HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft. V. Mitteilung : Ueber gerbende Stoffe und ihre Beurteilung
Author(s)	Grasser, G.; Tau, Sun
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 23(4), 127-150
Issue Date	1929-08-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12630
Type	departmental bulletin paper
File Information	23(4)_p127-150.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft. V. Mitteilung
Ueber gerbende Stoffe und ihre Beurteilung

Von

Prof. Dr. G. Grasser und **Sun Tau**

1. Teil

Die gerbende Eigenschaft eines Stoffes zeigt sich bei seiner Einwirkung auf tierische Haut (Blösse) oder Gelatine sowohl äusserlich (Lederbildung bezw. unlösl. Zustand) als auch durch die Aenderung der phys.-chem. Konstanten der ersteren. Diese beschränken sich auf Hydrolysendauer und Kochprobe bei der Gelatine und der Blösse, auf den Schmelzpunkt der ersteren und die Schrumpfungs-Temperatur der letzteren. Eine charakteristische Eigenschaft vieler gerbender Stoffe bestent darin, dass sie nicht immer eine Erhöhung dieser Konstanten zur Folge haben und findet man in der Literatur die Angaben, dass wohl Formaldehyd den Schmelzpunkt der Gelatine erhöht, dies aber bei Tannin nicht derfall sei.[1] Auch die Hydrolyse der verschieden gegerbten Blössen verläuft nicht nur an und für sich verschiedenartig,[2] sondern sie zeigt auch wesentliche Unterschiede, je nachdem Blösse oder Gelatine, mit ein-und demselben Gerbstoff gegerbt, vorliegt; so vermag z. B. formaldehydgare Blösse dem kochenden Wasser sehr lange zu widerstehen, formadehydgare Gelatine spaltet dagegen hierin rasch den Formaldehyd ab und es löst sich die Gelatine auf.[3] Auch die Kochprobe, quantitativ ausgeführt,[4] verläuft verschieden, je nachdem, wie der Gerbvorgang durchgeführt wird. Schliesslich spielt das Gerbmedium eine wichtige Rolle, indem z. B. Tannin in Alkohol gelöst, nur eine ganz minimale Gerbintensität aufweist, Formaldehyd und besonders Chinon sich dagegen in diesem Falle wesentlich günstiger verhalten.[5]

1) Vergl. Grasser, Einführung i. d. Gerbereiwissenschaft. S. 88
2) Rose: Collegium 665, 465 (1925)
Grasser: Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX Pt. 2, S. 49 (1927)
3) Vergl. Grasser, Einführung i. d. Gerbereiwissenschaft. S. 89
4) Grasser—Hirose: J. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX Pt. 4, S. 203 (1928)
5) Grasser: loc. cit.

[Jour. Facul. Agric., Hokkaido Imp. Univ., Vol. XXIII, pt. 4, July, 1929]

Die vorliegende Untersuchung, welche als Fortsetzung der in den oben genannten Literatur-Belegen erwähnten Arbeiten aufzufassen ist, soll einerseits an Hand eines grösseren Experimental-Materials den Wert dieser Konstanten näher beleuchten, anderseits aber eine grosse Anzahl gerbender Stoffe anorganischer und organischer Herkunft auf ihre Gerbintensität untersuchen bezw. die in der Literatur vorkommenden diesbezüglichen Angaben nachprüfen. In diesem ersten Teil der Arbeit wurden die wichtigsten Salze der Metalle, Metalloide, Teerfarbstoffe, pflanzliche und synthetische Gerbstoffe auf Blösse und Gelatine zur Wirkung gebracht und ihre Veränderung mit Hilfe der oben genannten Konstanten festgestellt.

Diese Konstanten wurden auf folgende Art ermittelt:

a) Der *Schmelzpunkt* der Gelatine wurde durch allmähliches Erwärmen derselben in einer Eprouvette mit Wasser, welche in ein mit Wasser beschicktes grosses Becherglas getaucht und mit einem Thermometer als Rührer versehen war, festgestellt. Bei Erreichen der Schmelztemperatur löst sich entweder die Gelatine rasch und vollständig im Wasser auf (vollständige Quellung) oder es tritt eine Formveränderung, ein Zusammenbacken bezw. rasches Erweichen der ursprünglich elastischen oder harten Folie ein. Reine Gelatine schmilzt bei 33°, eine 60% ige Gelatine-Gallerte bei 32°C.

(b) Die *Schrumpfungstemperatur* der Blösse kann entweder nach *Chiaparelli*[1] und *Powarnin*[2] oder nach *Grasser* auf folgende Art ermittelt werden: In ein breites Reagenzrohr wird das Thermometer eingeführt und an dasselbe ein unten verschlossenes, etwa 5 mm weites und 5 cm langes Glasrohr mittels Fadens oder Gummibandes befestigt. In dieses Glasrohr bringt man den zu untersuchenden, 4 mm breiten Streifen und schneidet ihn am Rande des Glasrohres ab. Erhitzt man nun das mit Wasser gefüllte Reagenzrohr allmählich (direkt oder besser im Wasserbade), so kann man das Schrumpfen des Streifens sehr deutlich an der auftretenden Verkürzung desselben erkennen. Auf diese Weise wurde z. B. ermittelt für

Haut des Ziegenbockes od. Hammels .....62–68°
Haut des Ochsen .....67–72°
lohgare Kalbshaut .....68–85°

c) Die *Kochprobe* wird in der Betriebskontrolle der Chromgerbung zur Feststellung der vollen Gare durchgeführt und die Flächen-

1) Collegium 654, 381 (1924)
2) Collegium 650, 198 (1924) und 683, 125 (1927)

verminderung schätzungsweise nach ein bis drei Minuten langem Kochen ermittelt. Nach *Grasser* bestimmt man die Fläche vor und nach dem Kochen mit Hilfe von mm—Papier und drückt die Flächen-Reduktion, in % auf die ursprüngliche Fläche berechnet, aus; für Blösse kann derart ein Wert von 34% festgestellt werden.

d) Unter *Hydrolysen-Dauer* versteht man jene Zeitdauer, welche bei der Behandlung des Blössen-bezw. Lederstückes mit siedendem Wasser unter Rückflusskühlung erforderlich ist, um die ganze Cutis aufzuschliessen, so dass nur mehr die dünne Narbenschicht erhalten bleibt. Man führt meist die neutrale Hydrolyse aus, kann aber fallweise auch stark verdünnte Säuren (HCl) und Alkalien (NaOH) hierfür anwenden und spricht man dann von einer sauren bezw. alkalischen Hydrolyse. Bei einzelnen Gerbungen zerfällt wohl auch die Narbenschicht zu Flocken, so dass die Flockenbildung als Endpunkt der Hydrolyse anzusehen ist. Für Blösse konnte bei neutraler Hydrolyse eine Dauer von ungefähr vier Stunden festgestellet werden. Dazu muss bemerkt werden, dass sowohl Blösse als auch insbesondere Leder bei beginnender Hydrolyse saure bezw. alkalische Bestandteile abspaltet und daher der weitere Hydrolysen-Verlauf kein neutraler mehr ist. Eine wirklich neutrale Hydrolyse könnte wohl nur unter stetem Wasserwechsel bezw. unter Zusatz schwerlöslicher basischer Stoffe (z. B. $CaCO_3$, MgO) durchführbar sein und soll diese Art der Hydrolyse demnächst zur Prüfung gelangen.

