



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Gerbereichemische Untersuchung von Chromsalzen
Author(s)	Grasser, Georg; ICHISE, Masatake
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 27(2), 295-318
Issue Date	1930-10-21
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12665
Type	departmental bulletin paper
File Information	27(2)_p295-318.pdf



Gerbereichemische Untersuchung von Chromsalzen

Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft

XVII. Mitteilung

Von

Prof. Dr. **GEORG GRASSER** und **MASATAKE ICHISE**

In mehreren vorausgehenden Arbeiten unseres Institutes¹⁾ wurden bereits verschiedene Einzeluntersuchungen über die Chromsalze und deren gerbendes Verhalten angestellt. Es konnten hierbei sowohl neue Tatsachen ermittelt als auch neue Untersuchungs-Methoden angewandt werden, so dass neue Wege für die Erforschung anorganischer Gerbstoffe betreten werden konnten. Insbesondere erwies sich das Verhalten der gerbenden Chromsalze gegenüber Gelatine und Blösse dadurch charakteristisch, dass letztere in ihrem Schmelzpunkte bzw. in ihrer Schrumpfungstemperatur Werte annahmen, welche von jenen der unbehandelten Gelatine und Blösse wesentlich abwichen. Mit Hilfe dieser zahlenmässig feststellbaren Veränderungen sollte nun das gerbereichemische Verhalten einer Anzahl technisch wichtiger Chromsalze zur Untersuchung gelangen; zur Anwendung gelangten Chromsulfat, Chromchlorid, Kaliumchromalaun und die drei bekanntesten Chromgerbsalze des Handels, d. s. Chromosal B, Chromosal SF und Chromgerbsalz Bayer. Der Untersuchung wurden unterzogen die *Gerbge-*

¹⁾ GRASSER—HIROSE: Journ. Fac. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX, 4, 1928 S. 203.

GRASSER—HIROSE: Journ. Fac. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX, 4, 1928 S. 229.

GRASSER—NAGAHAMA: Journ. Fac. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIV, 4, 1928 S. 25.

GRASSER—NAKANISHI: Journ. Fac. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIII, 3, 1929 S. 90.

GRASSER—HIROSE: Journ. Fac. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIII, 3, 1929 S. 110.

schwindigkeit, die *Basizität*, die *Art der Reduktion* (Einfluss des Reduktionsmittels), Einfluss des *Entfettens* und *Entgerbens* der chromgaren Substanz, der Einfluss der *Neutralsalze* auf letztere und auf die Chromsalze.

1. Ermittlung der Gerbgeschwindigkeit

Gelatinefolie und Blößenstücke wurden in 10% igen Lösungen von CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4$ und zwar

- a) in den nicht anneutralisierten Lösungen, und
- b) in mit 20% iger Sodalösung bis zur beginnenden, bleibenden Fällung basisch gemachten Lösungen

verschieden lange Zeiten, nämlich von 15 Minuten bis 48 Stunden eingelegt und die Gerbintensität durch Bestimmung des Schmelzpunktes bzw. der Schrumpfungstemperatur ermittelt. Wie Tabelle 1 zeigt, weist die saure Chromichlorid-Lösung gegenüber Gelatine bereits nach 15 Minuten eine hohe Gerbintensität auf, indem nach dieser Zeit ein Schmelzpunkt von 143° ermittelt werden konnte. Bereits nach zwei Stunden wurden 146° erzielt, der bis sechs Stunden anhielt, nach 24 Stunden auf 148° anstieg, um schliesslich nach 48 Stunden den Maximalwert von 149° zu erzielen.

Wurde für diesen Versuch jedoch basisches Chromichlorid herangezogen (Tabelle 2), so zeigte die damit behandelte Gelatine nach 15 Minuten einen Schmelzpunkt von 173° , der nach zwei Stunden 202° , nach acht Stunden 220° und nach 48 Stunden 224° als Maximum erreichte.

Dieselbe Ermittlung mit saurer und basischer Chromsulfatlösung durchgeführt, ergab beim ersteren bereits nach einer Stunde, beim letzteren schon nach 15 Minuten den Maximalwert mit $>260^\circ$ (Tabelle 3 u. 4). Wurde hingegen Kaliumchromalaun angewandt, so wurde selbst nach 48 Stunden Gerbedauer erst 178° erreicht; eine basisch gemachte Lösung ergab hingegen schon nach 15 Minuten den maximalen Wert von $>260^\circ$ (Tabelle 5 und 6).

Vergleichen wir die Gerbgeschwindigkeiten diesser drei Salze an Hand eines Diagrammes (D.I), so erkennen wir, dass Chromisulfat gewöhnlich oder basisch gemacht die grösste Gerbgeschwindigkeit und Gerbintensität aufweist, indem die kürzeste Gerbedauer bereits maximale Werte ergibt; dasselbe ist vom basischen Kaliumchromalaun zu sagen. Nicht anneutralisierter Kaliumchromalaun zeigt dagegen eine relativ sehr

niedere Gerbgeschwindigkeit und sind die Werte der Gerbintensität, ausgedrückt durch die Höhe des Schmelzpunktes der gegerbten Gelatine, auch nur mässig hoch. Chromichlorid zeigt als normales Salz zu Beginn der Gerbung eine mässige Gerbgeschwindigkeit und Gerbintensität, welche sich nach einer Stunde nur mehr unwesentlich ändert. Wird dagegen dieses Salz basisch gemacht, so sind bereits die beginnende Gerbintensität und Gerbgeschwindigkeit ziemlich hoch, die etwa jenen des basischen Sulfats entspricht. Nach etwa sechsständiger Gerbedauer nimmt die Zunahme der Gerbintensität und Gerbgeschwindigkeit merklich ab, um nach etwa zwölf Stunden einen Wert zu erreichen, der auch in den nächsten 36 Stunden kaum nennenswert ansteigt.

