkeit, die sich beim Abkühlen trübt; am Boden des Kochkolbens hatte sich ganz wenig Unlösliches abgeschieden. Die Lösung gab gleiche Reaktion, wie oben, nur die Bariumchlorid + Salpetersäure-Reaktion fiel aus.

### **14. Gerbung von Blösse mit Neradol ND.**

Die mit einer 3° Bé. starken Neradol ND-Lösung gegerbte und hernach gewaschene Blösse wurde der wässrigen Hydrolyse unterworfen.

Nach 5 Minuten langem Kochen hat das Leder schon stark leimigen Charakter angenommen.

Nach zweistündigem Kochen hat das Leder an Volumen um die Hälfte abgenommen.

Nach 23 stündigem Kochen verblieb nur mehr wenig Leder, das hauptsächlich aus der Narbenschicht bestand.

Nach 44 stündigem Kochen hat das Leder weiter nicht mehr an Volumen abgenommen; die gelbe, klare Flüssigkeit gab mit Tannin starke Fällung, mit Bariumchlorid ebenfalls starke Fällung, die aber in Essigsäure etwas, in Salpetersäure vollständig löslich ist.

Dieser Versuch zeigt wieder, dass die Sulfosäure des Neradols die Hydrolyse des Leders sehr beschleunigt.

### 15. Gerbung von Gelatine mit Formaldehyd + Neradol ND.

Formaldehydgerbte Gelatine wurde mit einer Neradol ND-Lösung von 3° Bé. zwei Tage lang nachbehandelt, wodurch eine hellgelbe, ganz durchsichtige Masse erhalten wurde, Diese mit Wasser hydrolysiert ergab nach fünf Minuten langem Erhitzen vollkommenes Schmelzen der Gelatine.

Nach 27 stündigem Kochen wurde eine geschmolzene Masse und blassgelbe, klare Flüssigkeit erhalten; letztere gab mit Tannin starke, mit Gelatine mässig starke Fällung, Bariumchlorid gab eine Fällung, die aber in Salzsäure löslich war.

Dieser Versuch zeigt, dass die Sulfosäure des Neradols auch hier die Hydrolyse der Formaldehydgelatine beschleunigt und ein Teil des durch diese Nachbehandlung adsorbierten Neradols als solches in der Hydrolysen-Flüssigkeit enthalten bleibt und dort mit Gelatine Fällung gibt.

### 16. Gerbung von Gelatine mit Ordoval GG.

Gelatine in einer 5° Bé. starken Ordoval GG-Lösung (synthet. Gerbstoff aus höheren arom. Kohlenwasserstoffen) gegerbt, ergab ein dunkelbraunes, wenig durchsichtiges Reaktions-Produkt; dieses wurde gewaschen und der wässrigen Hydrolyse unterworfen. Es schmolz sofort beim Aufkochen.

Nach 12 stündigem Kochen weist der Kolbenboden noch viel Unlösliches auf, die klare, blassbraune Flüssigkeit gab mit Tannin starke Fällung.

Nach 30 stündigem Kochen hat sich nichts geändert; die braune, klare Flüssigkeit wurde durch Tannin stark gefällt, mit Bariumchlorid wurde Fällung erhalten, die in Salpetersäure löslich ist.

Diese Hydrolyse mit n-HCl durchgeführt, ergab nach 15 stündigem Kochen eine braune, klare Flüssigkeit und eine unlösliche, dunkel-farbige, pulverige Masse. Die Flüssigkeit gab mit Tannin feinflockige Fällung und mit Gelatine ebenfalls eine leichte feinflockige Fällung.

### **17. Gerbung von Blösse mit Ordoval GG.**

Blösse mit Ordoval GG-Lösung von 5° Bé. 72 Stunden lang gegerbt und gewaschen, gab bei der Hydrolyse mit Wasser nach zweistündigem Kochen eine blassbraune, klare Flüssigkeit und etwas braune, unlösliche, schleimige Masse; das Leder hatte an Volumen um die Hälfte abgenommen.

Nach 23 stündigem Kochen war vom Leder nur mehr die Narbenschicht erhalten.

