



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Über gerbende Stoffe und ihre Beurteilung
Author(s)	Grasser, Georg; OHOKI, Hiroshi
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 27(2), 243-261
Issue Date	1930-10-21
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12660
Type	departmental bulletin paper
File Information	27(2)_p243-261.pdf



Über gerbende Stoffe und ihre Beurteilung

III. Teil : Organische Gerbmittel

Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft

XII. Mitteilung

Von

Prof. Dr. **GEORG GRASSER** und **HIROSHI OHOKI**

Unter Fortsetzung der vorausgehenden Arbeit (2. Teil: Anorganische Gerbmittel) wurden in der vorliegenden Untersuchung eine Anzahl von organischen Gerbmitteln auf ihre gerberischen Eigenschaften untersucht. Auch hier wurden diese Stoffe auf Gelatine, auf Gelatinegallerte und auf Blösse bezw. Hautpulver zur Anwendung gebracht und die Gerbintensität mit Hilfe der Schmelzpunkts-Bestimmung (S) und Ermittlung der Hydrolysendauer (HD) bei Gelatine, durch die Schrumpfungstemperatur (Sr), Hydrolysendauer, Grösse der Quellung und quantitative Kochprobe (K) bei der Blösse festgestellt. Zur Untersuchung kamen pflanzliche und synthetische Gerbstoffe, Aldehyde, Phenol- und Naphtolderivate für sich bezw. in Kombination miteinander oder mit Tannin. Auch synthetisch hergestellte Kondensationsprodukte aus Aldehyden und Phenolderivaten bezw. Naphtolen, Naphtylaminen und aus Tannin kamen zur Untersuchung.

a) *Pflanzliche und synthetische Gerbstoffe* (Tabelle 1a+1b). Aus den vorausgehenden Untersuchungen wissen wir, dass pflanzliche und synthetische Gerbstoffe trotz ihrer ausgesprochenen Gerbwirkung gegenüber Gelatine und Blösse doch deren zahlenmässigen Werte nur unwesentlich zu beeinflussen vermögen. Es lag nun die Vermutung nahe, dass Zusätze, z. B. von Neutralsalzen diese Werte zu beeinflussen vermögen und wurden daher Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumacetat und Kaliumcarbonat zur Anwendung gebracht. Wie aus Tabelle 1 ersehen werden kann, vermag nur Kaliumcarbonat den Schmelzpunkt

der Gelatine bei deren Behandlung mit pflanzlichen Gerbstofflösungen ganz wesentlich hinaufzusetzen, indem Werte über 100° ermittelt wurden. Derselbe Einfluss erwies sich bei der Bestimmung der Hydrolysendauer dieser Gelatine, die in allen Fällen Nullwerte, bei Gegenwart von Kaliumcarbonat aber Werte von über 50 Stunden ergab, wenn Eichenholz- oder Hemlock-Extrakt vorlagen. Bei sulfit. Quebrachoextrakt konnten hingegen für Blösse nur 17 Stunden als HD festgestellt werden und scheint diese Verminderung auf den Sulfiterungsprozess des Extraktes zurückzuführen zu sein. Kaliumcarbonat vermochte aber bei Cellulose-Extrakt die HD ebenfalls sehr stark zu vergrößern. Auffallend war das Verhalten von NaCl , Na_2SO_4 und $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ bei Eichenholz-Extrakt, bei dem die Blösse in ihrer HD stark herabgesetzt wurde; bei Hemlock-Extrakt vermochte hingegen nur $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ eine auffallende Verringerung der HD zu bewirken. Alle diese Verminderungen scheinen übrigens auf eine aussalzende Wirkung der Salze gegenüber den Gerbextrakten zurückzuführen zu sein.

Die Schrumpfungstemperatur erfuhr bei den pflanzlichen Gerbextrakten ebenfalls keine Erhöhung durch genannte Salze und vermochte bei denselben Kaliumcarbonat deshalb eine mässige Herabsetzung der Sr zu bewirken, weil die Alkalinität dieses Salzes vor allem die Zusammensetzung des Extraktes beeinflusste.

Die günstige Beeinflussung der Gerbwirkung durch Kaliumcarbonat konnte dagegen auch mit Hilfe der quant. Kochprobe (K) festgestellt werden, indem hier wesentliche Werte erzielt wurden (55–52% gegenüber 32–35% bei den reinen Extrakten).