Dieselben Versuche mit diesen drei Salzen (normal und basisch) mit Hilfe von *Blösse* durchgeführt und deren Schrumpfungstemperatur bestimmt, ergibt auch hier ähnliche Werte, wie Tabelle 7 zeigt. Tragen wir diese Werte in einem Diagramm (D. 2) auf, so kommen wir zu folgendem Vergleich: Basisches Chromisulfat und basischer Kaliumchromalaun zeigen nahezu gleich verlaufende maximale Werte für die Gerbintensität und Gerbgeschwindigkeit, hingegen weist basisches Chromichlorid merklich geringere Werte auf.

Von den drei normalen Salzen zeigen ebenfalls Sulfat und Chromalaun die höchsten Werte, die hier aber nicht so nahe aneinander liegen, als dies bei den basischen Salzen derfall ist: das Chlorid zeigt dagegen noch tieferliegende Werte nach zwanzigständiger Gerbedauer.

Vergleichen wir schliesslich das Schmelzpunkts-Diagramm mit dem Schrumpfungstemperatur-Diagramm, so können wir für beide beim normalen Chromichlorid gleichmässig ansteigende, mässige Werte feststellen; beim basischen Chromichlorid fällt auch in beiden Kurvensystemen eine mittlere Lage für diese Chloridkurven auf. Während aber die Schmelzpunkts-Kurven für das basische und das normale Sulfat zusammenfallen, verlaufen diese Kurven für die Schrumpfungstemperatur stark divergent. Dasselbe ist bei den Schrumpfungstemperatur-Kurven des normalen und basischen Chromalauns derfall und kann dieser Unterschied auch bei den Schmelzpunkts-Kurven der beiden Sulfate ersehen werden. Jedenfalls geben beide Kurvensysteme Bilder, die mit unserer praktischen Kenntnis der Gerbintensität dieser Salze eng übereinstimmen, so dass wir daraus erkennen, dass tatsächlich die Bestimmung von Schmelzpunkt und Schrumpfungstemperatur geeignete

Mittel für die zahlenmässige Feststellung von Gerbintensität und Gerbgeschwindigkeit eines gerbenden Stoffes sind.

Im Anschluss an diese Untersuchung wurden noch die drei technischen Chromsalze Chromosal B, Chromosal SF und Chromgerbsalz Bayer zur Bestimmung deren Gerbintensität und Gerbgeschwindigkeit herangezogen. Wie Tabelle 8 und 9 zeigen, stellen diese Salze Chromverbindungen von höchster Gerbkraft vor, die sich durch maximale Werte an Gerbintensität und höchste Gerbgeschwindigkeit auszeichnen.

2. Einfluss der Basizität

Wurden 10% ige Lösungen von Chromischlorid, Chromisulfat und Kaliumchromalaun durch Zusatz kleiner, allmählich ansteigender Sodamengen basisch gemacht, so konnte hierdurch die Gerbintensität entsprechend gehoben werden, wenn diese Lösungen 48 Stunden lang auf Gelatine zur Einwirkung kamen. Bei Chromichlorid stieg der Schmelzpunkt von 146° allmählich auf 220° an, bei Chromisulfat wird der maximale Wert ($>260^{\circ}$) aber bereits bei der normalen Form des Salzes erzielt. Kam aber Chromalaun zur Verwendung, so bewirkte dieser als normales Salz einen Schmelzpunkt von 180° , Zugaben von 0,0025 g bis 0,03 g Soda hatten eine allmähliche Erhöhung des Schmelzpunktes auf 245° zur Folge; wurden schliesslich 0,04 g oder grössere Sodamengen angewandt, so erzielte man hierdurch einen maximalen Schmelzpunkt von $>260^{\circ}$ (Vergl. Tabelle 10, 11 und 12).

Dieselben Versuche mit den technischen Chromgerbsalzen Chromosal B, Chromosal SF und Chromgerbsalz Bayer durchgeführt, ergaben aber bereits ohne jeden Sodazusatz einen maximalen Schmelzpunkt von $>260^{\circ}$.

Es war ferner von Interesse, den Einfluss steigender Basizität von Chromsalzen auf die Gerbintensität gegenüber der Blösse zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden die drei oben genannten technischen Chromsalze für sich und unter Zusatz allmählich ansteigender Sodamengen 24 Stunden lang auf Blössenstücke zur Wirkung gebracht und diese hierauf der quantitativen Kochprobe zugeführt. Derart konnte bei allen drei Salzen der ursprünglich *unter* 100% liegende Wert auf 100% gebracht werden. (Tabelle 13). Eine weitere Versuchsreihe bezog sich schliesslich darauf, Chromalaunlösung allmählich basisch zu machen und dieselbe für sich bzw. unter Zusatz von je

10% Natriumchlorid oder 10% Natriumsulfat 24 Stunden lang auf Blösse einwirken zu lassen und den Gerbeffekt hierauf wieder durch die quantitative Kochprobe festzustellen. Derart konnte gezeigt werden, dass niederbasische Lösungen ohne Salzzusatz merklich kleinere Zahlen bei der Kochprobe ergaben, als bei Zugabe von Natriumchlorid und Natriumsulfat. Bei mittleren Basizitäten änderte sich aber das Bild, indem die salzfreien Brühen höhere Werte ergaben; in allen Fällen vermochte aber ein Natriumsulfat-Zusatz merklich höhere Werte als ein Natriumchlorid-Zusatz zu verursachen, so dass also gesagt werden kann, dass Natriumchlorid-Zusätze viel stärker als Natriumsulfat-Zusätze die Gerbintensität basischer Chromalaunbrühen herabzudrücken vermögen. Den wesentlichen Einfluss zeigt aber auch hier wieder die Höhe der Basizität, indem eine maximale Basizität (bis zur beginnenden, bleibenden Fällung) jeden die Gerbintensität herabdrückenden Salzzusatz aufzuheben im Stande ist. (Tabelle 14, 15 und 16).

