

 Open access • Journal Article • DOI:10.1007/BF02556739

Die tierische Haut als amphoterer und kolloider Protein — [Source link](#)

M. A. Rakusin

Published on: 01 May 1921 - Kolloidchemische Beihefte (Springer-Verlag)

Share this paper:    

View more about this paper here: <https://typeset.io/papers/die-tierische-haut-als-amphoterer-und-kolloider-protein-7c4toyujny>

Die tierische Haut als amphoterer und kolloider Protein.

Ein Beitrag zur Theorie der Färbung,
Gerbung, Desinfektion und Konservierung des Leders,
sowie der physiologischen Wirkung der Gerbstoffe.

Von M. A. Rakusin

Professor am chemisch-pharmazeutischen Institut
und Vorstand des physiologisch-chemischen Laboratoriums
am wissenschaftlich-technischen Staatsinstitut zu St. Petersburg.

(Eingegangen am 7. September 1921.)

Inhalts-Verzeichnis.

| | |
|---|-----|
| I. Einleitung | 105 |
| II. Die Theorie der Färbung der tierischen Haut | 108 |
| A. Die Zusammensetzung der tierischen Haut in ihrer Beziehung zur Zusammensetzung der Teerfarbstoffe | 108 |
| B. Verhalten der tierischen Haut gegenüber den sauren und basischen Anilinfarbstoffen | 111 |
| C. Färbeversuch mit Methyleneblau | 113 |
| D. Verhalten der Haut und Gelatine gegen Methylorange | 114 |
| E. Die Beteiligung der einzelnen Bestandteile der tierischen Haut am Prozeß der Färbung | 115 |
| F. Experimentelle Charakteristik des Färbungsprozesses der tierischen Haut | 116 |
| G. Das Verhalten der tierischen Haut gegen Pflanzenfarbstoffe | 117 |
| III. Theorie der Tanningerbung | 118 |
| A. Zur Frage über die chemische Zusammensetzung des Tannins | 118 |
| B. Zur Charakteristik der Einwirkung des Tannins auf Haut und Ge- latine | 120 |
| C. Die Beteiligung der einzelnen Bestandteile der Haut am Prozeß der Tanningerbung | 124 |
| D. Ueber die Ursache der adstringierenden Eigenschaften des Tannins | 125 |
| E. Zur Frage über den Adsorptionscharakter der Tanningerbung und deren theoretische Geschwindigkeit | 126 |

| | |
|--|-----|
| 1. Adsorption von wässrigen Tanninlösungen bei veränderlicher Konzentration und variabler Menge des Adsorbens (Haut) | 128 |
| 2. Adsorption von wässrigen Tanninlösungen bei konstanter Konzentration und variabler Menge des Adsorbens (Haut) | 130 |
| 3. Zur Frage über die Geschwindigkeit der Tanningerbung | 131 |
| IV. Theorie der Gerbung mit Formaldehyd und anderen organischen Substanzen | 134 |
| 1. Die Formalingerbung | 134 |
| 2. Die Gerbung mit Aldosen | 140 |
| 3. Die Gerbung mit Phenolen | 141 |
| A. Phenol und Karbolsäure | 141 |
| B. Zweiwertige Phenole | 141 |
| C. Dreiwertige Phenole | 142 |
| D. Homologe des Phenols | 143 |
| E. Gerbversuche mit Pikrinsäure | 143 |
| F. Gerbversuche mit Naphtholen | 144 |
| G. Gerbversuche mit Chinon | 146 |
| H. Zur Frage über die gerbenden Eigenschaften der Ketone | 147 |
| J. Die Gerbung mit „Neradol“ von Stiasny | 148 |
| K. Vergleichende Gerbung mit organischen Stoffen | 149 |
| Tabelle der Farbenreaktionen der Proteine, der tierischen Haut und Fermente in Gegenwart von Tannin. (Beiträge zu einer Theorie der gerbenden und physiologischen Wirkung des Tannins) | 150 |
| Vergleichstabelle der mit verschiedenen organischen Gerbstoffen behandelten tierischen Haut | 152 |
| V. Theorie der Mineralgerbung | 153 |
| 1. Einleitung | 153 |
| 2. Die Gerbung mit gewöhnlichem Alaun | 155 |
| 3. Zur Frage über die gerbende Wirkung anderer Aluminiumsalze | 158 |
| 4. Gerbversuche mit Eisensalzen | 163 |
| 5. Gerbversuche mit Chromsalzen | 167 |
| A. Einwirkung violetter Lösungen von Chromalaun auf Hautpulver | 169 |
| B. Einwirkung grüner Lösungen von Chromalaun, sowie anderer Chromsalze auf Hautpulver | 172 |
| 6. Ueber die Rolle des Chlornatriums in der Alaun- und Chromgerbung | 174 |
| VI. Ueber die Rolle des Wassers bei verschiedenen Gerbverfahren | 178 |
| VII. Ueber die Rolle der Säuren bei verschiedenen Gerbverfahren | 179 |
| VIII. Desinfektion und Konservierung der tierischen Häute. (Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Eigenschaften der Gerbstoffe.) | 180 |