1. Gerbende Wirkung von Halogenen und von Schwefel

Für die Feststellung, welche Gerbintensität Jod und Brom aufweisen, wurden Blössenstücke mit konz. Lösungen von

α) J+KJ β) Br+KBr

24 Stunden lang behandelt. Die Gerbung mit Schwefel, die nach *Eitner*,[1] *Apostolo*[2] und *Thuau*[3] mit der Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff oder durch Abspalten feinst suspendierten Schwefels aus dem Thiosulfat in wässeriger Lösung durchführbar ist und Schwefelleder mit einem Gehalte von 1,5–4% S ergeben, wurde auch bei den vorliegenden Versuchen auf beide Arten ausgeführt. Im erstgenannten Falle kam mit Alkohl entwässerte Blösse zur Verwendung, im zweiten Falle wurde Milchsäure als Spaltungsmittel für

1) Der Gerber 873, 16, 1911
2) Collegium 520, 420, 1913
3) J. S. L. T. C. 8, 261, 1924

das Thiosulfat angewandt. Aus diesen verschiedenen Versuchsbedingungen ergibt sich auch die Tatsache, dass Leder verschiedener Gerbintensität erhalten werden, indem die durch Alkohol entquollene Blösse weniger Schwefel als jene durch Säure mässig gequollene Blösse aufzunehmen im Stande war.

Bei allen gegerbten Blössenstücken wurde hierauf eine 15 Minuten lang andauernde Entsäuerung mit einer 5 %igen Natriumcarbonatlösung durchgeführt und schliesslich diese Lederstücke auf Hydrolysendauer (HD), Schrumpfungstemperatur (Sr) und Kochprobe (K) untersucht. Tannierte Blösse (24 Stunden lang mit Tanninlösung vorbehandelt) wurde ebenfalls mit diesen drei Metalloiden nachgegerbt und hernach auf ihre Schrumpfungstemperatur geprüft; die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle I zusammengefasst.

TABELLE I

	HD	Sr	K	tann. Blösse Sr
Jod	24^h	49°	74%	50°
Brom	11^h	45°	41%	56°
$S+CS_2$	$4\frac{1}{2}^h$	55°	40%	72°
$Na_2S_2O_3$ + Milchs.	$7\frac{3}{4}^h$	—,	—	—

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass Hydrolysendauer und Kochprobe bei Jod weitaus am besten ausfallen, Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst dagegen die niedrigsten Werte ergibt. Die Schrumpfungstemperatur verhält sich allerdings in verkehrter Reihenfolge. Zieht man schliesslich tannierte Blösse für diese Versuche heran, so wächst die Schrumpfungstemperatur ebenfalls von Jod über Brom nach Schwefel.

Ausser Blösse wurde für diese Gerbversuche auch noch in Wasser gequollene Gelatinefolie herangezogen. Mach *Meunier* und *Seyewetz*[1] zeigt Brom gegenüber Gelatine echte Gerbwirkung, indem eine 0,9% Brom hältige Bromgelatine herstellbar ist, die selbst in kochendem Wasser beständig bleibt. Auch Blösse kann durch eine salzhaltige Bromlösung in ein blassgelb gefärbtes Bromleder übergeführt werden, das echten Ledercharakter aufweist. Dagegen vermag Jod mit Gelatine keine unlösliche Verbindung einzugehen; lässt man Jod aber in starker Kaliumjodidlösung auf Blösse einwirken, so bildet sich

1) GRASSER: Einführung i. d. Gerbereiwissenschft. S. 61

eine dunkelbraun gefärbte, elastische Masse, die nur langsam zu einer kautschukartigen Substanz auftrocknet, schliesslich ein hartes Produkt ergibt und erst durch kochendes, verdünntes Alkali allmählich entgerbt und gelatiniert wird.[1] Während wasserlösliche Hypobromite auch ohne Salzzusatz gerbende Eigenschaften aufweisen, ist dies bei den Jodaten und Hypojoditen nicht derfall.[2] Für die vorliegenden Gerbversuche wurden dieselben Lösungen, wie für die Blösse herangezogen; um einerseits die Wirkung des Tannins als Vorgerbmittel, anderseits den Einfluss der Salze bei der Halogengerbung festzustellen, wurden tannierte Gelatinestücke bezw. überschüssige Mengen an Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumacetat und Kaliumcarbonat bei der Gerbung mitverwendet bezw. angewandt und zeigt Tabelle II die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

TABELLE II

	Gelatine	tann. Gelatine	
	S	S	HD
Brom	42–72°	55°	$1\frac{1}{2}^h$
Br + NaCl	>100°		
Br + Na_2SO_4	>100°		
Br + Na acet.	>100°		
Br + K_2CO_3	>100°		
Jod	30°	>100°	37^h
J + NaCl	76°		
J + Na_2SO_4	77°		
J + Na acet.	>100°		
J + K_2CO_3	>100°		
$S + CS_2$	36°	33°	$1\frac{1}{2}^h$
$Na_2S_2O_3$ + Milchs.	30°	—	—

Aus dieser Tabelle kann ersehen werden, dass die Halogene bei mässiger Salzzugabe den Schmelzpunkt der Gelatine nur mässig hinaufsetzen; wendet man aber grosse Salzüberschüsse an, so vermag Brom in allen Fällen, Jod nur bei Natriumacetat und Kaliumcarbonat heisswasserbeständige Gelatine zu ergeben, Natriumchlorid und Natriumsulfat setzen bei Jod den Schmelzpunkt aber stark hinauf.

1) GRASSET: Einführung i. d. Gerbereiwissenschft. S. 61
2) GRASSER: ibid. S. 62

Tannierte Gelatine wird durch Jod und Brom ebenfalls stark in ihrem Schmelzpunkt erhöht und ist auch hier Jod wesentlich wirksamer als Brom. Da der Schmelzpunkt der ersteren über 100°, jener der Bromgelatine bei 55° liegt, benötigt auch die Hydrolysendauer 37 Stunden im ersten gegenüber $1\frac{1}{2}$ Stunden im letzteren Falle.

Die Schwefelgerbung vermag aber in keinem Falle die Konstanten der Gelatine bezw. der tannierten Gelatine zu vergrössern.

2. Gerbende Wirkung der Metallsalze

Die erste umfassende Prüfung aller Metallsalze auf ihre Gerbwirkung gegenüber Blösse wurde von *Schneider* u. *Simacek*[1] vorgenommen; die Gerbintensität wurde in dieser Untersuchung dahingehend festgestellt, wie sich die mit den Metallsalzen behandelte Blösse beim Kochen mit Wasser verhält. Je nachdem, ob hierbei ein vollständiges Gelatinieren, ein mehr oder weniger Gelatine-hältiger oder ein Gelatine-freier Absud erhalten wurde, konnten fünf verschiedene Gruppen aufgestellt werden. Diese entsprechen aber verschiedentlich nicht unseren praktischen Erfahrungen; so wird die Gerbwirkung von Eisen und Wismut jener von Calcium, Mangan und Kobalt, die Gerbwirkung von Aluminium jener von Magnesium, Strontium und Barium gleichgestellt. Wir wissen nun, dass die Basizität bezw. der saure oder neutrale Zustand einer Metallsalzlösung von wesentlichem Einfluss auf die Gerbintensität ist und muss daher bei der Bestimmung der letzteren der Zustand des Metallsalzes in Bezug auf seine Basizität und Neutralität streng berücksichtigt werden. Für unsere Untersuchung wurden daher jene Salze, welche in basische überführbar sind, (Cr, Fe, Al) als solche angewandt, alle anderen wurden durch Zusatz minimaler Alkalimengen neutral eingestellt, ausserdem wurden neutrale Alkalisalze als Zusätze benützt und konnten derart ganz verschiedene Resultate erzielt werden.