Wird Kaliumbichromat in Gegenwart von Schwefelsäure mit Milchsäure reduziert, bis die Wasserstoffsperoxyd-Äther-Probe völlig negativ ausfällt, was z. B. durch Reduktion von 150 ccm 1/5 mol. Kaliumbichromat-Lösung mit 126 ccm mol. Schwefelsäure und 9 ccm Milchsäure (50%ig) durchführbar ist, so erhält man ein *komplexes* Chromsalz, dessen Basizität anders zu werten ist, als bei einem Chromsalz erster Ordnung. Wurden die oben genannten Mengen zur Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt mit Wasser auf 450 ccm aufgefüllt (Stammlösung) und letztere nun durch allmählich steigende Sodazusätze in ihrer Basizität erhöht, so wurden verschiedene Lösungen erhalten, welche nun auf Gelatine und Blösse zur Wirkung gebracht, charakteristische Eigenschaften aufwiesen. Während bei der Bestimmung des Schmelzpunktes bereits kleine Sodazusätze maximale Werte ($>260^\circ$) ergaben und dieser Wert erhalten blieb bis nahe an die Grenze der Ausflockbarkeit der Chromsalze; wurde der maximale Wert der Schrumpfungstemperatur (129°) erst unmittelbar vor der Ausflockbarkeit erhalten. Der Schmelzpunkt sank nun ebenso rasch als dies bei der Schrumpfungstemperatur eintrat. Dieses Verhalten beweist also, dass eine maximale Gerbintensität bei Gelatine innerhalb eines weiten Basizitätsbereiches liegt, die maximale Gerbintensität bei Blösse kommt aber nur *einer* Basizität zu, welche vom Ausflockungspunkt noch verhältnismässig weit entfernt ist. (Tabelle 17).

Um dieses Verhalten der komplexen Chromsalzlösungen zu verstehen, soll dieselbe Versuchsreihe mit einer allmählich an Basizität

zunehmenden Chromalaunlösung durchgeführt werden. (Tabelle 17 a) Aus diesem Versuche ersieht man, dass ansteigende Basizitäten bis knapp vor der beginnenden Ausflockung ein regelmässiges Ansteigen der Schrumpfungstemperatur bewirkt. Ist schliesslich die maximale Basizität erreicht und tritt bereits stärkere unlösliche Ausfällung ein, so ändert dies nichts mehr an der Höhe der Schrumpfungstemperatur. Dasselbe zeigt die bei diesem Versuche durchgeführte Kochprobe, welche aber bereits viel früher 100% ergibt und auch diesen Wert dann beibehält.

Aus diesem Vergleichsversuche kann also erkannt werden, dass in dem oben genannten Falle der Milchsäure-Reduktion tatsächlich ein komplexes Chromsalz vorlag, dass erst dort eine beginnende Ausflockung erlitt, bei der bereits *überschüssiges* Alkali vorhanden war, was sich bei Zusätzen von über 7 ccm der 10% igen Sodalösung durch beginnendes Fallen der Schmelzpunkts- und Schrumpfungstemperatur-Werte anzeigte. Daraus kann weiter geschlossen werden, dass die komplexen Chromsalze ein ganz anderes chemisches Verhalten aufweisen, als die Verbindungen erster Ordnung und dass es z. B. für die Praxis sehr unvorteilhaft, ja gefährlich ist, durch Selbstreduktion Chromsalze herzustellen und diese durch Alkali soweit basisch zu machen, bis beginnende Ausflockung eintritt, wie dies bei anderen Chromsalzen üblich und anwendbar ist. In allen Fällen, wo also komplexe Salze vorliegen, was bei Anwendung zahlreicher Reduktionsmittel derfall ist, wird jener Alkalizusatz, der eine beginnende Ausflockung verursacht, bereits das erforderliche Maximum weit überschritten und die Gerbintensität des Chromsalzes stark negativ beeinflusst haben.

3. Einfluss des Reduktionsmittels

In einer früheren Untersuchung¹⁾ wurde bereits der Einfluss des Reduktionsmittels auf die Ausflockungszahl der damit erzeugten Chrombrühen festgestellt und sollte vorliegende ergänzende Untersuchung das gerberisch verschiedene Verhalten dieser Chromsalzlösungen ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden je 50 ccm einer 1/5 mol. Kaliumbichromatlösung mit 42 ccm einer 1 mol. Schwefelsäurelösung versetzt und unter Zusatz von:

¹⁾ GRASSER u. SAWAYAMA: Journ. Fac. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX, 2, 1927 S. 73.

- a) 3 ccm Milchsäure
- b) 8 g Oxalsäure
- c) 15 ccm Formaldehyd
- d) 5 ccm Glyzerin
- e) 1,6 g Glukose
- f) 9,4 g Natriumkarbonat kalz.
- g) 2,0 g Tannin
- h) 2,0 g Weinsäure