Bei den synthet. Gerbstoffen, für welche Na_2SO_4 als Zusatz angewandt wurde, konnte nur bei dem relativ salzarmen Neradol ND eine sehr bedeutende Beeinflussung des S der Gelatine festgestellt werden, die Sr, HD und K wurden hingegen kaum nennenswert geändert.

b) *Gerbwirkung der Aldehyde.* Aldehyde auf in Wasser gequollene Gelatine einwirken gelassen, setzen alleits den Schmelzpunkt hinauf; Werte über 100° vermögen indessen nur Formaldehyd, Acetaldehyd, Zimtaldehyd und Furfurol zu ergeben und weisen daher auch nur diese bemerkenswerte Hydrolysenwerte auf.

Während aber Formaldehyd-Gelatine beim Kochen rasch den Formaldehyd abspaltet und in Lösung geht, bleibt Acetaldehyd-Gelatine 49 Stunden lang kochbeständig, so dass hier Gerbwirkung vorliegt (Tabelle 2).

Lässt man dagegen die Aldehyde derart auf 60%ige Gelatine-

gallerte einwirken, dass man erstere der Gallerte untermengt, so kann man nur bei Formaldehyd und Acetaldehyd eine maximale Schmelzpunkts-Erhöhung feststellen (Tabelle 3).

Bringt man Aldehyde gegenüber Blösse zur Wirkung, so zeigt sich die Gerbintensität der ersteren verschiedenartig, je nachdem, welches Lösungsmittel benutzt wird, Formaldehyd weist in acetoniger, Acetaldehyd dagegen in wässriger Lösung die höchste Sr auf. Bei allen anderen Aldehyden trat eine nur mässige Sr auf und ergaben selbst die wasserunlöslichen Aldehyde in diesem Medium verteilt meist nicht mindere Werte als Lösungen der Aldehyde in den Alkoholen und Aceton.

Wiederholt vermochte Aceton die höchsten, Äthylalkohol die niedersten Werte für die Sr zu ergeben. Chinon und Formaldehyd wiesen die höchsten, Acetaldehyd einen merklich hohen, alle anderen Aldehyde nur niedere Werte für die HD auf. Auch die Bestimmung der Quellung der mit diesen Aldehyden behandelten Blössen ergab für die drei letztgenannten Stoffe die besten (tiefsten) Werte (Tabelle 4a).

Wurden mit Alkohol entwässerte Blössenstücke in Lösungen von je 5 Gramm Aldehyd in je 20 ccm Äthylalkohol 72 Stunden lang eingelegt, so konnte in allen Fällen mit Ausnahme von Saligenin Leder erhalten werden, das bei Furfurol und Protokatechualdehyd braune, bei Zimtaldehyd gelblichweisse und bei allen anderen Aldehyden weisse Farbe aufwies.

Mit diesen Blössenstücken die Sr und HD festgestellt, ergab für erstere bei Formaldehyd und Acetophenon, für letztere bei Formaldehyd und Furfurol die besten Werte (Tabelle 4b).

Wurde schliesslich weisses Hautpulver auf die Aldehyde zur Wirkung gebracht, so vermochten ebenfalls nur Formaldehyd, Acetaldehyd und Chinon merklich erhöhte Werte für die saure Hydrolyse*) ergeben.

Dass aber fast alle Aldehyde trotzdem auf Hautpulver einwirkten, kann schon aus der Verfärbung des ursprünglich weissen Hautpulvers erkannt werden (Tabelle 5a + 5b).

Um nachzuweisen, ob Aldehyde auf tannigerer Blösse bzw. auf Gelatine noch die Wirkung einer Kombinationsgerbung hervorzurufen

*) Die saure Hydrolyse wurde unter Anwendung einer stark verdünnten Salzsäure durch Kochen unter Rückflusskühlung durchgeführt; die verdünnte Salzsäure enthielt 0,5 ccm konz. HCl pro 100 ccm H₂O.

in der Lage sind, wurden Blössenstöcke 72 Stunden lang, gequollene Gelatinestücke 48 Stunden lang mit einer 5%igen Tanninlösung behandelt und hierauf 48 Stunden lang in Aldehydlösungen eingelegt.

Es zeigte sich, dass sowohl auf tanningarer Blösse wie auch auf Gelatine Formaldehyd noch auffallend stark zur Wirkung kamen, von den anderen Aldehyden vermochten nur Protokatechualdehyd und Saligenin die Sr und den S merklich zu erhöhen.

Charakteristisch für diese Kombinationsgerbwirkung war das Verhalten der Formaldehyd-Tannin-gegerbten Gelatine, welche eine 24 stündige Hydrolysendauer aufwies, während bekanntlich tanningare Gelatine etwa nur eine Stunde, formaldehydgare Gelatine dreißig Minuten zur vollen Hydrolyse erfordert (Tabelle 6).