Für diese Untersuchung wurde wieder gewöhnliche und tannierte Blösse und Gelatine herangezogen und zeigen Tabellen III–VI die Ergebnisse. Vergleichen wir die Schmelzpunkt-und Schrumpfungs-Werte in diesen Tabellen, so erhalten wir folgende zwei Reihen und zwar 1. für S (gegenüber Gelatine):

Ag, Al, Au, Cd, Cr, Hg, Os, Pb, Pt, Sn, U >
> Fe > Ce > Cu > Zn, Mg > Co > Ni > Bi > Sr > Mn > Ca > Ba

und 2. für Sr (gegenüber Blösse):

1) Collegium 481, 368 (1911)

$$\left\{\begin{array}{l} Cr>Fe,\ Al>Tl>U,\ Pt>Zn>Pb>Bi,\ Cd>Ce,\ Mn> \\ >Sb>Cu>Co,\ Sn,\ Hg>Ti \end{array}\right.$$

Zu diesen zwei Reihen ist folgendes zu bemerken: Die Metallsalze gegenüber Blösse auf die Veränderung deren Schrumpfungstemperatur geprüft, ergeben nur bei Cr, Fe, Al, Tl, U, Pt und Zn Werte über 65°, also über der Schrumpfungstemperatur der Blösse. Dagegen verursachen alle Metalle mit Ausnahme des Ba eine Erhöhung des Schmelzpunktes der Gelatine und weist eine grössere Gruppe derselben Werte über 100° auf. Es ist also die Gelatine der Beeinflussung durch Metallsalze viel zugänglicher, als dies bei der Blösse derfall ist, letztere wird wohl durch die praktisch in Verwendung stehenden Metallsalze (Cr, Al, Fe) und den seltenen Metallen Tl, U und Pt stark gegerbt, von allen anderen, auch den eiweissfällenden Metallsalzen aber nicht derart umgewandelt, dass eine erhöhte Schrumpfungstemperatur sich zeigen würde.

Bei ein und demselben Metallsalz wird durch Salzzusätze der Schmelzpunkt der Gelatine wesentlich hinaufgeschoben, so z. B. bei Cersulfat durch Na_2SO_4 und Natriumacetat Aber auch die Konsistenz der behandelten Gelatine ist bei den einzelnen Metallsalzen verschieden bezw. wird sie durch Neutralsalze beeinflusst; so ergibt z. B. das Gemisch Cersulfat + Natriumacetat eine gallertige Gelatine, Cersulfat + Natriumsulfat dagegen eine steife, feste Gelatinefolie, beiderseits mit einem Schmelzpunkt von 75°. Ein Chlornatriumzusatz wirkt in grossem Ueberschuss häufig etwas verflüssigend, während Natriumacetat eine Schmelzpunkterhöhung zur Folge hat.

TABELLE III

Metallsalz	Gelatine			Blösse			tann. Blösse	tann. Gelatine	
	S	HD	K	Sr	HD	K	Sr	S	HD
$AlOHSO_4$	>100°	$5\frac{3}{4}$h		75°	20h		>100°	>100°	>50h
+NaCl	140°								
$CeCl_3$	35-38°			59°	6h	44%	54°	57°	
$CeSO_4$	30-31°			62°	$4\frac{1}{2}$h	33%	62°	>100°	15′
+ NaCl	32°								
+ Na_2SO_4	75°								
+ Na acet.	75°								
+ K_2CO_3	37°								

$CoCl_2$	32°			55°	8h		66°	80°	
+ NaCl	—								
+ Na_2SO_4	36°								
+ Na acet.	$37\frac{1}{2}$°								
$CrOHSO_4$	>100°			>100°	41h		>100°	>100°	>50h
+ NaCl	140°	>10h							
Koreon M	>100°	>50h	77%			100%			
$Cr_2(SO_4)_3$	59°			50°					
bas. Cr-Salze:									
14% Basiz.	86°			>100°					
23% ,,	99°			>100°					
33% ,,	>100°			>100°					
$CuSO_4$	45°	40′		53–57°	$1\frac{1}{2}$h	30%	78°	>100°	>50h
+ NaCl	47°								
+ Na_2SO_4	49°								
+ Na acet.	52°								
$CdSO_4$	30°	>6h		62–63°	$2\frac{3}{4}$h	41%	63°	70°	
+ NaCl	140°								
$FeCl_3$	94°	2h		63°	20h	40%			
$FeCl_3$ bas.	130°	20′							
$FeSO_4$ bas.	>200°	6h		75°			80°	>100°	
$MnSO_4$	31°			$60\frac{1}{2}$–620°	$3\frac{1}{2}$h	34%	82°	85°	
+ NaCl	37°								
+ Na_2SO_4	35°								
+ Na acet.	35°								

TABELLE IV

Metallsalz	Gelatine		Blösse			tann. Blösse	tann. Gelatine	
	S	HD	Sr	HD	K	Sr	S	HD
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	30°	20′	64–65°	$1\frac{3}{4}$h	31%	68°	>100°	6h
	>100° (Borax-Nachbehandlg.)							
$Bi(NO_3)_3$	33–34°		63°	5h	50%	70°	100°	6h
+ NaCl	34°							
+ Na_2SO_4	33°							
+ Na acet.	36°							

$ZnSO_4$	35-37°			67-69°	2^h	27%	76°	>100°	$>50^h$
+ NaCl	38°								
+ Na_2SO_4	36°								
+ Na acet.	36°								

TABELLE V

Metallsalz	Zusatz	Gelatine S
$BaCl_2$	Na acet.	33°
$CaCl_2$	// //	34°
$SrCl_2$	// //	36°
$NiSO_4$	NaCl	33°
	Na_2SO_4	33°
	Na acet.	37°
$MgSO_4$	NaCl	32°
	Na_2SO_4	37°
	Na acet.	38°

TABELLE VI

Metallsalz	Zusatz	Gelatine		Blösse	tann. Blösse
		S	HD	Sr	
$AgNO_3$		123°	10′	65°	
$AuCl_3$	NaCl	>135°	$4\frac{1}{2}^h$		
$Hg_2(NO_3)_2$		164°	1^h	55°	73°
$PtCl_4$	NaCl	166°	$3\frac{3}{4}^h$	72°	
$SnCl_2$	NaCl	>100°	20′	55°	77°
$UO_2(NO_3)_2$	NaCl	140°	25′	72°	
TiC_2O_4		ge-		50°	
Tl_2SO_4		löst		73°	
OsO_4		>135°	$>20^h$	90°	