unter einstündigem Kochen bei Rückflusskühlung reduziert und hierauf mit Sodalösung anneutralisiert; alle Chromsalzlösungen bildeten derart klare Flüssigkeiten mit Ausnahme jener von d) und e), welche leichte Ausflockung zeigten. Während alle Chromsalzlösungen schwach sauer reagierten, zeigte die mit Milchsäure reduzierte Lösung gegen Phenolphthalein leicht alkalische Reaktion; es wurde daher die letztgenannte Chromsalzlösung sowohl in diesem alkalischen Zustande (a_1) als auch nach leichter Ansäuerung mit Schwefelsäure (a_2) zur Untersuchung herangezogen. Alle diese Lösungen erwiesen sich bei der Wasserstoffsperoxyd-Äther-Probe als vollständig reduziert und wurden damit Blößenstücke und Gelatinefolien 48 bzw. 24 Stunden lang behandelt, erstere hierauf der Schrumpfungstemperaturbestimmung, letztere der Schmelzpunktsbestimmung und Ermittlung der Hydrolysendauer, beide aber der quantitativen Kochprobe unterzogen. Wie auf Tabelle 18 ersichtlich ist, zeigen alle Proben hohe, wenn auch verschiedenartige Schrumpfungstemperaturen, auch die quantitative Kochprobe ergab überall dort Werte von 100%, wo normale Chromsalze vorliegen, dagegen wiesen jene Lösungen Werte unter 100% auf, welche als komplexe Salze vorlagen, was also bei Milchsäure, Oxalsäure und Weinsäure derfall war. Die höchsten Werte der Kochprobe mit Gelatine ergab die alkalische Lösung der mit Milchsäure reduzierten Chromsäure, den niedersten Wert aber die angesäuerte Lösung. Alle anderen Proben ergaben Schmelzpunkte von $>260^\circ$ und vermochte eine 25 stündige Hydrolysendauer jener Blößen, die mit Formaldehyd, Glyzerin, Tannin und Weinsäure reduzierter Chromsäure gegerbt wurden, noch keine volle Hydrolyse zu bewirken, womit eine besonders hohe Gerbintensität dieser Chromsalzlösungen festgestellt wurde. Eine gleiche Versuchsreihe mit allen diesen Chromsalzlösungen unter Zusatz von 5% Natriumsulfat verlief ganz gleich.

4. Einfluss des Neutralsalz-Zusatzes

Der Einfluss von Natriumchlorid und Natriumsulfat auf die gerberei-chemischen Eigenschaften von Chromsalzlösungen wurde bereits früher untersucht und sollte nun eine Reihe von Neutralsalzen, der lyotropen Reihe entsprechend, zur Anwendung kommen. Um diesen Einfluss aber genau feststellen zu können, wurden ansteigende Mengen und zwar 1/4, 1/2, 1 und 2 g Neutralsalz pro 25 ccm basischer Chromalaunlösung zugesetzt und diese Lösungen nun auf Blösse 48 Stunden, auf Gelatine 24 Stunden zur Einwirkung gebracht. Durch Bestimmung der Schrumpfungstemperatur und des Schmelzpunktes konnten folgende Gerbintensitäten ermittelt werden (Tabelle 19). Auf den Schmelzpunkt der Gelatine blieben ohne Einfluss die Zusätze von Natriumfluorid, Kaliumacetat, Natriumchlorid, Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Kaliumjodid und Rhodankalium; steigende Mengen verursachten ein Fallen des Schmelzpunktes bei den Salzen Kaliumcitrat, Kaliumtartrat, und Kaliumbromid, was bei den ersten zwei Salzen auf die Bildung komplexer Salze, beim Kaliumbromid aber auf dessen lyotrope Eigenschaften zurückzuführen ist.

Auf die Schrumpfungstemperatur der Blösse hatten alle Salzzusätze mit Ausnahme von Natriumchlorid einen wesentlichen Einfluss, indem steigende Salzmen gen die Schrumpfungstemperatur herabsetzten; eine Ausnahme scheint nur bei Natriumacetat feststellbar, bei welchem anfänglich ein Ansteigen der Schrumpfungstemperatur, bei grösseren Salzmen gen aber wieder ein Fallen der Schrumpfungstemperatur auf ungefähr der Ausgangstemperatur stattfindet und bei welchem ein Zusatz von 1 g ungefähr dieselbe Schrumpfungstemperatur hervorruft, als letztere beim basischen Chromsalz *ohne* jeden Salzzusatz (125°) aufweist.

Dieselben Versuchsreihen wurden schliesslich mit je 25 ccm der 10%igen Lösung der technischen Chromsalze Chromosal B, Chromosal SF und Chromgerbsalz Bayer durchgeführt und konnte auch hier dasselbe Verhalten der Salze festgestellt werden, nur war hier der Einfluss der drei oben genannten Salze deshalb geringer, weil diese Salze an und für sich höchste Gerbintensität aufweisen. (Tabelle 20, 21 und 22).

5. Entgerbende Wirkung organischer Säuren

Um chromgares Leder zu appretieren, pflegt man es unter Anwendung stark verdünnter organischer Säuren, insbesondere Milchsäure,