Nach 44 stündigem Kochen hatte sich nichts weiter geändert, die braune Flüssigkeit wurde durch Tannin vollständig gefällt, Salpetersäure gab Fällung, die in überschüssiger Säure löslich war. Bariumchlorid + Salpetersäure gab keine Fällung.

### **18. Gerbung von Gelatine mit Formaldehyd + Ordoval GG.**

Formaldehydgerberte Gelatine nimmt durch die Nachgerbung mit Ordoval GG eine rotbraune Farbe an, ohne aber an Durchsichtigkeit zu verlieren, Diese mit Wasser hydrolysiert, war nach 5 Minuten dauerndem Kochen bereits geschmolzen.

Nach 27 stündigem Kochen blieb eine schwarzbraune, geschmolzene Masse am Boden des Kochkolbens, die klare, hellbraune Flüssigkeit wurde durch Tannin stark gefällt, Gelatine gab eine Spur Opaleszenz, Bariumchlorid + Salpetersäure gab keine Fällung.

Auch hier hat der synthetische Gerbstoff eine etwas raschere Hydrolyse bewirkt, die bei der schwachen Acidität dieses Gerbstoffes allerdings viel weniger zur Geltung kam.

### **19. Mit Tannin gegerbe Gelatine.**

Gelatine mit wässriger Galläpfelgerbsäure gegerbt, ergab ein bläulichweisses, etwas durchsichtiges Reaktionsprodukt.

a) Der wässrigen Hydrolyse unterworfen, schmilzt es sofort beim Aufkochen und bildet eine milchig getrübe Flüssigkeit.

Nach 18 stündigem Kochen wurde eine hellgrüne, klare Flüssigkeit mit wenig unlöslichem Bodensatz erhalten; die Lösung gab mit Tannin starke, kolloidale Trübung, ein Zusatz von HCl erzeugte erst starke Fällung, Eisensalz gibt tiefblaue Färbung, Gelatine keine Fällung.

b) Mit n-HCl hydrolysiert, gibt beim Aufkochen sofort eine klare, weingelbe Flüssigkeit.

Nach 6 stündigem Kochen hat sich weiter nichts geändert, die Flüssigkeit wurde durch Tannin nicht gefällt, Eisensalz + Acetat gab aber blauschwarze Fällung, Natriumhydroxyd leichte Dunkelfärbung, Gelatine gab keine Fällung.

Dieser Versuch zeigte, dass Tannin-gegerbte Gelatine rasch durch Wasser hydrolysiert wird und die Lösung wohl freies Tannin, aber keine Gelatine enthielt. Durch die saure Hydrolyse war schliesslich das Tannin zu Gallussäure aufgespalten worden.

## 20. Mit Tannin gegerbte Blösse.

Blösse mit wässriger Tanninlösung gegerbt, gab hellgraubraunes Leder; dieses wurde der wässrigen Hydrolyse unterworfen.

Nach 5 Minuten langem Kochen hatte sich das Leder etwas zusammengezogen.

Nach zweistündigem Kochen war das Leder stark gequollen und bildete schleimige Stücke in der leicht kolloidal getrühten Flüssigkeit.

Nach 24 stündigem Kochen hatte sich eine braune, leicht getrühte Flüssigkeit gebildet, die noch sehr viel schwammige Ledermassen enthielt.

Nach 44 stündigem Kochen hatte sich nichts weiter geändert, die Lösung gab mit Tannin starke Fällung, nach Zusatz von Salzsäure vollständige Ausfällung, Eisensalz gab dunkelblaue Fällung, Gelatine keine Fällung.

Die Gerbung der Blösse mit Tannin hat also ein gegen Hydrolyse wenig beständiges Leder bewirkt.

## 21. Mit Formaldehyd und Tannin gegerbte Gelatine.

Formaldehydgegerbte Gelatine wurde mit wässriger Tannin-Lösung nachgegerbt, wodurch die ursprünglich durchsichtige Formaldehyd-Gelatine durchsichtig blieb, aber eine schmutzig hellbraune Farbe annahm; die wässrige Hydrolyse ergab:

Nach 5 stündigem Kochen vollständig unveränderte Gelatine.