Wurde für diese Versuchsreihe tanningares Hautpulver herangezogen, und dieses nach der Behandlung mit Aldehyd der sauren Hydrolyse unterworfen, so konnte auch hier für Formaldehyd, Acetaldehyd und Chinon starke Gerbintensität nachgewiesen werden (Tabelle 7).

Wurde diese Kombinationsgerbung schliesslich auf Blösse angewandt und die Gerbintensität der Aldehyde durch saure Hydrolyse und Quellung ermittelt, so konnte auch hier durch Formaldehyd neben Zimtaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal und Saligenin eine sehr gute Gerbintensität nachgewiesen werden (Tabelle 8).

Eine kleine Versuchsreihe sollte den Unterschied zeigen, den gegerbte Blösse und Gelatine bei der quantitativen Kochprobe aufweisen.

Zu diesem Zwecke wurden sechs verschiedene, gerbende Stoffe auf Blösse und Gelatine zur Anwendung gebraucht und die Flächenverminderung nach erfolgter Kochprobe festgestellt.

Formaldehyd, Chinon und Naphtochinon gaben für Gelatine auffallend hohe Werte, für Blösse gab Formaldehyd den höchsten, Naphtochinon den niedrigsten Wert (Tabelle 9).

c) *Gerbwirkung von Phenolderivaten.* Mischt man Oxybenzole einer 60%igen Gelatinegallerte unter, so vermögen diese ebensowenig den Schmelzpunkt zu erhöhen, als dies bei den meisten Aldehyden festgestellt wurde (Tabelle 3).

Dasselbe zeigt sich, wenn an Stelle der Gelatinegallerte Hautpulver benutzt wird, indem auch hier keine Änderung der sauren Hydrolyse sich zeigt (Tabelle 5).

Lässt man Gallussäure auf Blösse einwirken und stellt hernach die Quellung fest, so kann eine mässig verringerte Wirkung festgestellt

werden. Dagegen vermag die Pikrinsäure keine solche Verminderung der Quellung aufzuweisen; auch Ellagsäure und Rufigallussäure verhalten sich ähnlich (Tabelle 10).

Dieselben Stoffe auf Blösse zur Wirkung gebracht und hierauf deren Hydrolysendauer und Sr festgestellt, ergab nur für Hydrochinon merklich erhöhte Werte (Tabelle 11).

Bringt man für die Oxybenzole verschiedene Lösungsmittel in Anwendung und lässt diese Lösungen auf Gelatine einwirken, so kann sowohl ein Einfluss des Lösungsmittels als auch insbesondere eine mässige Gerbwirkung bei Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, p-Amidophenol, Pikrinsäure, Pyrogallol und Gallussäure festgestellt werden (Tabelle 7).

Phenol, Pikrinsäure, Ellagsäure und Rufigallussäure als Nachgerbmittel auf tanniertes Hautpulver zur Anwendung gebracht, vermochte keine Erhöhung der sauren Hydrolysendauer zu bewirken (Tabelle 7).

Wurden dagegen diese und andere Phenolabkömmlinge auf tannierte Blösse angewandt und die saure Hydrolyse durchgeführt, so konnte bei Pikrinsäure, Ellagsäure und Rufigallussäure eine merkliche Erhöhung der Hydrolysendauer festgestellt werden.

Dasselbe ergab hierbei auch die Probe mit der Quellung, indem gen. drei Stoffe eine Quellungsverminderung bewirkten (Tabelle 8).

Wurden Dioxybenzole in alkohol. Lösung 24 Stunden lang auf Blösse einwirken gelassen und letztere hierauf wieder 24 Stunden lang in alkohol. Formaldehydlösung eingelegt, so konnte sehr starke Gerbwirkung festgestellt werden, wie Tabelle 8a zeigt. Wurde an Stelle von Blösse aber Gelatine verwendet, so konnten ähnliche Resultate erzielt werden (Tabelle 8b).

Schliesslich wurde noch Pikrinsäure für sich als auch in Mischung mit Neutralsalzen auf Gelatine zur Wirkung gebracht und zeigt Tabelle 8c, dass Pikrinsäure gute Gerbwirkung aufweist, dass aber alle Salze eine Verminderung des Schmelzpunktes verursachen, Nitrat, Jodid und Bromid sogar eine Verflüssigung der Gelatine bewirken.

d) *Gerbwirkung von Tannin-Aldehyd-Kondensationsprodukten.* Tannin in saurer Lösung mit Formaldehyd erhitzt, gibt bekanntlich ein in Wasser schwer bzw. unlösliches Produkt, das als Methyldentannin anzusprechen ist. Ähnlich wirken alle Aldehyde auf Tannin ein und wurden solche Kondensationsprodukte derart erhalten, dass je 1 Gramm Tannin in 100 ccm Äthylalkohol + 25 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm konz. Salzsäure und 2 ccm bzw. 1 Gramm Aldehyd versetzt sechs