Citronensäure oder Weinsäure, narbenseitig teilweise zu entfetten. Da nun die Praxis lehrt, dass zu starke Säuren brüchigen Narben verursachen, lag die Annahme nahe, dass diese Säuren das Chromleder oberflächlich etwas entgerben. Nach den neueren Untersuchungen, die hier vorgenommen wurden, konnte erwiesen werden, dass organische Säuren sowohl auf Chromsalze als auch auf Chromleder (bezw. Chromgelatine) zur Wirkung gebracht, die Bildung komplexer Chromsalze zur Folge hat. Da sich nun letztere als Salze von geringerer Gerbintensität erwiesen haben, erklärt sich daraus das Brüchigwerden des Narbens beim Nachbehandeln des Chromleders mit den organischen Säuren. Um nun bei den wichtigsten in Betracht kommenden organischen Säuren deren Wirkungsart auf Chromleder bei verschiedener Konzentration zu ermitteln, wurden 1, 2, 4, 8, 15, 20 und 25% ige Lösungen von Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure für diese Untersuchung herangezogen. Zu diesem Zwecke wurde Blösse durch Einlegen in eine Lösung von 10% Chromosal B in 150% Wasser während 24 Stunden gegerbt, hierauf 24 Stunden lang liegen gelassen und eine Stunde lang mit 1% Borax und 100% Wasser bei 45° entsäuert, gewaschen und mit 3% Baykochromlicker bei 50° gefettet. Schliesslich wurde das Chromleder gewaschen und getrocknet und wies es einen Wert von 100% für die quantitative Kochprobe auf; es lag also ein vollwertig gegerbtes, kochbeständiges Leder vor. Stücke desselben wurden nun eine Stunde lang in die oben genannten Säurelösungen eingelegt, erstere hierauf mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet, worauf die Schrumpfungstemperatur bestimmt wurde. Aus Tabelle 23 ist ersichtlich, dass zunehmende Konzentrationen die Schrumpfungstemperatur des Leders herabsetzen und dass Ameisensäure trotz ihres sonst starken Säurecharakters (sie kommt den Mineralsäuren am nächsten) die Schrumpfungstemperatur des *nicht* mit Säure behandelten Leders ($Sr=134^\circ$) kaum merklich beeinflusst, da sie mit Chrom keine komplexen Salze zu bilden im Stande ist. Alle anderen vier untersuchten Säuren zeigen aber ähnliche, merkliche Verminderungen der Schrumpfungstemperatur, immerhin scheint die Essigsäure die geringste Neigung, die drei anderen Säuren aber eine deutliche Neigung zur Komplexsalzbildung zu besitzen. Diese Versuche beweisen also, dass die Praxis berechtigt ist, in der Auswahl der Säure und der angewandten Konzentration Vorsicht walten zu lassen.

Eine zum Entfetten des Chromleders nicht in Verwendung

kommende Säure, welche aber als Entgerbungsmittel z. B. für chromgare Falzspäne praktisch Anwendung findet, ist die Oxalsäure. Um die Wirkung dieser Säure als starkes Entchromungsmittel durch Überführung des gerbenden Chromsalzes in mindergerbende, komplexe Salze zu zeigen, wurde folgende Versuchsreihe angestellt (Tabelle 24):

Gelatinefolien wurden 24 Stunden lang mit einer basischen Chromaunlösung gegerbt und erstere hernach mit einer 5% igen Tanninlösung nachgerberbt. Es sollte nun versucht werden a) ob das Tannin durch alkalische Salze, b) das Chrom durch Oxalsäure aus der kombiniert-gerbten Gelatine extrahierbar ist und es wurde zu diesem Zwecke je eine Folie 24 Stunden lang in 5% ige Lösungen von Natriumhydroxyd, Natriumbikarbonat, Natriumkarbonat, Natriumtetraborat und Natriumorthophosphat eingelegt, hernach gewaschen und durch Einlegen in 5% ige Ameisensäure-Lösung und nochmaliges Waschen neutralisiert; eine Folie wurde 24 Stunden lang in eine 5% ige Oxalsäurelösung eingelegt, hernach gewaschen, durch Einlegen in 5% ige Boraxlösung und nochmaliges Waschen ebenfalls neutralisiert. Es zeigte sich nun, dass Natriumhydroxyd und Natriumkarbonat unter Braunfärbung der Lösung Tannin entzogen und ersteres ein Auflösen der Folie verursachte. Die drei anderen Alkalien schienen jedoch kaum auf das Tannin lösend zu wirken. In allen diesen Fällen konnte schliesslich ein Schmelzpunkt von $>260^{\circ}$ festgestellt werden. Wurde hingegen Oxalsäure als Entgerbungsmittel angewandt, so konnte eine starke Extraktion der Chromsalze festgestellt werden, die sich durch Rotblaufärbung der Lösung, Aufhellen der Gelatinefolie und starkes Herabsetzen des Schmelzpunktes (auf 75°) erwies. Es stellt somit Oxalsäure für chromgares Leder ein ähnlich vollkommenes Entgerbungsmittel vor, wie dies für lohbares Leder bei Anwendung von Natriumhydroxyd derfall ist.

6. Wirkung der Neutralsalze aus Chromleder

Es wurde bereits in einer vorausgehenden Arbeit¹⁾ gezeigt, dass selbst Neutralsalze auf Chromleder einwirken gelassen, deren Schrumpfungstemperatur zu beeinflussen im Stande sind. Um diesen Versuch auf andere Salze auszudehnen, wurden in der vorliegenden Unter-

1) GRASSER-ICHISE: 8. Mitteilung aus dem Institute f. Gerberei-Wissenschaft, 1930.

suchung noch andere Salze herangezogen und diese als 10% ige Lösungen 24 Stunden lang auf die mit Chromosal B gegerbten Blößenstücke einwirken gelassen, hernach gut gewaschen und die Schrumpfungstemperatur bestimmt. Es wurde festgestellt, dass fast alle Salze die Schrumpfungstemperatur etwas herabsetzen, die stärkste Wirkung weisen Borat und Nitrat auf, Oxalat und Chlorid wirken ähnlich, den geringsten Einfluss übt Sulfat aus.

Da sich der Schmelzpunkt der Gelatine für solche Untersuchungen, bei denen nur geringe Änderungen auftreten, besonders gut eignet, wurde derselbe Versuch mit Gelatine und einer Mischung aus gleichen Teilen einer 10% igen basischen Chromalaunlösung und einer 10% igen Tanninlösung derart wiederholt, dass Gelatine in dieser Lösung 72 Stunden lang gegerbt wurde. Diese Mischung wurde gewählt, um den hohen Schmelzpunkt der chromgaren Gelatine entsprechend herabzudrücken. Nach beendeter Gerbung wurden die Gelatine-Folien mit den 10% igen Lösungen der Neutralsalze 24 Stunden lang behandelt. Schliesslich wurden die Folien mit Wasser gewaschen und der Schmelzpunkt bestimmt. Aus Tabelle 25 ist es ersichtlich, dass der Schmelzpunkt dieser Gelatine (98°) ebenfalls allseits beeinflusst wurde, die grösste Wirkung übten Tartrat und Formiat aus, Oxalat, Acetat und Phosphat kamen diesen Salzen am nächsten. Natriumrhodanat brachte seine lyotrope Wirkung zur Geltung und verflüssigte die Gelatine völlig, dagegen vermochten die anderen lyotropen Salze (Natriumnitrat, -bromid und -jodid) keine solche Wirkung auszulösen.