I. Einleitung.

Die Allgemeinheit des chemischen Charakters der Färbe- und Gerbungsprozesse, ja auch der Desinfektion und Konservierung der Häute, liegt auf der Hand. Ungeachtet dessen sind die diesbezüglichen literarischen Daten verhältnismäßig jüngeren Datums. So wies Orloff¹⁾ darauf hin, daß durch die Formalingerbung eine Konservierung resp. Desinfektion erzielt wird, und daß all diesen Prozessen ein und dasselbe chemische Prinzip zu Grunde liegt. — Bereits der um die Chemie der Mineralgerbung hochverdiente Knapp erkannte den analogen Charakter der Färbe- und Gerbungsprozesse der tierischen Haut; seine Idee scheint aber der Vergessenheit anheim gefallen zu sein, da Zacharias sich bedeutend später (1908) ein Verfahren zur gleichzeitigen Färbung und Gerbung der Häute patentieren ließ²⁾. Ich persönlich kam auf dieselbe Idee auf experimentellem Wege³⁾, und werde auf diese Frage noch zurückkommen. Doch kam man in dieser Beziehung bis jetzt zu keinen einheitlichen Ansichten, und so kommt es, daß Meunier und Seyewetz⁴⁾ die Ansichten von Knapp resp. Zacharias nicht teilen, indem sie es für unmöglich halten, die Fixierung der Substanz auf der Faser mit der Ueberführung der Hautfibrillen in den unlöslichen Zustand zu verwechseln.

Die Tanningerbung, als die älteste Gerbmethode, ist wohl am meisten Gegenstand theoretischer wie experimenteller Studien gewesen. Die Ansichten über das Wesen der modernen Gerbmethode lassen wohl zwei Richtungen unterscheiden: die Vertreter der einen Richtung betrachten den Prozeß der Gerbung als rein physikalischen, während die anderen der Gerbung rein chemische Prozesse zu Grunde legen. Bis etwa 1914 war Edmund Stiasny⁵⁾ wohl einer der über-

¹⁾ J. Orloff, Das Formaldehyd (Leipzig 1909), 125.

²⁾ Russ. Pat. Nr. 13336, Gruppe VIII, 1908.

³⁾ M. Rakusin, Einwirkung der Anilinfarbstoffe auf Proteine und die tierische Haut. Journ. d. Leshaf'schen wissenschaftl. Institut. zu Petersburg 1920. 171—177

⁴⁾ Zitiert nach d. russ. Journ. „Bloße, Leder u. Schuhwerk“ 1912, Nr. 13. (Wegen der gegenwärtigen Zustände im Lande blieben viele literarische Originalquellen unzugänglich.)