Stunden lang unter Rückflüsskühlung behandelt wurden. Diese Reaktionsprodukte wurden nach ihrer Abscheidung in Alkohol gelöst, mit wenig Wasser verdünnt und auf Blösse zur Einwirkung gebracht. Nach beendeter Versuchsdauer wurden diese Blössen der sauren Hydrolyse unterworfen und konnten verschiedenartige Resultate erzielt werden, wie aus Tabelle 13 ersichtlich ist.

e) *Gerbwirkung von Naphtolen und Naphtochinon.* α - und β -Naphtol auf Gelatine einwirken gelassen, vermögen den S nicht zu heben (Tabelle 12); dagegen auf Blösse zur Einwirkung gebracht und diese hernach der Quellung unterworfen, zeigt sehr starke Gerbwirkung an (Tabelle 10).

Naphtochinon auf Blösse angewandt, ergibt für diese einen nur sehr kleinen Wert bei der quantitativen Kochprobe (Tabelle 9).

Wird diese Blösse aber der neutralen Hydrolyse und Bestimmung der Sr unterworfen, so kann beiderseits eine stärkere Gerbwirkung nachgewiesen werden (Tabelle 11).

Auch bei tannierter Blösse zeigt der Quellungsversuch eine starke Gerbwirkung an (Tabelle 8). Das mit Naphtochinon behandelte tannierte Hautpulver nimmt schwarzbraune Farbe an, die Hydrolysendauer wird aber nicht positiv beeinflusst (Tabelle 7). Findet Naphtochinon als Nachgerbmittel für tannierte Blösse Verwendung, so zeigt es sowohl bei der Quellung als auch bei der sauren Hydrolyse bedeutende Gerbwirkung an (Tabelle 8). Gewöhnliches Hautpulver wird durch Naphtochinon zwar auch braunviolett gefärbt, ohne aber eine erhöhte Hydrolysendauer aufzuweisen (Tabelle 5). Eine besondere Gerbwirkung kommt den Naphtolen aber dann zu, wenn sie mit Formaldehyd kombiniert zur Anwendung kommen; bekanntlich hat schon *Weinschenk* auf die starke Gerbwirkung eines Gemisches aus Naphtol und Formaldehyd ein Patent*) erhalten.

Behandelt man daher Blösse, Hautpulver und Gelatine mit wässrigen Lösungen von α - und β -Naphtol, denen Formaldehyd zugefügt worden war, so weisen alle stark gegerbten Charakter auf.

Während die derart gegerbten Blössenstücke beim Kochen ihre Farbe von weiss in rotbraun (α -Naphtol) bzw. in blassbraun (β -Naphtol) verändern, bleibt die mit β -Naphtol behandelte Gelatine hierbei unverändert weiss (Tabelle 14); auch die Quellungs-Versuche mit dieser so gegerbten Blösse zeigen starke Gerbwirkung (Tabelle 10).

*) D. R. P. 184449 (Vergl. GRASSER: Synthet. Gerbstoffe S. 75; Berlin 1920).

Dass bei allen diesen Versuchen nicht die Formaldehydwirkung, sondern jene der Methylendinaphtole zur Geltung kommt, ist aus den erhaltenen Werten ohneweiters ersichtlich. Stellt man aber die beiden Methylendinaphtole her und löst sie in Alkali bzw. in Methyl-, Äthylalkohol und Aceton, und lässt diese Lösungen auf gequollene Gelatine einwirken, so weist das blaugefärbte Na-Salz die höchste, die methylalkoholische Lösung des β -Produktes eine ziemlich hohe Gerbintensität auf (Tabelle 15).

Diese beiden Produkte auf Blösse zur Wirkung gebracht und letztere hierauf der Quellung unterworfen, ergeben auch bei diesem Versuche gute Werte für eine ziemlich grosse Gerbintensität (Tabelle 10).

Diese beiden Methylendinaphtole schliesslich in den oben genannten Lösungsmitteln auf Hautpulver zur Wirkung gebracht und hernach der Hydrolyse unterworfen, ergaben auch hier übereinstimmende Werte (Tabelle 16).