Zusammenfassend möge hier nur unter Hinweis auf die gerbereichemischen Ergebnisse dieser Untersuchung, ohne auf sie nochmals einzugehen, kurz hervorgehoben werden, dass sich also Schmelzpunkt- und Schrumpfungspunkt-Bestimmung und fallweise die quantitative Kochprobe wieder als verlässliche Mittel zur Durchführung gerbereichwissenschaftlicher Untersuchungen erwiesen haben.

TABELLE I

	Stunden	S°
A	1/4	143
B	1/2	144
C	1	145
D	2	146
E	3	146
F	4	146
G	5	146
H	6	146
I	8	147
J	16	148
K	24	148
L	48	149

TABELLE 2

	Stunden	S°
A	1/4	173
B	1/2	179
C	1	185
D	2	202
E	3	210
F	4	212
G	5	215
H	6	218
I	8	220
J	16	220
K	24	222
L	48	224

TABELLE 3

	Stunden	S°
A	1/4	188
B	1/2	223
C	1	über 260
D	2	„ „
E	48	„ „

TABELLE 4

	Stunden	S°
A	1/4	über 260
B	1/2	„ „
C	1	„ „
D	24	„ „

TABELLE 5

	Stunden	S°
A	1/4	35
B	1/2	37
C	1	38
D	2	40
E	3	42
F	4	44
G	5	47
H	6	49
I	8	56
J	16	66
K	24	89
L	48	178

TABELLE 6

	Stunden	S°
A	1/4	über 260
B	1/2	„ „
C	1	„ „
D	2	„ „
E	24	„ „

TABELLE 7

	Chrom- alaun- Lösung	bas. Chrom- alaun- Lösung	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ Lösung	bas. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ Lösung	CrCl_3 - Lösung	bas. CrCl_3 - Lösung
Stunden	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr
1/4	48	78	62	85	63	74
1/2	54	83	64	113	64	77
1	56	95	68	117	65	83
2	59	112	71	119	66	86
3	64	112	74	121	69	90
4	68	117	77	122	70	92
6	72	121	85	125	75	93
8	73	126	87	127	76	93
16	79	128	92	133	79	95
24	85	132	95	138	82	99
40	87	135	98	138	83	99
48	91	142	101	140	85	101

TABELLE 8

Stunden	Chromosal B		Chromosal SF		Chromgerbsalz Bayer	
	S		S		S	
	A ^o	B ^o	A	B	A	B
1/4	47	>260	55	>260	>260	>260
1/2	65	„	90	„	„	„
3/4	86	„	171	„	„	„
1	177	„	212	„	„	„
1 1/2	>290	„	>260	„	„	„
2	„	„	„	„	„	„
24	„	„	„	„	„	„

o A: normale Salze.

o B: maximal bas. gemachte Salze.

TABELLE 9

Stunden	Chromosal B		Chromosal SF		Chromgerbsalz Bayer	
	A-)	B-)	A	B	A	B
	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr
1/4	65	87	63	93	106	112
1/2	67	94	64	103	109	117
1	71	101	72	105	113	123
2	73	108	76	114	114	127
3	78	117	77	118	119	129
4	83	122	86	126	123	132
6	87	128	92	129	126	133
8	91	130	95	132	129	135
16	97	137	102	135	130	137
24	103	139	104	138	131	139
40	109	148	106	143	137	146
48	113	152	111	147	143	151

) A: normale Salze.

B: maximal bas. gemachte Salze.

TABELLE 10

	S
20 ccm Lsg. a)	über 260
20 ccm Lsg. a) + 0,1 ccm Lsg. b)	„ „
20 ccm Lsg. a) + 0,4 ccm Lsg. b)	„ „

Lösung a) 10% ige $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung,

Lösung b) 10% ige Na_2CO_3 -Lösung,

Gelatine 48 Std. gerben, dann S bestimmen.

TABELLE 11

	S
20 ccm Lsg. a)	146
20 „ „ a)+0,1 ccm Lsg. b)	153
20 „ „ a)+0,2 „ „ b)	161
20 „ „ a)+0,3 „ „ b)	162
20 „ „ a)+0,4 „ „ b)	164
20 „ „ a)+0,6 „ „ b)	165
20 „ „ a)+0,8 „ „ b)	166
20 „ „ a)+1,0 „ „ b)	168
20 „ „ a)+1,5 „ „ b)	169
20 „ „ a)+2,0 „ „ b)	170
20 „ „ a)+4,0 „ „ b)	220

Lösung a) 10% ige CrCl_3 -Lösung,
 Lösung b) 10% ige Na_2CO_3 -Lösung,
 Gelatine 48 Std. gerben, dann S bestimmen.

TABELLE 12

	S
20 ccm Lsg. a)	180
20 „ „ a)+1/4 ccm Lsg. b)	183
20 „ „ a)+1/2 „ „ b)	191
20 „ „ a)+3/4 „ „ b)	200
20 „ „ a)+1 „ „ b)	206
20 „ „ a)+2 „ „ b)	217
20 „ „ a)+3 „ „ b)	245
20 „ „ a)+4 „ „ b)	über 260
20 „ „ a)+5 „ „ b)	„ „

Lösung a) 10% ige Chromalaun-Lösung,
 Lösung b) 1% ige Na_2CO_3 -Lösung,
 Gelatine 48 Std. gerben; dann S bestimmen.