Nach 13 stündigem Kochen hatte sich die Gelatine dunkelbraun oxydiert und war zu kleineren Flocken aufgeteilt worden; die klare, hellbraune Flüssigkeit gab mit Tannin leichte Opaleszenz, ein Zusatz

von Salzsäure gab erst starke Fällung; Eisensalz gab blaue Färbung, Gelatine + HCl keine Fällung.

Nach 27 stündigem Kochen hatte sich nichts weiter verändert.

Dieser Versuch ergab die auffallende Tatsache, dass die gegen kochendes Wasser minder beständige Gelatine durch Nachbehandlung mit Tannin bedeutend an Resistenz gewann, trotzdem die alleinige Tannin-Gerbung gegenüber Gelatine äusserst schwache Gerbwirkung in Bezug auf Hydrolyse aufwies. Der vorliegende Fall ist der erste, bei dem eine Potenzierung der Gerbwirkung durch einen an und für sich minder stark wirkenden Gerbstoff erfolgte. Diese Wirkung dürfte darauf zurückzuführen sein, dass der Formaldehyd der Formaldehydgelatine mit dem Tannin in Reaktion tritt unter Bildung wasserunlöslichen Methylen-ditannins, das nun die Hydrolyse der Gelatine wirksam verhindert.

## **22. Gerbung von Blösse mit Formaldehyd und Tannin.**

Mit Formaldehyd gegerbte Blösse wurde durch wässrige Tanninlösung nachgerberbt; die wässrige Hydrolyse ergab nach 5 Minuten langem Kochen ein leichtes Zusammenziehen des Leders.

Nach zweistündigem Kochen hatte sich das Leder dunkelbraun gefärbt.

Nach 15 stündigem Kochen hatte sich das Leder in eine dunkelbraune, klebrige Masse verwandelt.

Nach 22 stündigem Kochen hatte sich nichts weiter geändert, die klare, blassbraune Flüssigkeit gab mit Tannin kolloidale Trübung, ein Zusatz von Salzsäure ergab erst eine vollständige Fällung. Eisensalz gab tiefblaue Färbung, Calciumhydroxyd graublaue Fällung, Kupfersulfat + Ammoniak Fällung, die im überschüssigen Ammoniak löslich war. Gelatine gab keine Fällung. Diese Lösung reagierte sauer.

Dieser Versuch beweist, dass sich das bei der Hydrolyse abspaltende Tannin zu Gallussäure hydrolysierte und diese auf das Formaldehydleder hydrolysierend einwirkte. Da hier eine Verringerung der Hydrolysenbeständigkeit eintrat, bei der gleichen Gerbstoff-Folge aber bei Blösse eine gegenteilige Wirkung eintrat, muss angenommen werden, dass die homogene Gelatinemasse resistenter als die faserige Blösse bei solchen Prozessen sich verhält.

### 23. Mit Chrom gegerbte Gelatine.

Gelatine wurde mit basischem Chromsulfat ( $\text{CrOHSO}_4$ ) 24 Stunden lang behandelt und gut gewaschen; das Reaktionsprodukt stellte eine dunkelgrüne, durchsichtige, harte und spröde Masse vor.

a) Mit Wasser hydrolysiert, konnte nach 6 stündigem Kochen noch keine Formveränderung der Chromgelatine wahrgenommen werden; die Lösung gab aber mit Tannin starke Fällung.

Nach 14 stündigem Kochen waren die Gelatineflocken ziemlich klein geworden, die grüne Lösung gab mit Tannin starke Fällung, Chrom liess sich auf nassem Wege nicht nachweisen. Es wurde nun diese Lösung abgegossen und neues Wasser zugegeben.

Nach weiteren 12 stündigem Kochen bleiben nur mehr wenige Flocken ungelöst, die hellgrüne Flüssigkeit gab mit Tannin leichte Fällung, Chrom liess sich auch hier nicht nachweisen. Nun wurde diese Lösung abermals weggegossen und frisches Wasser zugefügt.

Nach nochmaligem 16 stündigem Kochen blieben noch zahlreiche unlösliche Flocken zurück, die blassgrüne Flüssigkeit gab mit Tannin nur mehr leichte Fällung.

b) Mit  $n\text{-HCl}$  hydrolysiert, war die ganze Gelatine nach 15 Minuten langem Kochen vollständig gelöst und bildete eine grüne Lösung.