3. Gerbende Wirkung der Metallbichromate

Lässt man Chromsäure auf organische Stoffe einwirken, so tritt bekanntlich unter Reduktion der ersteren eine Oxydation der letzteren ein; diese Oxydation kann zur völligen Zerstörung der organischen Substanz, zur sog. nassen Verbrennung derselben führen. Reguliert

man aber den Reaktionsverlauf derart, dass die Reduktion der Chromsäure unter milden Bedingungen vor sich geht und die sich bildenden basischen Chromsalze noch intakte Substanzen vorfinden, so führt dies manchmal zur Vereinigung der Chromsalze mit der organischen Substanz. Stellt letztere einen Eiweisstoff vor, so sprechen wir von einem Gerbvorgang, die sich bildende Substanz ist nach *Wilson*[1] eine Chromkollagen-Verbindung (Tetra-bis Octochromkollagenat). *Eder*[2] konnte auf diese Weise eine Chromgelatine mit einem Gehalte bis zu 22·5% Cr_2O_3 herstellen; welchen Umfang die hierbei auftretende Verbrennung der Eiweistoffe annimmt, konnten *Procter* und *Heal*[3] nachweisen und einen Wert von $\frac{1}{2}$% feststellen.

Wirkt Chromsäure z. B. auf Blösse ein, so tritt primär jene Adsorptionserscheinung ein, die wir aus dem Verhalten der Säuren gegenüber Gelatine und Haut genau kennen[4]; sekundär erst tritt eine Vereinigung der sich innerhalb der Haut zu basischem Chromsalz reduzierten Chromsäure mit der Hautsubstanz ein.

Lässt man Alkalibichromate auf Blösse einwirken, so tritt nur Adsorption, aber keine Gerbwirkung ein, indem die Blösse nach dem Auftrocknen erhärtet, sich aber nach *Lumière* und *Seyewetz*[5] nicht mehr zu Leim verkochen lässt. Es war nun von Interesse, Versuche anzustellen, wie sich Metallbichromate gegenüber Blösse verhalten und wurden zu diesem Zwecke Bichromate der Schwermetalle auf folgende Art hergestellt. Starke Lösungen der betreffenden Metallsalze ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $ZnSO_4$, $CeCl_3$, $Bi(NO_3)_3$, $CoCl_2$) wurden mit NaOH bezw. NH_4OH oder Na_2CO_3 gefällt, die Niederschläge abfiltriert, gewaschen und solange in heisse, starke CrO_3-Lösung eingetragen, als noch deren Auflösung erfolgt. Nur bei $Bi(NO_3)_3$ konnte die weisse Fällung durch CrO_3 nicht in Lösung gebracht werden, sondern verwandelte sich in einen gelben, unlöslichen Niederschlag. Dieser wurde nun a) durch Salzsäure zur rotgelben Flüssigkeit gelöst; b) ein Teil dieser sauren Flüssigkeit wurde hierauf mit NaOH bis zur beginnenden Ausflockung anneutralisiert. Die klar

1) Vergl. Graesser, Einführung i. d. Gerbereiwissenschaft. S. 66
2) Photograf. Corresp. 1878
3) Journ. Soc. Chem. Ind. 248, 14 (1895)
4) Stiasny: Collegium 302, 1909
Mc Laughlin: J. A. L. C. A. 1920
Grasser: Collegium 609, 1, 1921
Meunier: Collegium 653, 299, 1924
5) Bull. Soc. Chem. 33, 1032, 1905

filtrierten Lösungen dieser Metallbichromate zeigen folgendes Verhalten: (Tabelle VII)

Dieses qualitativ-chemische Verhalten zeigt also, dass alle Bichromate sowohl das Anion als auch das Kation nachweisen lassen, dass also tatsächlich in Wasser dissoziierte Lösungen dieser amorphen, stark hygroskopischen Salze vorliegen.

TABELLE VII

Bichromat von	$BaCl_2$	Bleiacet.	NaOH	Na_2CO_3	NH_4OH	Besondere Reaktionen	Farbe, Löslichkeit
Fe	gelbe Fllg	gelb. Fllg.	rotbraun. Fällg.			$K_3Fe(CN)_6$: tiefblaue Fällg. KCNS: blutrote Färbg. $C_2H_2O_4$: reduziert zur braunen Flssgk.,	rotgelbe Flüssigkeit, in C_2H_5OH CH_3COCH_3 u. Essigäther löslich
Al	// //	// //	starke Fällg. im Ueberschuss lösl.	starke Fällg.	starke Fällg.	Na_2HPO_4: Fällg.	rotgelbe Flüssigkeit, in C_2H_5OH unlöslich.
Cr	bräunlichgelbe Fällg.	bräunlichgelbe Fällg.	starke braune Fällg., i. Ueberschuss löslich.	starke braune Fällg., i. Ueberschuss löslich.	wie vorher.		rotbraune Flüssigkeit, in C_2H_5OH unlöslich.
Zn	gelbe Fällg.	gelbe Fällg.	starke Fällg. i. Ueberschuss löslich.	wie vorher i. Ueberschuss unlösl.			rotgelbe Flüssigkeit, in C_2H_5OH wenig lösl.
Ce	// //	// //	// //	// //			rote Flüssigkeit, in C_2H_5OH leicht lösl.
Bi a) b)	// //	// //	hellbraune Fällg.	wie vorher		überschüssiges H_2O starke Fällg.	rotgelbe Flüssigk., in C_2H_5OH klar lösl.
Co	// //	// //	// //	// //			rotbraune Flüssigkeit, in C_2H_5OH etwas lösl.

TABELLE VIII

Diese Bichromate zu Gerbversuchen herangezogen, zeigen folgendes Verhalten: In 4° Bè. starke Bichromat-Lösung wird die Blösse 24 Stunden lang eingelegt und hernach

Salz	a) getrocknet	b) mit Na_2CO_3-Lösg. nachbehandelt, gewaschen und getrocknet.	c) mit $Na_2S_2O_3$+HCl reduziert, gewaschen und getrocknet.
Fe	harte, aussen dunkle, innen rote, spröde Masse	wie vorher	innen und aussen hellbraunes, weiehes und reissfestes Leder.
Al	hellrotbraunes, ziemlich weiches, reissfestes Leder.	wie vorher, aber etwas weniger weich.	hellblaugraues, ziemlich weiches, reissfestes Leder.
Cr	hellrotbraunes, ziemlich weiches, reissfestes Leder.	schmutzigbraunes, ziemlich weiches, reissfestes Leder.	hellgraues, sehr weiches u. reissfestes Leder.
Zn	rotgelbes, zähes, mässig weiches, reissfestes, blössenartiges Leder.	wie vorher	weissgraues, weiches u. reissfestes Leder.
Ce	schmutziggelbbraun. zähes, hartes, reissfestes, blössenartiges Leder.	wie vorher	weissgraues, weiches u. reissfestes Leser.
Bi a)	Blösse löst sich vollst. auf.	wie vorher	aussen schwarzes, innen graugrünes, weiches, ziemlich reissfestes Leder.
b)	schmutzigbraunes, weiches, nicht reissfestes Leder.		
Co	rotgelbes, zieml. hartes, sehr reissfestes Leder.	wie vorher	hellgraues, weiches, reissfestes Leder.