TABELLE 13

Chromosal B	Kochprobe (%)
20 ccm Lsg. a)	89
20 „ „ a)+0,05 g Na_2CO_3	94
20 „ „ a)+0,08 g „	100
20 „ „ a)+0,10 g „	100

Chromosal SF	Kochprobe (%)
20 ccm Lsg. a)	61
20 „ „ a)+0,05 g Na_2CO_3	93
20 „ „ a)+0,08 g „	100
20 „ „ a)+0,10 g „	100

Chromgerbsalz Bayer	Kochprobe (%)
20 ccm Lsg. a)	95
20 „ „ a)+0,05 g Na_2CO_3	100
20 „ „ a)+0,08 g „	100

Chromosal B (36% Bas. 26% Na_2SO_4),

Chromosal SF (36% Bas. 3% Na_2SO_4),

Chromgerbsalz Bayer (50% Basizität).

Lösung a) 10% ige Chromsalz-Lösung.

Blösse 24 Std. lang gerben.

TABELLE 14

	Koch-Probe (%)
20 ccm Lsg. a)	32
20 „ „ a)+0,05 g Na_2CO_3	34
20 „ „ a)+0,08 g „	53
20 „ „ a)+0,10 g „	73
20 „ „ a)+0,14 g „	96
20 „ „ a)+0,18 g „	98
20 „ „ a)+0,22 g „	100
20 „ „ a)+0,25 g „	100

→ bleibende Trübung!

Lösung a) 10% ige Chromalaun-Lösung.

TABELLE 15

NaCl-Zusatz		Koch-Probe (%)
20 ccm Lsg. a)	+2 g NaCl	34
20 „ „ a)	+2 g „ +0,05 g Na ₂ CO ₃	42
20 „ „ a)	+2 g „ +0,08 g „	45
20 „ „ a)	+2 g „ +0,10 g „	48
20 „ „ a)	+2 g „ +0,14 g „	73
20 „ „ a)	+2 g „ +0,18 g „	81
20 „ „ a)	+2 g „ +0,22 g „	96
20 „ „ a)	+2 g „ +0,25 g „	100

TABELLE 16

Na ₂ SO ₄ -Zusatz		Koch-Probe (%)
20 ccm Lsg. a)	+2 g Na ₂ SO ₄	40
20 „ „ a)	+2 g „ +0,05 g Na ₂ CO ₃	44
20 „ „ a)	+2 g „ +0,08 g „	52
20 „ „ a)	+2 g „ +0,10 g „	54
20 „ „ a)	+2 g „ +0,14 g „	80
20 „ „ a)	+2 g „ +0,18 g „	92
20 „ „ a)	+2 g „ +0,22 g „	96
20 „ „ a)	+2 g „ +0,25 g „	100

Lösung a) 10% ige Chromalaun-Lösung,
Blösse 24 Std. lang gerben.

TABELLE 17

		S	Sr
A	20 ccm Lsg. a)	32	46
B	20 „ „ a)+ 1 ccm Lsg. b)	39	49
C	20 „ „ a)+ 2 „ „ b)	97	62
D	20 „ „ a)+ 3 „ „ b)	>260	97
E	20 „ „ a)+ 4 „ „ b)	>260	112
F	20 „ „ a)+ 5 „ „ b)	>260	121
G	20 „ „ a)+ 6 „ „ b)	>260	129
H	20 „ „ a)+ 7 „ „ b)	>260	101
I	20 „ „ a)+ 8 „ „ b)	203	81
J	20 „ „ a)+ 9 „ „ b) ↘	192	68
K	20 „ „ a)+10 „ „ b)	65	65

↘ Beginnende Trübung!

Stammlösung Lösung a)
10% ige Na₂CO₃ kalz.-Lösung Lösung b)

TABELLE 17 a

		Kochprobe (%)	Sr
A	20 ccm Lsg. a)	37	90
B	20 „ „ a)+1/2 ccm Lsg. b)	73	99
C	20 „ „ a)+1 „ „ b)	100	121
D	20 „ „ a)+1 1/2 „ „ b)	100	137
E	20 „ „ a)+2 „ „ b)	100	>140
F	20 „ „ a)+3 „ „ b) ↘	100	>140
G	20 „ „ a)+4 „ „ b)	100	>140

Lösung a)=10% Chromalaunlösung.

Lösung b)=1% Na₂CO₃-Lösung.

↘ beginnende Fällung!

TABELLE 18

		Blösse 48 Std. lang wirken lassen		Gelatine 24 Std. lang wirken lassen		
		Sr	Koch-Probe (%)	Sr	Koch-Probe (%)	HD (Std.)
A ₁	Milchsäure k) a)	89	17	209	100	13,45'
A ₂	Milchsäure k) s)	95	52	226	geschmolz.	...
B	Oxalsäure k)	119	49	>260	73	12,45'
C	HCHO	129	100	>260	68	>25
D	Glyzerin	127	100	>260	69	>25
E	Glukose	126	100	>260	63	11,30'
F	Na ₂ SO ₃	122	100	>260	61	20,15'
G	Tannin	128	100	>260	65	>25
H	Weinsäure k)	127	93	>260	64	>25

k: Komplexsalz.

a: alkalisch.

s: mässig sauer.