Nach weiteren dreistündigem Kochen gab Tannin keine Fällung; Natriumcarbonat gab nur eine Spur Fällung, die erst durch Kochen etwas deutlicher wurde. Nach dem Filtrieren resultierte eine grüne Lösung, die nun mit Tannin leichte Fällung gab.

Dieser Versuch zeigt, dass bei der wässrigen Hydrolyse unverändertes Eiweiss abgespalten wird, das durch Tannin fällbar ist. Chrom scheint dagegen komplex gebunden vorzuliegen. Die vollständige Zerstörung der Chromgelatine geht aber nur langsam vor sich und ist Chrom so fest gebunden, dass bis zur völligen Hydrolyse der Chromgehalt in derselben gebunden bleibt.

Die saure Hydrolyse zeigt dagegen, dass die Flüssigkeit zuerst durch Tannin nicht gefällt wird, es ist also das Chrom an Eiweiss gebunden, Erst durch Erhitzen dieser Flüssigkeit mit Natriumcarbonat wird etwas Chrom abgespalten und unlöslich ausgefällt, das Filtrat enthält nun eine entsprechende Menge freier Eiweissstoffe, die nun durch Tannin fällbar sind.

## 24. Mit Chrom gegerbte Blösse.

Blösse mit basischem Chromsulfat gegerbt und hernach mit Natriumcarbonat neutralisiert und gewaschen, gab kochbeständiges Chromleder. Dieses der wässrigen Hydrolyse unterworfen ergab :

Nach 5 Minuten langem Kochen vollkommen unverändert.

Nach  $7\frac{1}{2}$  stündigem Kochen hat sich das Leder wenig verändert, die Flüssigkeit ist klar und blass grün gefärbt und gibt mit Tannin eine starke Fällung. Chrom ist nicht ohneweiters nachweisbar.

Nach 28 stündigem Kochen waren vom Leder nur mehr narben-seitige Stückchen vorhanden ; die grüngefärbte, leicht getrübbte Flüssigkeit gibt mit Tannin starke Fällung, Chrom ist nicht nachweisbar. Die Flüssigkeit mit Salpetersäure gekocht und mit Natriumcarbonat neutralisiert, gibt keine Fällung.

## 25. Mit Formaldehyd und Chrom gegerbte Gelatine.

Mit Formaldehyd gegerbte Gelatine wurde mit basischem Chromsulfat nachgegerbt, gewaschen und nun der Hydrolyse unterworfen.

a) Die wässrige Hydrolyse gab beim Aufkochen keinerlei Veränderung.

Nach 12 stündigem Kochen haben sich die Gelatine-Blättchen teilweise verkleinert, die klare Lösung gab mit Tannin starke Opaleszenz.

Nach 30 stündigem Kochen ist ein Teil der Gelatine gänzlich aufgeschlossen, die übrige ist in kleine Stückchen verwandelt. Die grüne Flüssigkeit gibt mit Tannin starke Fällung. Chrom ist nicht fällbar. Erst durch Behandeln mit Natriumsuperoxyd entsteht gelbe Lösung, in der nun die Chromsäure durch Bariumchlorid fällbar ist.

b) Die Hydrolyse mit n-HCl gab beim Aufkochen sofort grüne, klare Lösung.

Nach 6 stündigem Kochen gab die Lösung mit Tannin keine Fällung, wohl aber wurde Chrom durch Natriumcarbonat gefällt. Diese Fällung ist in überschüssiger Natronlauge löslich, durch Kochen fällt neuerlich Chrom aus und gibt nun das Filtrat mit Essigsäure angesäuert mit Tannin Fällung. Diese Tannin-Fällung ist in überschüssigem, heissem Tannin löslich, fällt aber beim Abkühlen wieder aus.

Wird obige Lösung durch Natriumcarbonat gefällt, in überschüssigem Natriumcarbonat gelöst und durch Kochen wieder gefällt, so kann in diesem Filtrate durch Tannin keine Fällung erzielt werden.

Auch diese Versuche beweisen ähnlich wie jene der mit Chrom gegerbten Gelatine, dass Chrom an Eiweiss komplex gebunden war und erst durch Abspaltung des Chroms das freiwerdende Eiweiss durch Tannin fällbar ist.