Diese Aufstellung zeigt, dass alle Metallbichromate auf die Blösse einwirken gelassen und a nn der Reduktion unterzogen, volle Gerbwirkung aufweisen, welche insbesondere auf das Chrom zurückzuführen ist, bei der aber überall auch noch die Wirkung des Kation zur Geltung kommt, so dass man von einer Kombinations-Gerbung des Chroms und eines zweiten Metalles sprechen kann.

Die Bichromate an und für sich zeigen nur beim Aluminium, Chrom-und Wismut-Salz insofern eine gewisse gerbende Eigenschaft, als sie ein weiches, lederähnliches Produkt ergeben, alle anderen untersuchten Salze ergeben nur Produkte, die einer mit Chromsäure imprägnierten, aufgetrockneten Blösse ähnlich sind. Auch ein Nach-

behandeln der mit Metallbichromat imprägnierten Blössen mit einer Natriumcarbonat-Lösung verursacht keine bessere Gerbwirkung.

Um den Gerbeffekt der Metallbichromate vor und nach der Reduktion gegenüber Blösse zahlenmässig festzustellen, wurden diese Proben nun der Hydrolyse unterworfen und zeigt Tabelle IX die Resultate.

TABELLE IX

Bichromat von	nach der Behandlung mit	
	Na_2CO_3-Lösung	$Na_2S_2O_3$-Lösung
Al	$1\frac{1}{2}$ Stunden	$26\frac{1}{2}$ Stunden
Fe	$7\frac{1}{2}$ "	>110 "
Cr	80 "	>120 " (noch völlig unverändert)
Co	$8\frac{1}{2}$ "	40 "
Ce	5 "	50 "
Zn	3 "	30 "

Diese Zusammenstellung zeigt folgendes: Eine Gerbwirkung der entsäuerten Stücke konnte nur bei Chrombichromat festgestellt werden, welches der damit behandelten Blösse einen Hydrolysenwiderstand von 80 Stunden entgegensetzte. Die anderen Bichromate zeigten je nach ihrem Säuregehalt eine Hydrolysendauer von $1\frac{1}{2}$ bis $8\frac{1}{2}$ Stunden, welche aber nicht wesentlich grösser war, als dies bei unbehandelter Blösse derfall ist.

Von den reduzierten Lederstücken, die also einer kombinierten Gerbung aus Chrom einerseits, aus Aluminium, Eisen, Chrom, Kobalt, Cer und Zink anderseits entsprechen, zeigten jene des Aluminium-und Zink-Salzes nur solche Werte, die dem gewöhnlichen chromgaren Leder gleichkamen. Höhere Werte wiesen Kobalt und Cer, sehr hohe dagegen Chrom und Eisen auf und konnte bei den letzteren selbst nach einer 110 bezw. 120-stündigen Hydrolysendauer noch keine merkliche Hydrolyse festgestellt werden.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass alle Bichromate im Zweibadverfahren (nach der Reduktion) kombinierte Metall-Chrom-Leder von erhöhter Hydrolysen-Festigkeit ergeben und dass selbst das chromsaure Chrom die chromsauren Alkalien in ihrer Wirkung übertrifft.

GERBVERSUCHE MIT GELATINE

Dieselben Lösungen der Metallbichromate, die oben auf ihre

gerbende Wirkung gegenüber Blösse untersucht worden waren, wurden nun auch 24 Stunden lang auf gequollene Gelatineblättchen einwirken gelassen und diese hernach in bezug auf ihre Gerbwirkung durch Bestimmung des Schmelzpunktes und der Hydrolysendauer näher untersucht. Der Schmelzpunkt wurde schliesslich bei den nur mit den Bichromaten imprägnierten Folien und nach deren Behandlung mit Thiosulfat + Salzsäure festgestellt; Tabelle X zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung.

TABELLE X

Bichromat	getrocknete Folie		mit $Na_2S_2O_3$+HCl reduz. Folie	
	S	HD	S	HD
Fe	>100°	30 Min.	>100°	>70 Stunden
Al	67°	—	67°	20 "
Cr	>100°	>60 Stund.	>100°	>70 "
Co	65°	—	>100°	9½ "
Ce	96°	—	>100°	9½ "
Zn	56°	—	>100°	24 "

Vergleicht man diese Resultate mit jenen, die bei der Blösse ermittelt wurden, so kann man einige Unterschiede in der Gerbwirkung zwischen Blösse und Gelatine feststellen; während bei der Blösse die mit Thiosulfat und Salzsäure nachbehandelten (reduzierten) Stücke für Aluminium der niedrigste Hydrolysenwert erhalten wurde, ihm Zink sehr nahe kam, Kobalt und Cer aber wesentlich höhere Werte aufwiesen, zeigte bei der Gelatine Aluminium einen höheren Wert als Kobalt und Cer. Die nicht reduzierten Gelatinefolien wiesen bei Zink, Aluminium nnd Kobalt mässig erhöhte Schmelzpunkte gegenüber der unveränderten Gelatine (S=33°) auf, Cer schmolz erst nahe beim Siedepunkt des Wassers, Eisen und Chrom zeigte über 100° liegende Schmelzpunkte. Durch die Reduktion dieser mit Bichromat behandelten Folien wurde der Schmelzpunkt überall auf über 100° erhöht, mit Ausnahme der Aluminium-Gerbung.

4. Gerbende Wirkung von Teerfarbstoffen

Nach *Stiasny*[1] sind Gerbung und substantive Färbung über-

1) Collegium 117 u. 289 (1908)
Vergl. ferner: *Zacharias*: Z. f. angew, Chem. 1645 (1907)
Herzog u. *Adler*: 178 (1908)

einstimmende physikalische Prozesse. Wenn dies zutrifft, muss auch der physikalische Zustand der gegerbten und gefärbten Gelatine ein ähnlicher sein und soll die vorliegende Untersuchung mit Hilfe der Schmelzpunktsbestimmung feststellen, wie sich in dieser Beziehung die mit Teerfarbstoffen behandelte Gelatine verhält. Zu diesem Zwecke wurden 5% ige, wässerige Lösungen von basischen, sauren und substantiven Teerfarbstoffen 24 Stunden auf Gelatineblättchen einwirken gelassen und diese hernach der Schmelzpunktsbestimmung unterworfen. Wie Tabelle XI zeigt, verursacht keiner der Teerfarbstoffe eine Erhöhung des Schmelzpunktes, im Gegenteil bewirken die sauren und substantiven sogar eine leichte Erniedrigung desselben, was wohl auf die Gegenwart der anorganischen Salze zurückzuführen ist, da alle sauren und die meisten substantiven Teerfarbstoffe solche Salze als Stellungsmittel enthalten.