Schliesslich wurde noch eine Versuchsreihe dahingehend unternommen, α - und β -Naphtol in verschiedenen Lösungsmitteln mit Formaldehyd zur Kondensation zu bringen und die gebildeten Methylendinaphtole in Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton gelöst auf Blösse und Gelatine zur Wirkung zu bringen. Auch hier konnten durchwegs gute Werte für Blösse, mindere für Gelatine erzielt werden. Letzteres hat seine Ursache darin, dass die in gen. organischen Lösungsmitteln gelösten Produkte auf die in Wasser gequollene Gelatine kaum zu Wirkung kommen konnten (Tabelle 17).

f) *Gerbwirkung von Naphtylaminen und deren Kondensationsprodukten.* α - und β -Naphtylamin und Aldehyde in mit Wasser verdünntem Alkohol gelöst und diese Lösungen auf Gelatine zur Wirkung gebracht, vermochte nur bei Formaldehyd und bei Acetaldehyd hohe Schmelzpunkte zu ergeben (Tabelle 18). Wurde dagegen die Gelatine zuerst mit einer Lösung von α - bzw. β -Naphtylamin und hierauf in einem zweiten Bade mit den Aldehydlösungen behandelt, so konnte in allen Fällen eine sehr bedeutende Schmelzpunkts-Erhöhung festgestellt werden, die sowohl bei den einzelnen Aldehyden wie auch beim α - bzw. β -Produkt verschiedenartig ausfiel (Tabelle 19). Schliesslich wurden noch aus α - bzw. β -Naphtylamin mittels Formaldehyd bei 30 Minuten langem Kochen unter Rückflusskühlung Kondensationsprodukte hergestellt, diese in Aceton gelöst, mit Wasser verdünnt und nun auf Gelatine und Blösse zur Wirkung gebracht.

Letztere ergaben bei der Prüfung auf Gerbintensität merkliche Werte für dieselbe (Tabelle 20).

Zusammenfassung. Die Prüfung der verschiedenen Phenol-, Naphthol-, Naphtalin-Abkömmling für sich, wie auch in Kombination bezw. in Reaktion getreten mit Aldehyden und schliesslich die Aldehyde für sich in bezug auf ihre Gerbintensität gegenüber Blösse und Gelatine untersucht, ergab fast ausnahmslos positive Resultate. Zur Erzielung derselben kommt es darauf an, in welcher Lösungsform sie vorliegen, insbesondere ist aber die Art des Prüfungsverfahrens hierfür ausschlaggebend. Sowohl Gelatine als auch Blösse erwiesen sich auch hier wieder als brauchbare Objekte, insofern die für sie am besten geeignete Methode der Gerbintensitätsbestimmung zur Anwendung kam. Bei manchen der geprüften Stoffe vermochten alle angewandten Prüfungsmethoden positive Resultate zu ergeben, bei anderen Stoffen versagte hingegen die eine oder die andere der sonst gut geeigneten Methoden. Hiermit wurde auch hier wieder der Beweis erbracht, dass zur Feststellung der Gerbwirkung eines Stoffes zwar alle möglichen Prüfungsmethoden versucht werden müssen, dass aber nicht alle positiv ausfallen müssen, um für den betreffenden Stoff eindeutig seine Gerbwirkung feststellen zu können.

TABELLE I a

	Blösse	
	HD	Sr
Quebracho sulfit	4 ^h 00'	82°
+ NaCl	3 ^h 40'	80°
+ Na acetat	3 ^h 20'	76°
+ K ₂ CO ₃	17 ^h 00'	66°
Cellulose-Extrakt	50'	65°
+ Na acetat	5 ^h 15'	60°
+ K ₂ CO ₃	14 ^h 00'	59°

TABELLE I b

	Gelatine		Blösse		
	S	HDn	Sr	HDn	K
Eichenholz-Extrakt	32°	—	79°	>50 ^h	32%
+ NaCl	32°	—	71°	4 ^h	31%
+ Na ₂ SO ₄	32°	—	70°	4 ^h	36%
+ Na acetat	32°	—	78°	5 ^h	36%
+ K ₂ KO ₃	>100°	>50 ^h	62°	>50 ^h	55%
Hemlock-Extrakt	30°	—	85°	>50 ^h	35%
+ NaCl	32°	—	73°	>50 ^h	36%
+ Na ₂ SO ₄	32°	—	72°	>50 ^h	29%
+ Na acetat	32°	—	70°	6 ^h	32%
+ Na ₂ CO ₃	100°	50 ^h	66°	>50 ^h	52%
Neradol D	95°	—	71°	1 ^h	27%
+ Na ₂ SO ₄	95°	—	76°	1 1/2 ^h	30%
Neradol ND	33°	—	67°	1/2 ^h	27%
+ Na ₂ SO ₄	85°	—	71°	3/4 ^h	26%
Ordoval G	33°	—	68°	3/4 ^h	29%
+	33°	—	70°	1/2 ^h	28%