## 26. Mit Eisenchlorid gegerbte Gelatine.

Gelatine mit Eisenchlorid-Lösung gegerbt und mit Natriumcarbonat entsäuert, gab rotbraune, weiche und durchsichtige Blättchen. Mit Wasser hydrolysiert, waren sie nach 5 Minuten langem Kochen vollständig gelöst.

Nach 8 stündigem Kochen enthielt die Lösung viel ungelösten Schleim, die Lösung gab mit Tannin starke Fällung. Die Lösung liess kein Eisen auf nassem Wege nachweisen. Wurde die Lösung nun mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so wurde eine hellgelbe, klare Flüssigkeit erhalten, die mit Tannin+HCl Fällung gab und Eisen wie üblich nachweisen liess.

Es war also auch hier das Eisen komplex an Gelatine gebunden, doch konnte es schon durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure abgespalten werden und das freie Eisensalz und die freie Eiweisssubstanz sich nachweisen lassen.

## 27. Mit Eisenchlorid und Formaldehyd gegerbte Gelatine.

Die im obigen Versuche gegerbte Gelatine wurde nun mit Formaldehyd+Natriumcarbonat nachgerbt. Die wässrige Hydrolyse gab nach einstündigem Kochen starke Quellung der Gelatine, nach zweistündigem Kochen begann sie sich aufzulösen, nach  $2\frac{1}{4}$  Stunden war sie grösstenteils gelöst. Nach  $7\frac{1}{2}$  Stunden gab die rotbraune, fast klare Lösung mit Tannin vollständige Fällung, Eisen konnte nicht nachgewiesen werden. Erst durch Behandeln der Lösung mit Salpetersäure konnte wie oben das Eisen qualitativ nachgewiesen werden.

Es konnte also die Eisengerbung die Formaldehydgerbung nicht beständiger gegen Hydrolyse machen, da die Säure des Eisenchlorids auf die Hydrolyse stark begünstigend wirkte. Die komplexe Bindung des Eisens an die Eiweisssubstanz wurde aber durch die Nachbehandlung mit Formaldehyd nicht beeinflusst.

### Zusammenfassung.

Bei der Gerbung von Gelatine erwies sich Chinon als jener Gerbstoff, der die Hydrolyse am längsten verzögert; eine Kombination der Chinongerbung mit der Formaldehydgerbung konnte keine erhöhte Gerbwirkung zur Folge haben.

Die kombinierte Chrom-Formaldehyd-Gerbung stellt diejenige vor, die der Chinongerbung in Bezug auf Resistenz gegenüber der Hydrolyse am nächsten kommt; an sie reiht sich die  $\alpha$ -Naphthol-Formaldehyd-Gerbung in alkoholischem Medium an, dann folgt die Chromgerbung, nach ihr die Tannin-Formaldehyd-Gerbung und schliesslich die Formaldehyd-Eisengerbung; dann die  $\alpha$ -Naphthol-Formaldehyd-Gerbung in wässriger Lösung und die alkoholische Chinon-Gerbung. Gegen Ende der Reihe steht Formaldehyd; synthetische Gerbstoffe, an und für sich stark gerbend wirkend, hydrolysieren die Gelatine sofort durch ihren Gehalt an Sulfosäuren. Eine Kombination der Gerbung mit synthetischen Gerbstoffen und Formaldehyd läst diese rasche Hydrolyse etwas verzögern.

Die Gerbung der Blösse zeigt bei der Verwendung von Formaldehyd in wässriger Lösung die grösste Resistenz gegen die Hydrolyse, ihm kommt die alkoholische Gerbung mit  $\alpha$ -Naphthol+Formaldehyd am nächsten, es folgt dann die Chromgerbung, dann die alkoholische Formaldehyd-Gerbung, dann die Ordoval GG-Gerbung; alle anderen Gerbungen zeigen nur eine äusserst geringe Beständigkeit gegen die Hydrolyse.