Eine weitere Versuchsreihe sollte nun den Fall untersuchen, wie sich die Teerfarbstoffe (5% ige Lösung 24 Stunden lang behandelt) als "kombinierte Gerbmittel" verhalten, wenn sie z. B. auf der mit Tannin grundierten Gelatine (5% ige Tanninlösung + 15 NaCl 48 Stunden lang behandelt) als "Nachgerbstoff" angewandt werden. Hierbei konnte die überraschende Tatsache festgestellt werden, dass die durch Tannin gegerbte Gelatine, welche einen durchschnittlichen Schmelzpunkt von 33°C aufweist, in den meisten Fällen einen merklich höheren Schmelzpunkt erlangt, wenn sie hernach mit den Teerfarbstoffen nachbehandelt (nachgefärbt bezw. nachgegerbt) wurde. Aus Tabelle XII sind diese Ergebnisse ohneweiters ersichtlich und zeigen sie Differenzen von 8 bis 18 Graden, welche also der Gerbwirkung (chem.-physikal. Veränderung) des Farbstoffe zuzuschreiben ist. Hiermit ist es bewiesen, dass selbst die geringen Mengen der Teerfarbstoffe, welche ein Färben der Gelatine verursachen, eine wesentliche Erhöhung des Schmelzpunktes verursachen. Wir wissen ferner, dass pflanzliche Gerbstoffe bei ihrer Gerbwirkung gegenüber Gelatine dessen Schmelzpunkt kaum beeinflussen, Formaldehyd dagegen hierbei den Schmelzpunkt wesentlich erhöht. Da aber Formaldehyd als echter Gerbstoff aufzufassen ist, der sich chemisch an die Aminosäuren der Haut bindet,[1] muss wohl auch die Gerbwirkung der Teerfarbstoffe als chemische Reaktion aufgefasst werden, bei der allerdings eine Vorbehandlung (Vorgerbung) der Gelatine mit Tannin erforderlich ist, um jene Gerbintensität zu erreichen, die eine

1) Collegium 608, 565 u. 612, 169

Schmelzpunktserhöhung der Teerfarbstoff-Gelatine-Tannin-Verbindung verursacht. Ob in diesem Falle der Kombinationsgerbung das Farbstoffmolekül an das Eiweiss-oder Tannin-Molekül oder vielleicht an das Tannineiweissmolekül angelagert ist, kann durch diesen Versuch allerdings nicht festgestellt werden, doch scheint der niedere Schmelzpunkt der Gelatine-Farbstoffverbindung dafür zu sprechen, dass sich der Farbstoff mehr an das Tannin anlagert. Die Affinität der basischen Farbstoffe zum Tannin würde für diese Annahme sprechen, die vorliegende Untersuchung hat aber gezeigt, dass die basischen Teerfarbstoffe insofern keine bevorzugte Rolle spielen als die höchsten Schmelzpunkte sowohl beim basischen Safranin als auch beim sauren Alizarindirektblau festgestellt wurden. Die Frage nach der Art der Farbstoffbindung an die Gelatine muss daher noch offen bleiben und sollen weitere Versuche mit Gelatine, die mit anderen gerben-Stoffen vorgegerbt worden ist, der Frage näher zu kommen trachten.

TABELLE XI

Farbstoff	S	Farbstoff	S
a) basische:		b) saure:	
Vesuvin	36°C	Wasserblau	32°C
Methylenblau	35°	Chinolingelb	31°
Auramin	33°	Säuregrün	34°
Rhodamin	36°	Säureviolett	34°
Safranin	34°	Orange	34°
Corvolin	36°	Nigrosin	32°
Phosphin	37°	c) substantive:	
Euchrysin	36°	Naphtaminblau	32°
Kristallviolett	35°	Columbiagrün	35°
Methylviolett	35°	Pyramingelb	34°
Chrysoidin	35°	Naphtaminorange	34°
Lederschwarz	36°	Naphtaminbraun	33°
Aurophosphin	35	Diaminscarlet	35°

TABELLE XII

Tannierte Gelatine, nachbehandelt mit:	S	Tannierte Gelatine, nachbehandelt mit:	S
Pyraminorange	39°C	Auramin	46°C

Wollbraun	45°	Safranin	52°
Acetopurpurin	40°	Corvolin	45°
Naphtamingelb	40°	Rheonin	44°
Oxamindunkelrot	40°	Methylenblau	44°
Dianildunkelrot	40°	Nigrosin	43°
Dianildirektgelb	43°	Chinolingelb	39°
Oxaminviolett	44°	Orange	42°
Malachitgrün	41°	Alizarindirektblau	55°
Vesuvin	45°	Azophosphin	45°
Kristallviolett	43°	Säurechrombraun	39°
		— —	33°

Anschliessend an diese Versuche wurden noch einige solche mit Blösse unternommen, um die Wirkung von Teerfarbstoffen auf erstere im Vergleich zur Wirkung auf die Gelatine zu bringen; Tabelle XIII zeigt die Ergebnisse.

TABELLE XIII

Farbstoff	gewöhnlich Blösse			tannierte Blösse		
	HD	Sr	K	HD	Sr	K
Wasserblau	6 St.	60°	32%	9 St.	82°	36%
Chinolingelb	5 ″	61°	46%	11 ″	77°	27%
Säuregrün	5½ ″	62°	42%	12 ″	81°	25%
Nigrosin	10 ″	58°	47%	15 ″	82°	33%
Naphtaminblau	—	—	—	8 ″	75°	33%
Pyramingelb	—	—	—	18 ″	80°	34%
Diaminscarlet	—	—	—	14½ ″	76°	37%
Oxamindunkelrot	—	—	—	17 ″	80°	28%
Oxaminviolett	—	—	—	15½ ″	77°	26%

Diese Uebersicht zeigt, dass auch die Schrumpfungstemperatur der Blösse durch die sauren Teerfarbstoffe herabgesetzt wird, wohl aber eine erhöhte Hydrolysendauer und gesteigerte Perzentsätze nach der Kochprobe (mit Ausnahme von Wasserblau) feststellbar sind. Blösse stellt also zur Prüfung auf die Gerbfähigkeit der Teerfarbstoffe kein so brauchbares Objekt vor, als dies bei tannierter Gelatine derfall ist.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten von Teerfarbstoffen, wenn sie auf Metallsalz-gebeizte (vorgegerbte) Gelatine zur Nachgerbung

kommen; Aluminium-und Cer-Gelatine wurden durch eine solche Nachgerbung in ihrem Schmelzpunkt gehoben, unverändert blieb nur Zinkgelatine, Kupfergelatine wurde nur durch Alizarindirektblau im Schmelzpunkte hinaufgesetzt und zeigt Tabelle XIV diese Versuchsergebnisse.

TABELLE XIV

Teerfarbstoff	$AlOHSO_4$	$CuSO_4$	$CeCl_3$	$ZnSO_4$
Dianildirektgelb	>100°	47°	100°	37°
Vesuvin	83°	45°	46°	37°
Auramin	90°	43°	35°	37°
Safranin	85°	55°	34°	37°
Alizarindirektblau	>100°	75°	54°	37°
.....	53°	65°	39°	37°

Unter den Teerfarbstoffen zeichnet sich u. a. die *Pikrinsäure* (Trinitrophenol) als gerbender Stoff aus und lässt sich damit Blösse rasch in ein sattgelb gefärbtes Leder verwandeln, das aber schwierig zu Fetten ist, abfärbt und intensiv bitter schmeckt, so dass es für gewöhnlich nicht praktisch verwertbar ist. Trotzdem wurde durch das D. R. P. 16771 die Herstellung eines Leders geschützt, dessen gerbender Stoff ein Gemisch aus Pikrinsäure, Salizylsäure, Borsäure und Glyzerin vorstellt (sog. Transparentleder)[1]. Pikrinsäure in wässeriger bezw. anderer Lösung auf Gelatine und Blösse einwirken gelassen, zeigt deutliche Gerbwirkung, wie aus den Werten der Tabelle XV ersichtlich ist. Setzt man der wässerigen Pikrinsäure-Lösung Salze hinzu, so tritt nur bei Natriumchlorid eine Erhöhung

TABELLE XV

Lösungsmittel	Gelatine		Blösse			
	gewöhnl.	tann.	gewöhnl.		tann.	
	S	S	Sr	HD	Sr	HD
H_2O	70°	82°	53°	50′	55°	50′
CH_3OH	42°	—	—	—	—	—
C_2H_5OH	41°	—	—	—	—	—
Aceton	30°	—	—	—	—	—

1) Grasser: Synthet. Gerbstoffe (Berlin 1920) S. 54

des Schmelzpunktes ein, alle anderen Salze setzen ihn herab, besonders wenn sie in grossem Ueberschuss angewandt werden (Tabelle XVI).