TABELLE 2

Aldehyd	S	HD
Formaldehyd	>100°	30 Min.
Acetaldehyd	>100°	49 Stund.
Benzaldehyd	36°	—
Protokatechualdehyd	36°	—
Salicylaldehyd	42°	—
Saligenin	43°	—
Zimtaldehyd	>100°	1 Stunde
Furfurol	>100°	45 Min.
Chinon	>100°	>55 Stunden

TABELLE 3

	S		S
Furfurol	29°	Paraldehyd	31°
Acetaldehyd	>130°	Methylal	31°
Saligenin	30°	Formaldehyd	>290°
Piperonal	32°	Gallussäure	31°
Anisaldehyd	32°	Resorcin	30°
Zimtaldehyd	32°	Brenzkatechin	30°
Protokatechualdehyd	30°	Hydrochinon	29°
Salicylaldehyd	30°	Chinon	>290°
Benzaldehyd	30°		

TABELLE 4 a

	Schrumpfungs-Temperatur				Hydro- lysen- Dauer	Quellung g
	gelöst in					
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	Aceton		
Formaldehyd	85°	85°	85°	91°	80 ^h	0,06
Acetaldehyd	90°	78°	76°	80°	14 ^h	0.66
Paraldehyd	64°	64°	64°	64°	6 ^h 40'	0.51
Methylal	64°	63°	61°	64°	7 ^h 55'	0.62
Benzaldehyd	50°	49°	48°	58°	8 ^h 40'	0.71
Anisaldehyd	—	—	—	—	8 ^h 40'	0.78
Piperonal	—	—	—	—	7 ^h 45'	0.67
Protokatechualdehyd	64°	56°	53°	56°	7 ^h 45'	0.73
Salicylaldehyd	63°	46°	57°	64°	7 ^h 50'	0.60
Saligenin	63°	39°	39°	41°	8 ^h 20'	0.75
Zimtaldehyd	50°	49°	49°	56°	9 ^h	0.60
Furfurol	61°	61°	57°	64°	9 ^h 40'	0.74
Chinon	76°	78°	78°	75°	102 ^h	—0.02

TABELLE 4 b

Aldehyd	Hydrolysen- Dauer	Schrumpfungs- Temper.
Formaldehyd	84 ^h	92°
Benzaldehyd	4 ^h	42°
Salicylaldehyd	6 ^h	43°
Protokatechualdehyd	21 ^h	48°
Furfurol	50 ^h	46°
Zimtaldehyd	17 ^h	54°
Acetophenon	6 ^h	60°
Saligenin	6 ^h	48°

TABELLE 5 a

	Farbe des behandelten Hauptpulvers	Hydrolysen- Dauer (sauer)
o	weiss	13 Min.
Tannin	gelblich	13 „
Resorcin	weiss	13 „
Brenzkatechin	bräunlichrot	13 „
Hydrochinon	„	13 „
Gallussäure	weiss	13 „
Pyrogallol	gelblichbraun	13 „
Phenol	hellrot	16 „
Chinon	dunkel braunviolett	1½ Stunden
p-Amidophenol	gelbbraun	13 Min.
Pikrinsäure	gelb	14 „
Formaldehyd (H ₂ O)	weiss	23 „
„ (Alkohol)	„	24 „
Paraldehyd (H ₂ O)	„	13 „
„ (Alkohol)	„	13 „
Benzaldehyd	„	13 „
Salicylaldehyd	gelb	13 „
Protokatechualdehyd	bräunlichgelb	13 „
Furfurol	orange	13 „
Zimtaldehyd	gelb	13 „
Anisaldehyd	weiss	13 „
Piperonal	blass braun	13 „
Saligenin	„ „	13 „

TABELLE 5 b

	Farbe des behandelten Hauptpulvers	Hydrolysen- Dauer (sauer)
Acetaldehyd	rötlich	1 Stunde
Ellagsäure	braun	13 Min.
Rufgallussäure	gelblichrot	13 „
Naphtochinon	braunviolett	13 „
α-Naphtylamin	hellviolett	13 „
β-Naphtylamin	gelblichrot	13 „

TABELLE 6

Aldehyd	Blösse		Gelatine	
	Schrumpfungstemp.	Hydrolysen-Dauer	Schmelzpkt.	Hydrolysen-Dauer
Formaldehyd	82°	80h	>100°	24h
Acetaldehyd	80°	>100h	60°	—
Protokatechualdehyd	72°	9½h	37°	—
Salicylaldehyd	66°	9½h	34°	—
Saligenin	74°	6¾h	37°	—
Zimtaldehyd	64°	17h	32°	—
Furfurol	64°	20h	34°	—
Benzaldehyd	65°	9½h	36°	—