⁵⁾ Ebenda.

zeugtesten Anhänger der physikalischen Theorie der Gerbung, wobei er aber zugibt, daß „alle Gerbmethode, mit Ausnahme der Formalingerbung, einen gewissen Punkt gemein haben“. Es ist ferner bemerkenswert, daß dieser gediegene Kenner der Chemie der tierischen Haut, der das „Neradol“ (s. u.) erfunden hat, ein Gerbmittel, welches einen Abkömmling des Formaldehyds repräsentiert und dem Formalin analog wirkt, im übrigen doch der physikalischen Theorie der Gerbung treu bleibt, obgleich er selbst, wie wir sahen, zugibt, daß die Formalingerbung ein Prozeß eher chemischen als physikalischen Charakters ist.

Für den chemischen Charakter der Gerbprozesse sprachen sich in neuerer Zeit Fahrion¹⁾ in Deutschland, sowie Meunier und Seyewetz in Frankreich aus. Letztere schließen sich übrigens den Ansichten Fahrion's an, nach denen bei der Gerbung Oxydationsprozesse eine wichtige Rolle spielen sollen.

Ueber die Geschichte der Theorie von Fahrion gibt Stiasny²⁾ (1913) folgendes an: 1909 wurde diese Theorie von der internationalen Konferenz der Chemiker der Lederindustrie mit dem Seymour-Jones'schen Preis und mit der Medaille seines Namens gekrönt; dieser Theorie schlossen sich, wie gesagt, die bedeutendsten Fachleute an. U. a. soll nach Fahrion der Gerbprozeß durch eine ihm vorausgeschickte Oxydation der Blöße gefördert werden, da er annimmt, daß das Leder ein „Salz der oxydierten Hautsubstanz“ repräsentiert. In Anbetracht der unzweifelhaften Verdienste Fahrion's um die Chemie des Leders wurde seiner Oxydationstheorie der Gerbung große Aufmerksamkeit zugewandt, und die Idee der Oxydation der Blöße mittels Wasserstoffsuperoxyd vielfach patentiert. Die Versuche haben aber alsdann ergeben, daß die vorherige Oxydation der Blöße für das Resultat der Gerbung belanglos ist, d. h. daß auch die nichtoxydierte Blöße Leder von nicht minder guten Eigenschaften liefert.

Stellt man sich die begriffliche Frage, warum die Grundprobleme der Chemie der tierischen Haut noch ungenügend beleuchtet sind, was natürlich sich auch an der Entwicklung der Lederindustrie entsprechend abspielt, so erhält man die in der Geschichte der Technologie sich leider recht oft wiederholende Antwort, daß es an Ausbesserungsversuchen der einzelnen Verfahren wohl nicht gefehlt hat, daß aber das von dem einen oder anderen Forscher angestrebte Ziel

¹⁾ Ebenda 1911, Nr. 10, 11 u. 13.

²⁾ Ebenda 1913, Nr. 17-19.

nach dem damaligen Zustand der Wissenschaft unerreichbar war. Dem gesellt sich aber ferner die bedauernde, aber kaum vermeidliche Tatsache, daß wissenschaftliche Wahrheiten, oft von größter Tragweite, der Vergessenheit anheim fallen, und so ohne Einfluß auf die Wissenschaft und Technik bleiben. Aus der Chemie des Leders mögen nur folgende eklatante Beispiele zur Erläuterung des Gesagten angeführt werden: die Arbeit Payen's¹⁾ über die Wirkung des Tannins auf die Hautsubstanz (1856), ferner die Arbeit Walden's²⁾ über die optische Aktivität des Tannins (1899) und die Arbeit Heidenhain's³⁾ über die Einwirkung der Anilinfarben auf Proteine und den Fällungscharakter dieser Reaktion (1902).

Ich kann nicht genug die Freude ausdrücken, die ich empfinde, wenn es mir gelingt, irgend einen Forscher aus der Vergessenheit zu ziehen, und seine Verdienste um die Wissenschaft genügend zu würdigen. Im weiteren sollen nun, wo möglich, sämtliche einschlägige Arbeiten früherer Forscher in Betracht gezogen werden, und zwar im Zusammenhange mit den Ergebnissen meiner eigenen Versuche.