TABELLE 19

	Salze	1/4 g		1/2 g		1 g		2 g	
		S	Sr	S	Sr	S	Sr	S	Sr
A	NaF	>260	130	>260	130	>260	117	>260	115
B	Na-tartrat	>260	107	>260	105	237	93	118	80
C	K-citrat	>260	121	>260	114	>260	103	139	78
D	Na-acetat	>260	106	>260	112	>260	123	>260	109
E	NaCl	>260	105	>260	106	>260	106	>260	103
F	KClO ₃	>260	118	>260	115	>260	113	>260	102
G	KBr	>260	104	223	95	233	92	224	87
H	KNO ₃	>260	103	>260	101	>260	93	245	83
I	KJ	>260	121	>260	116	>260	114	>260	109
J	KCNS	>260	114	>260	114	>260	103	>260	98

TABELLE 20

Chromosal B

	Salze	1/4 g-Zusatz		1/2 g-Zusatz		1 g-Zusatz		2g-Zusatz	
		S	Sr	S	Sr	S	Sr	S	Sr
A	NaF	>260	132	>260	134	>260	130	>260	131
B	Na-tartrat	>260	127	>260	118	248	104	229	87
C	K-citrat	>260	117	>260	112	>260	105	191	83
D	Na-acetat	>260	129	>260	129	>260	129	>260	117
E	NaCl	>260	112	>260	112	>260	109	>260	106
F	KClO ₃	>260	113	>260	112	>260	110	>260	107
G	KBr	>260	105	>260	105	>260	99	>260	96
H	KNO ₃	>260	109	>260	107	>260	107	>260	102
I	KJ	>260	114	>260	108	>260	105	>260	99
J	KCNS	>260	110	>260	110	>260	107	>260	106
K	kein Salz	>260	113	—	—	—	—	—	—

TABELLE 21

Chromosal SF

	Salze	1/4 g-Zusatz		1/2-Zusatz		1 g-Zusatz		2 g-Zusatz	
		S	Sr	S	Sr	S	Sr	S	Sr
A	NaF	>260	131	>260	133	>260	133	>260	134
B	Na-tartrat	>260	107	>260	106	>260	108	>260	101
C	K-citrat	>260	113	>260	109	>260	106	>260	97
D	Na-acetat	>260	112	>260	115	>260	123	>260	119
E	NaCl	>260	116	>260	112	>260	109	>260	105
F	KClO ₃	>260	110	>260	107	233	103	197	98
G	KBr	>260	103	>260	108	>260	100	>260	93
H	KNO ₃	>260	109	>260	103	>260	103	>260	102
I	KJ	>260	111	>260	104	>260	101	>260	94
J	KCNS	>260	105	>260	105	>260	104	>260	91
K	kein Salz	>260	108	—	—	—	—	—	—

TABELLE 22

Chromgerbsalz Bayer

	Salze	1/4 g-Zusatz		1/2 g-Zusatz		1 g-Zusatz		2 g-Zusatz	
		S	Sr	S	Sr	S	Sr	S	Sr
A	NaF	>260	128	>260	128	>260	98	219 ^{·)}	96
B	Na-tartrat	>260	136	>260	136 ^{·)}	>260	136 ^{·)}	>260	106 ^{·)}
C	K-citrat	>260	139	>260	139	>260	130 ^{·)}	>260	103 ^{·)}
D	Na-acetat	>260	141	>260	137	>260	131	>260	106
E	NaCl	>260	134	>260	126	>260	124	>260	109
F	KClO ₃	>260	127	>260	125	>260	122	>260	114
G	KBr	>260	130	>260	129	>260	125	>260	109
H	KNO ₃	>260	127	>260	123	>260	118	>260	117
I	KJ	>260	126	>260	121	>260	113	>260	109
J	KCNS	>260	124	>260	118	>260	117	>260	105
K	kein Salz	>260	138	—	—	—	—	—	—

·) unlösliche Ausflockung!

TABELLE 23

	Ameisensäure		Essigsäure		Milchsäure		Weinsäure		Zitronensäure	
	Sr		Sr		Sr		Sr		Sr	
1%	129,	127	125,	121	118,	118	117,	116	115,	117
2%	126,	125	122,	123	115,	117	115,	112	116,	113
4%	121,	121	119,	124	115,	113	114,	112	113,	113
8%	114,	116	120,	121	111,	112	108,	112	112,	110
15%	112,	113	120,	119	110,	108	105,	106	110,	109
20%	112,	112	120,	117	109,	107	106,	105	107,	106
25%	110,	108	116,	119	105,	108	104,	105	103,	105

TABELLE 24

	S	Farbe der Lösung	Farbe der Gelatine
nicht entgerbt:	über 260		blaugrün
entgerbt mit:			
NaOH	Geschmolzen	braun	—
Na ₂ CO ₃	über 260 (zerbrochen)	braun	schwachbraun
NaHCO ₃	über 260 (zerbrochen)	grüngelb	grüngelb
Na ₂ B ₄ O ₇	über 260	grün	grün
Na ₂ HPO ₄	über 260	lichtgrün	blaugrün
Oxalsäure	75	rotblau	hellblau

TABELLE 25

		Sr
A	NaF	107
B	Na ₂ SO ₄	123
C	Na-acetat	111
D	Na-oxalat	99
E	Na ₂ HPO ₄	108
F	Na ₂ B ₄ O ₇	97
G	Na ₂ SO ₃	104
H	NaNO ₃	97
I	Na-formiat	108
J	NaCl	99
K	kein Salz	129

TABELLE 26

	S
NaCl	93
Na ₂ SO ₄	94
NaNO ₃	96
NaF	90
NaBr	93
NaJ	90
Na-acetat	83
NaCNS	geschmolzen
Na-oxalat	84
Na-tartrat	76
Na ₂ SO ₃	90
Na ₂ HPO ₄	84
Na-formiat	73
kein Salz-Zusatz	98

1) S-Diagramm