Zusammenfassend zeigen folgende Reihen die Gerbintensität in Bezug auf die Verzögerung der Hydrolyse mit abfallender Stärke:

Gegen Gelatine:	Gegen Blösse:
1. Chinon (Wasser)	1. Formaldehyd (Wasser)
2. Chrom+Formaldehyd	2. $\alpha$ -Naphthol+Formaldehyd (Alkohol)
3. $\alpha$ -Naphthol+Formaldehyd (Alkohol)	3. Chrom
4. Chrom	4. Formaldehyd (Alkohol)
5. Tannin+Formaldehyd	5. Ordoval GG
6. $\alpha$ -Naphthol+Formaldehyd (Wasser)	6. Eisenchlorid+Formaldehyd
7. Chinon (Alkohol)	7. Chinon
8. Formaldehyd (Wasser)	8. Synthetische Gerbstoffe
9. Formaldehyd (Alkohol)	9. Tannin+Formaldehyd
10. Synthetische Gerbstoffe	10. Tannin

Dieses verschiedene Verhalten der Gerbstoffe gegen Gelatine und Blösse erklärt sich meist aus deren verschiedenen Struktur; so kann

z. B. Formaldehyd die faserige Blösse rasch und vollkommen durchgerben, gegen die homogene Gelatine vermag sie nicht so intensiv einzugreifen. Chinon verhält sich dagegen gerade umgekehrt, Chrom zeigt gegen Blösse und Gelatine gleich starke Gerbintensität. Die synthetischen Gerbstoffe, inklusive Ordoval GG können wegen ihres Gehaltes an Sulfosäuren natürlich auf die Gelatine viel rascher hydrolysierend einwirken, als sie es gegen Blösse zu tun vermögen.

Diese Untersuchung zeigt also ziemlich übereinstimmende Werte mit jener, welche nach Verfasser die Gerbintensität und Gerbgeschwindigkeit mit Hilfe der Blößenquellung in Säuren ergaben und machen hier nur die synthetischen Gerbstoffe eine Ausnahme wegen des mehrfach erwänten Gehaltes an Sulfosäuren, die ja erst sekundär bei der Hydrolyse zur Geltung kommen, bei gewöhnlicher Temperatur dem Leder aber nichts schaden können, da sie ihre zerstörende (hydrolysierende) Wirkung erst bei Siedetemperatur bemerkbar machen können.

Schliesslich bringt diese Untersuchung noch einen Beweis für die Notwendigkeit der Gegenwart von Wasser beim Gerbvorgang; diese ist praktisch aus der Sämischgerbung bekannt und hier durch die Formaldehydgerbung neuerlich bestätigt worden. Während die strukturelose Gelatine weder von alkoholischer noch von wässriger Formaldehydlösung stärker gegerbt wird, vermag die wässrige Formaldehydlösung am stärksten gerbend zu wirken, die alkoholische Formaldehydgerbung dagegen erst an vierter Stelle zu stehen, wenn man sie auf Blösse einwirken lässt. Dieses analoge Verhalten des Formaldehyds und der Trane bei der Sämischgerbung bringt weiters einen Anhaltspunkt dafür, dass die Sämischgerbung in ihrer Wirkung als eine Aldehydgerbung aufzufassen ist.

Die starke Gerbwirkung der alkoholischen  $\alpha$ -Naphthol-Formaldehyd-Lösung zum Unterschiede der schwachen Gerbwirkung derselben, falls sie in *wässriger* Lösung vorliegen, erklärt sich ohneweiters einerseits aus der erhöhten Konzentration der erstgenannten Lösung, andererseits aus der Alkohollöslichkeit des sich bildenden gerbend wirkenden Methylendinaphthols.

Diejenigen Versuche dieser Arbeit, bei denen *zwei* Gerbstoffe in Kombination nacheinander zur Anwendung kamen, haben uns noch gezeigt, dass im allgemeinen eine eingetretene Gare durch eine zweite nicht potenziert werden kann. Dadurch dürfte auch der Charakter der Gerbung als ein vorwiegend chemischer Prozess erkannt worden sein, denn bei einem gewöhnlichen Adsorptions-Vorgange ist die Menge der

adsorbierbaren Stoffe variabel und wird ein Kolloid niemals eine adsorbierende Substanz derart durch Anlagerung sättigen können, dass nicht weitere Mengen eines zweiten Kolloids adsorbiert werden könnten. Da schliesslich bei dieser Untersuchung vorwiegend der Formaldehyd ein solches Verhalten zeigte und dieser Stoff trotz seiner Polymerisationsfähigkeit sich unbedingt als Kolloid bei der Gerbung auszufassen ist, dürften also alle hier versuchten Gerbwirkungen vorwiegend als rein chemische Prozesse aufzufassen sein.