TABELLE 7

Nachgerbmittel	Farbe des Hautpulvers	Dauer der sauren Hydrolyse
Formaldehyd (Alkohol)	hellbraun	29 Min.
Paraldehyd („)	„	10 „
Benzaldehyd („)	„	10 „
Salicylaldehyd („)	gelb	10 „
Protokatechualdehyd („)	gelblichbraun	10 „
Furfurol („)	„	10 „
Zimtaldehyd („)	gelb	10 „
Anisaldehyd („)	gelblichbraun	10 „
Piperonal („)	„	10 „
Saligenin („)	hellbraun	10 „
Acetaldehyd („)	rötlichbraun	1h 20 Min.
Ellagsäure („)	gelblichbraun	10 Min.
Rufigallussäure („)	rötlichgelb	10 „
Naphtochinon („)	schwarzbraun	10 „
α-Naphtylamin („)	hellviolett	10 „
β-Naphtylamin („)	rötlichviolett	10 „
Pikrinsäure („)	gelb	10 „
Chinon („)	dunkelbraun	10 „
Phenol („)	hellbraun	10 „
o („)	„	10 „

TABELLE 8

Nachgerbmittel	Quellung g	Hydrolysen- Dauer (sauer)
Formaldehyd (H ₂ O)	0.26	45 Min.
„ (Alkohol)	0.52	37 „
Paraldehyd (H ₂ O)	0.82	12 „
„ (Alkohol)	0.66	12 „
Benzaldehyd („)	0.35	12 „
Salicylaldehyd („)	0.37	13 „
Protokatechualdehyd („)	0.67	9 „
Gallussäure („)	0.64	12 „
Chinon („)	0.58	13 „
Pikrinsäure („)	0.27	20 „
Zimtaldehyd („)	0.16	50 „
Anisaldehyd („)	0.31	40 „
Piperonal („)	0.22	50 „
Saligenin („)	0.18	65 „
Acetaldehyd („)	0.19	50 „
Ellagsäure („)	0.25	50 „
Rufgallussäure („)	0.28	70 „
Naphtochinon („)	0.23	48 „
α-Naphtylamin („)	0.26	48 „
β-Naphtylamin („)	0.15	48 „
o („)	9.40	15 „

TABELLE 8 a

Dioxybenzol	Schrumpfung- Temperatur	Hydrolysen- Dauer	Kochprobe		
			vor derselben mm ²	nach mm ²	derselben %
Ortho	91°C	>100h	400	272	67
Meta	98°	>100h	400	176	44
Para	93°	96h	400	264	66

TABELLE 8 b

Formaldehyd+	S	HD
o-Dioxybenzol	> 100°	> 50 ^h
m- „	> 100°	> 50 ^h
p- „	> 100°	> 50 ^h

TABELLE 8 c

5%ige Lösung von Pikrinsäure +	S
o	85°
15% NaCl	32°
15% Na ₂ SO ₄	66°
15% K ₂ SO ₄	33°
15% Na acetat	35°
15% Na lactat	34°
15% KNO ₃ } 15% NaNO ₃ } 15% KJ } 15% KBr }	{ Gelatine schmilzt in der kalten Salzlösung

TABELLE 9

Gelatine		Blösse
87%	Formaldehyd	55%
0%	Acetaldehyd	52%
70%	Chinon	48%
87%	Naphtochinon	46%
0	Quebrachoextrakt	51%
0	Gambir	50%

TABELLE 10

	Quellung g		Quellung g
Gallussäure	0.97	Pyrokatechin+HCHO	0.12
Pikrinsäure	1.30	Hydrochinon+HCHO	0.25
α -Methylendinaphthol	0.50	Pyrogallol+HCHO	0.20
β -Methylendinaphthol	0.60	Gallussäure+HCHO	0.20
α -Naphthol+HCHO	0.50	p-Amidophenol+HCHO	1.25
β -Naphthol+HCHO	0.20	Phenol+HCHO	1.20
Tannin	0.65	α -Naphthol	0.02
Ellagsäure	1.25	β -Naphthol	-0.18
Rufgallussäure	1.25	Naphtochinon	-0.04
Resorcin+HCHO	0.20		

TABELLE 11

	Blösse			Blösse	
	H Dn	Sr		H Dn	Sr
Phenol	5 ^h	59°	Rufgallussäure	2 ^h 45'	59°
Brenzkatechin	7 ^h 30'	64°	Ellagsäure	5 ^h	58°
Resorcin	3 ^h	61°	α -Naphthol	5 ^h	65°
Hydrochinon	19 ^h 30'	67°	β -Naphthol	5 ^h	65°
Pyrogallol	3 ^h 30'	58°	Naphtochinon	25 ^h	72°
Gallussäure	3 ^h 15'	55°			