TABELLE XVI

	NaCl	Na_2SO_4	Na acet.	$NaNO_3$	KNO_3	KI	KBr	K_2SO_4	K_2CO_3
Mässiger Salz-Zusatz	85	66	35	geschmolzen				33	—
Salz-Zusatz im Ueberschuss	32	39	39	—	—	—	—	—	39

Die hier verzeichnete Verflüssigung der Gelatine bei Zimmertemperatur unter Anwendung von $NaNO_3$, KNO_3, KI und KBr ist bei den Salzen KNO_3, NH_4NO_3, KCNS und $ZnCl_2$ bereits früher festgestellt worden[1] und zeigt diese Versuchsreihe, dass die verflüssigende Eigenschaft dieser Salze grösser ist, als die Schmelzpunktserhöhende Eigenschaft der Pikrinsäure.

5. Gerbende Wirkung des Tannins

Der stark gerbenden Wirkung aller Pflanzengerbstoffe steht als charakteristisches Merkmal die geringe Beeinflussung des Schmelzpunktes der mit denselben behandelten Gelatine gegenüber. Die gegerbte Blösse weist hingegen eine erhöhte Schrumpfungstemperatur, eine hohe Hydrolysendauer und einen nur mässig erhöhten perzentuellen Wert bei der Kochprobe auf. Setzt man der wässerigen Tanninlösung aber Salze hinzu, so tritt bei Na_2SO_4 und Natriumacetat eine deutliche, bei K_2CO_3 eine sehr bedeutende Schmelzpunktserhöhung der Gelatine ein. Kondensiert man Tannin in saurer Lösung mit Formaldehyd zu Methylenditannin und löst letzteres in Alkohol, setzt etwas Wasser hinzu und lässt diese Lösung auf Gelatine einwirken, so erhält man eigentümlicherweise eine leichte Schmelzpunktsherabsetzung (32°); Tabelle XVII weist die Resultate dieser Versuchsreihe auf.

TABELLE XVII

	Gelatine		Blösse		
Zusatz	S	HD	Sr	HD	K
—	34-36°	1 Min.	79-83°	>70 St.	38%
NaCl	36°				
Na_2SO_4	31°				
Na acet.	42°				
K_2CO_3	>100°				

1) Collegium 657, 23, (1925)

Inwieweit tannierte Blösse bezw. tannierte Gelatine sich bei der Nachgerbung mit anderen gerbenden Stoffen verhält, kann aus den weiteren Besprechungen dieser Arbeit ersehen werden.

6. Gerbende Wirkung der Pflanzengerbstoffe

Um zu untersuchen, ob sich ausser der Galläpfelgerbsäure (Tannin) auch die anderen pflanzlichen Gerbstoffe gegenüber Gelatine und Blösse ähnlich verhalten, wurden acht verschiedene Gerbstoffextrakte für diese Untersuchung herangezogen und konnten ähnliche Verhältnisse wie bei Tannin festgestellt werden; eine merkliche Erhöhung des Schmelzpunktes verursachte nur Gambir. Die Schrumpfungstemperatur betrug ebenfalls 75 bis 87°, nur Gambir machte hier eine Ausnahme, indem es den kleinsten Wert ergab. An Quebracho wurde schliesslich der Einfluss der Salze auf den Schmelzpunkt der Gelatine untersucht und konnte auch hier ganz gleich, wie bei Tannin, eine wesentliche Erhöhung desselben festgestellt werden.

Tabelle XVIII

	Gelatine S	Blösse Sr
Eichenholz	$33\frac{1}{2}°$	75°
Gambir	$51\frac{1}{2}°$	67°
Hemlock	$34\frac{1}{2}°$	81°
Kastanie	$34\frac{1}{2}°$	87°
Mangrove	34°	83°
Mimosa	$34\frac{1}{2}°$ Zusatz	86°
Quebracho	$34\frac{1}{2}°$ $\overbrace{\text{NaCl}}$ .....35° Na_2SO_4....39° Na acet....44° K_2CO_3 ....95°	86°
Sumach	$34\frac{1}{2}°$	81°

7. Gerbende Wirkung der synthet. Gerbstoffe

Von den praktisch in Verwendung stehenden synthetischen Gerbstoffen wurden hier Neradol D, Neradol ND und Ordoval G auf ihr Verhalten gegen Gelatine und Blösse untersucht und konnte übereinstimmend festgestellt werden, dass ihre hohe Gerbintensität sowohl gegenüber Gelatine als auch Blösse deutlich zum Ausdruck kommt. Salzzusätze verhielten sich auch hier verschieden, indem

sie sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung der Werte zur Folge hatten; aus Tabelle XIX können die Ergebnisse dieser Untersuchung ersehen werden.

TABELLE XIX

		Gelatine			Blösse			
		gewöhnlich		tanniert	gewöhnlich		tanniert	
		S	HD	S	Sr	HD	Sr	HD
Neradol D	— —	100°	1′	36°	—	>8 St.	—	—
	+NaCl	39°	—	32°	65°	$\frac{3}{4}$ ″	73°	$\frac{3}{4}$ St.
Neradol ND	— —	45°	1′	—	—	24 ″	—	—
	+NaCl	95°	—	35°	66°	1 ″	75°	1 ″
Ordoval G	— —	>100°	30′	33°	74°	$5\frac{3}{4}$ ″	77°	6 ″
	+NaCl	98°	—	—	—	—	—	—

8. Gerbende Wirkung des Cellulose-Extraktes

Das eigentümliche Verhalten des Cellulose-Extraktes, die Gelatine zu fällen, von Hautpulver aufgenommen zu werden und gegen Blösse ein gewisses Gerbvermögen aufzuweisen, zeigt sich auch in der vorliegenden Prüfung. Der Zusatz der Salze übt ähnliche Einflüsse aus, wie dies bereits früher bei den pflanzlichen Gerbstoffen festgestellt wurde und kommt der saure (hydrolysierende) Einfluss der Cellulose-Extrakte besonders dadurch zum Ausdruck, dass Kaliumkarbonat eine ganz bedeutende Erhöhung des Schmelzpunktes der Gelatine bewirkt. Trocknet man aber die mit Cellulose-Extrakt gegerbte Gelatine vollständig auf und bestimmt von der wiedergequollenen Gelatine den Schmelzpunkt, so beträgt dieser nunmehr 33 bis 42°.