Diese Untersuchung der Hydrolyse des Leders hat uns also nicht nur den gerbenden Wert der einzelnen Gerbstoffe in Bezug auf die Zersetzung des Leders bei höheren Temperaturen näher kennen gelehrt, sondern auch theoretische Erwägungen über den Vorgang und den Charakter der Gerbung ermöglicht. In einer späteren Veröffentlichung soll eine Ausdehnung dieser Arbeit auf noch andere Gerbstoffe und neue Kombinationen stattfinden.

## ÜBERSICHTS-TABELLE.

## I. GELATINE.

Gerbstoff	Gerb-Medium	Hydro- lysen- Medium	Zeitdauer des Unverändert- bleibens		aufgelöst zu	
			voll- kom.	d. Form nach	Flocken	Flüs- sigk.
Formaldehyd	$H_2O + Na_2CO_3$	$H_2O$	—	—	—	30'
"	$H_2O + HCl$	$H_2O$	—	—	—	30'
"	Alkohol	$H_2O$	—	—	—	5'
Chinon	$H_2O$	$H_2O$	15h	—	—	—
"	$H_2O$	n-HCl	—	—	—	5'
"	Alkohol	$H_2O$	—	—	8h	—
Chinon+Formaldehyd.	$H_2O$	$H_2O$	15h	—	—	36h
$\alpha$ -Naphthol+Formaldehyd.	$H_2O$	$H_2O$	30'	—	7h	—
" + "	$H_2O$	n-HCl	—	—	—	10'
" + "	Alkohol	$H_2O$	8h	—	—	—
Neradol D	$H_2O$	$H_2O$	—	—	sof. geschm.	—
"	$H_2O$	n-HCl	—	—	" 5'	—
Neradol D+Formaldehyd.	$H_2O$	$H_2O$	—	—	—	—
Neradol ND	$H_2O$	$H_2O$	—	—	sof. geschm.	—
" + Formaldehyd.	$H_2O$	$H_2O$	—	—	5'	—
Ordoval GG	$H_2O$	$H_2O$	—	—	sof. geschm.	—
" + Formaldehyd.	$H_2O$	$H_2O$	—	—	5'	—
Tannin	$H_2O$	$H_2O$	—	—	sof. geschm.	—
" + Formaldehyd.	$H_2O$	$H_2O$	5h	—	13h	—
Chrom	$H_2O$	$H_2O$	6h	—	14h	—
"	$H_2O$	n-HCl	—	—	—	15'
" + Formaldehyd.	$H_2O$	$H_2O$	>12h	—	30h	—
" + Formaldehyd.	$H_2O$	n-HCl	—	—	sof. geschm.	—
Eisenchlorid	$H_2O$	$H_2O$	—	—	—	5'
" + Formaldehyd.	$H_2O$	$H_2O$	>1h	—	—	<2¼h

## II. BLÖSSE.

Gerbstoff	Gerb-Medium	Hydro- lysen- Medium	Zeitdauer des Unverändert- bleibens		aufgelöst zu	
			voll- kom.	d. Form nach	Flocken	Flüs- sigk.
Formaldehyd	H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	16h	—	8oh	—
„	Alkohol	„	2h	55h	—	—
„	Alkohol + NaOH	„	2h	>55h	—	—
„	Alkohol + NaOH, gew.	„	—	>8oh	—	—
Chinon	H <sub>2</sub> O	„	5'	44h	—	—
„	Alkohol	„	—	36h	—	—
Phenol	„	„	5'	>15h	22h	—
α-Naphthol + Formald.	„	„	15h	36h	—	—
Neradol D	H <sub>2</sub> O	„	5'	>7½h	—	—
„ + Formaldeh.	„	„	5'	2h	—	—
Neradol ND	„	„	>5'	—	23h	—
Ordoval GG	„	„	>2h	—	23h	—
Tanin	„	„	5'	2h	—	—
Tannin + Formaldeh.	„	„	5'	>15h	—	—
Chrom	„	„	>7½h	—	28h	—