TABELLE 12

Einfluss des Lösungsmittels auf die Gerbintensität verschiedener Stoffe gegenüber Gelatine (S)

Gerbender Stoff	Lösungsmittel			
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	Aceton
Brenzkatechin	31°	34°	35°	35°
Resorcin	32°	34°	36°	36°
Hydrochinon	33°	35°	35°	35°
Chinon	>100°	>100°	40°	>100°
Phenol	31°	33°	34°	33°
p-Amidophenol	32°	34°	35°	36°
Pikrinsäure	38°	42°	30°	41°
Pyrogallol	33°	34°	36°	34°
Gallussäure	29°	29°	40°	35°
Formaldehyd	>100°	>100°	>100°	>100°
Furfurol	32°	36°	35°	37°
α Naphthol	30°	31°	32°	29°
β Naphthol	30°	30°	30°	30°

TABELLE 13

Kondensations-Produkt aus Tannin+	Dauer der sauren Hydrolyse
Furfurol	53 Minuten
Acetaldehyd	55 „
Saligenin	75 „
Piperonal	52 „
Anisaldehyd	41 „
Zimtaldehyd	50 „
Protocatechualdehyd	55 „
Salicylaldehyd	55 „
Benzaldehyd	90 „
Paraldehyd	90 „
Methylal	85 „

TABELLE 14

Formaldehyd +	Sr	Farbenänderung der Blösse nach einstündigem Kochen	S	Farbenänderung des Hautpulvers nach einstündig. Kochen	HD (Haut- pulver)
α -Naphthol	75°	weiss-rotbraun	>290°	weiss-tief- grünlichbraun	>24 ^h
β -Naphthol	63°	weiss-blassbraun	83°	unverändert weiss	12 ^h

TABELLE 15

Lösungsmittel	α -Naphthol	β -Naphthol
H ₂ O+NaCl+Spur NaOH*)	100°	51°
CH ₃ OH+H ₂ O	43°	50°
C ₂ H ₅ OH+H ₂ O	38°	32°
Aceton+H ₂ O	33°	31°

*) Gibt blaue, klare Flüssigkeit bei α -Naphthol, eine farblose Flüssigkeit bei β -Naphthol.

TABELLE 16

Lösungsmittel	α -Naphthol	β -Naphthol
H ₂ O	15 Min.	15 Min.
H ₂ O+NaCl+Spur NaOH	>1 ^h	30 „
CH ₃ OH+H ₂ O	20 Min.	30 „
C ₂ H ₅ OH+H ₂ O	20 „	30 „
Aceton+H ₂ O	20 „	30 „

TABELLE 17

Kondensationsprodukt aus Formaldehyd+	Kondensat. Prod. gelöst in	Sr	HD*)	S	Farbe der gegerbten:
α -Naphthol in H ₂ O (rotbr. geschm. Masse)	C ₂ H ₅ OH	68°	90 ^h	32°	{ Blösse: blass- braun Gelatine: unverändert
β -Naphthol in H ₂ O (weiss. unlösl. Pulver)					
α -Naphthol in C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	89°		34°	
β -Naphthol in C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	78°		—	
α -Naphthol in CH ₃ OH	CH ₃ OH	67°		33°	
α -Naphthol in Aceton	Aceton	68°		36°	

*) Bis zur Narbenschicht hydrolysiert.

TABELLE 18

Aldehyd (in H ₂ O+C ₂ H ₅ OH)	α-Naphtylamin	β-Naphtylamin
Formaldehyd	>290°	>290°
Methylal	31°	31°
Paraldehyd	31°	31°
Acetaldehyd	>100°	>100°
Furfurol	31°	31°
Benzaldehyd	31°	31°

TABELLE 19

Aldehyd (in H ₂ O+C ₂ H ₅ OH)	α-Naphtylamin	β-Naphtylamin
Formaldehyd	73°	83°
Methylal	56°	54°
Paraldehyd	82°	50°
Acetaldehyd	70°	75°
Furfurol	45°	49°
Benzaldehyd	44°	81°
Chinon	86°	76°

TABELLE 20

	α-Naphtylamin	β-Naphtylamin
Kondensations- Produkt	{ gelbe, geschmolzene Masse in C ₂ H ₅ OH schwer, in Aceton besser löslich	{ gelbe, geschmolzene Masse in C ₂ H ₅ OH sehr schwer, in Aceton sehr leicht löslich
Sr	55°	57°
HD	15 Stunden	15 Stunden
S	37°	38°