Tannierte Blösse mit Cellulose-Extrakt nachgegerbt, zeigt ebenfalls eine deutliche Zunahme der Schrumpfungs-Temperatur. (Vergl. Tabelle XX)

Die Wirkung des Cellulose-Extraktes als *Nachgerbstoff* konnte bereits seinerzeit von *Grasser*[1] bei der Eisengerbung festgestellt werden; in der vorliegenden Untersuchung sollte dieser Nachgerbeeffekt noch bei anderen Metallsalz-Gerbungen geprüft und die kom-

1) Z. f. Leder-u. Gerberei-Chem. I, 9 S. 259
Collegium 1922, S. 383

biniert gegerbten Blössen durch Bestimmung der Schrumpfungs-Temperatur auf ihre Gerbintensität untersucht werden. Wie Tabelle XXI zeigt, ergeben alle Salze mit Ausnahme von Silber, Uran und Thallium durch diese Cellulose-Extrakt-Nachgerbung wesentlich erhöhte Schrumpfungs-Temperaturen und erfährt auch hier wieder die mit Eisenchlorid vorgegerbte Blösse eine maximale Schrumpfungs-Temperatur-Erhöhung von 19 Graden.

TABELLE XX

Schmelzpunkt der Gelatine	Zusatz	Schrumpfungstemp.	
		der Blösse	d. tann. Blösse
32°	—	62°	69°
32°	NaCl	—	—
35°	Na_2So_4	—	—
$38\frac{1}{2}$°	Na acet.	—	—
38°	5% K_2CO_3		—
>140°	10% "	63°	—
	20% "		—
	40% "	53°	—

TABELLE XXI

Blösse			
gegerbt mit:	Sr	nachgegerbt mit:	Sr
$AgNO_3$	65°	Cellulose-Extrakt	55°
$PtCl_4$	72°		75°
$UO_2(NO_3)_2$	72°		69°
$Hg_2(NO_3)_2$	55°		65°
$SnCl_2$	55°		68°
$FeCl_3$	50°		69°
$FeSO_4$	62°		65°
$SbCl_3$	60°		64°
$TlCl_3$	73°		66°
$TiKC_2O_4$	50°		65°

Anhang: Einfluss der Ultraviolett-Strahlen

Der vorliegenden Untersuchung lag die Annahme zugrunde, dass die mit Hilfe der Quarzlampe erzeugten, *nicht* filtrierten (direkten)

Ultraviolett-Strahlen auf die mit Jod, Brom, Schwefel und Bichromaten behandelte Gelatine und Blösse einwirken gelassen, einen reduzierenden Einfluss auslösen und eine erhöhte Gerbintensität mancher Gerbstoffe zur Folge haben werden. Um dies festzustellen, wurden die aus den Bichromat-Lösungen kommenden Blössenstücke ohne Nachbehandlung mit Sodalösung im feuchten Zustande den Ultraviolett-Strahlen ausgesetzt und zwar 8, 16 und 32 Stunden lang. Es konnte hierbei festgestellt werden, dass Al und Zn die geringste, Fe und Co eine mittlers und Ce und Cr eine sehr starke Gerbwirkung aufweisen. Die hier nach der Ultraviolett-Strahlen-Behandlung erzielten Hydrolysenwerte übertrafen diejenigen ohne der Ultraviolett-Strahlen-Einwirkung nur bei Cr und Ce wesentlich, womit einerseits die echte Gerbwirkung dieser zwei Salze, andererseits die Wirkung der Ultraviolett-Strahlen auf die an und für sich kaum bezw. mittelmässig stark gerbenden Ce bezw. Cr-Bichromate erwiesen ist. Bemerkt sei noch, dass *äusserlich* diese Ultraviolett-Strahlen-Behandlung keine Veränderung der Blössenfarbe von rot in grün in dieser kurzen Versuchszeit zur Folge hat, dass aber die Wirkung der Strahlen durch die ganze Blössendicke eine effektive ist, da bei einer nur äusserlichen, durch direkte Bestrahlung erzielten Veränderung der Salze die Hydrolyse der Blösseninnenteile rasch eingesetzt hätte und zumindestens eine Spaltung der Blössenstücke nach kurzer Hydrolysendauer eingetreten wäre.

Die Wirkung der Ultraviolett-Strahlen auf die mit Bichromat behandelten Gelatineblättchen konnte auch überall festgestellt werden, in dem einerseits auch beim Aluminium-Salz der Schmelzpunkt auf über 100° gehoben wurde, andererseits die Hydrolysendauer beim Cr- und Ce-Salz über 60 Stunden lag, jene der anderen Bichromate 2–4 Stunden betrug gegenüber der unbehandelten Gelatine, welche bekanntermassen in siedendem Wasser sofort schmilzt. Diese Ultraviolett-Strahlen-Behandlung stimmt mit jener der Blössenstücke insofern gut überein, als auch hier das Cersalz dem Chromsalz in seiner Gerbwirkung am nächsten kam, dagegen das Eisensalz eine wesentlich geringere Hydrolysendauer aufwies.

Bei den mit Jod und Brom behandelten Blössen konnte deren Bestrahlung mit der Lampe keine erhöhte Gerbintensität hervorrufen, was hier vor allem auf das Unterlassen der Entsäuerung dieser Versuchsstücke zurückzuführen ist. Diese Bestrahlung vermochte daher selbst bei 32 stündiger Dauer nicht die schädigende Wirkung

der vorhandenen Säure aufzuheben und nur die ansteigenden Hydrolysenwerte bei längerer Bestrahlung konnte hier den tatsächlich vorhandenen gerbenden Einfluss derselben feststellen.

Die Bestrahlung der beiden Schwefelleder vermochte nur eine relative Zunahme der Gerbintensität hervorzurufen, die wieder durch die fehlende Entsäuerung grossenteils entwertet wurde. Immerhin vermochte aber auch hier eine Verlängerung der Bestrahlung eine deutliche Erhöhung der Gerbintensität nach sich zu bringen. Tabelle XXII zeigt die Resultate dieser Bestrahlung und beziehen sich die Zahlen bei Jod, Brom und Schwefel auf eine 8 (16, 32) stündige Behandlung mit den Strahlen. Bezüglich dieser Strahlenwirkung sei noch bemerkt, dass sie bislang gerbereichemisch nur für analytische Zwecke vorgeschlagen wurde,[1] als photosynthetisches Mittel wurde sie vom Verfasser aber auch noch für andere gerbereichemische Wirkungen herangezogen, über welche im später zu veröffentlichenden, zweiten Teil dieser Arbeit berichtet werden wird.

TABELLE XXII

	Blösse	Gelatine	
Bichromat von:	HD	S	HD
Al	12^h	>100°	3^h
Fe	50^h	>100°	4^h
Cr	$>190^h$	>100°	$>60^h$
Co	9^h	>100°	3^h
Ce	$>100^h$	>100°	$>60^h$
Zn	6^h	>100°	2^h
J	$6, (14, 17)^h$	—	—
Br	$30', (40', 60')$	—	—
$S+CS_2$	$2, (2\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2})^h$	—	—
$Na_2S_2O_3$+Milchs.	$4\frac{1}{2}, (9, 9)^h$	—	—

1) Collegium 565 (1925); 1 (1926); 12 u. 426 (1927)