Hypothesen suche ich nach Kräften zu vermeiden und halte mich bei der Besprechung der modernen Hypothesen an die Ansicht des berühmten Lampadius, der den Wert von Hypothesen bereits vor einem Jahrhundert wie folgt schätzte: „Ich mag nie Hypothesen ohne genügende Beweise aus der Erfahrung aufstellen. In dem Verfasser einer scharfsinnigen Hypothese verehere ich den dichtenden Geist, aber nur Tatsachen führen zur Wahrheit.“

Sprechen Tatsachen gegen irgend eine Hypothese, so werden dadurch die Verdienste ihres Schöpfers nicht im geringsten geschmälert: sah doch ein Mann wie Mendelejew z. B. in seiner Veröffentlichung über die Karbid-Theorie der Entstehung des Erdöls voraus, daß dieselbe in der Zukunft modifiziert werden würde. Er sah aber hierin nur eine Folge des Gesetzes der Entwicklung einer jeden Wissenschaft.

¹⁾ Compt. rend. 43, 933; zitiert nach Muspratt, III (1891).

²⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 30 (1897), 31 (1898); Dissert. (St. Petersburg 1899).

³⁾ Arch. f. d. ges. Physiol. 1902, 115.

II. Theorie der Färbung der tierischen Haut.

Für das Verständnis des Färbungsprozesses der tierischen Haut ist natürlich die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung sowohl der Hautsubstanz als der in Betracht kommenden Farbstoffe erforderlich. Aber während die Chemie der Teerfarbstoffe, die bei der Färbung des Leders am meisten Anwendung finden, die Zusammensetzung der Pigmente bis auf wenige Ausnahmen feststellte, ist man über die chemische Zusammensetzung der tierischen Haut bis jetzt noch im unklaren; ja, was auf mühevollen Wege hierüber erforscht wurde, ist, wie gesagt, im Laufe der Zeit in Vergessenheit geraten. Das wäre der Grund, der mich veranlaßt, der Zusammensetzung der tierischen Haut hier einige Worte zu widmen.

A. Die Zusammensetzung der tierischen Haut in ihrem Zusammenhange mit der der Teerfarbstoffe.

Bekanntlich benutzt man das verschiedene Verhalten der tierischen Faser (Haut, Seide und Wolle) gegenüber Anilinfarbstoffen, Pikrinsäure und der Reaktion von Molisch zur Unterscheidung von der Pflanzenfaser (Baumwolle, Lein usw.) Die Pflanzenfaser, die aus Zellulose besteht und somit weder saure noch basische Atomgruppen enthält, vermag direkt nichtbasische resp saure Anilinfarbstoffe aufzunehmen und zu binden, da der Färbungsprozeß, wie wir sehen werden, im Wesen chemischen Charakters ist. — Was nun die tierische Haut anbetrifft, so ist es einleuchtend, daß dieselbe als Protein oder vielmehr als Skleroprotein nach der neueren Nomenklatur¹⁾, also als Substanz amphoteren Charakters, sich gegenüber Anilinfarbstoffen wie die übrigen Proteine verhalten muß.

1893 haben die unermüdlichen Forscher v. Schroeder und Päßler²⁾ auf die auffallend nahe Zusammensetzung der tierischen Haut und Gelatine hingewiesen. Obleich die Daten der Elementaranalyse in der Chemie der Proteine nicht zu überschätzen sind, haben wir es im gegebenen Falle mit einer Fülle wertvoller, leider vergessener Daten zu tun, die in keiner Weise zufälligen Charakters sein können.

Die genannten Forscher haben die Elementaranalyse von zwölf für die Praxis wichtigen Tierblößen ausgeführt, wobei sie die gewonnenen

¹⁾ Rich. Meyer's Jahrb. d. Chem. 1908, 234.

²⁾ Dingl. polytechn. Journal, 287, Heft 11, 12 u. 13 (1893).

Daten mit den entsprechenden Untersuchungsergebnissen der Gelatine in Vergleich bringen. Die wichtigsten dieser Daten sind in beistehender Tabelle zusammengefaßt:

| Nr. | Blößen | C | H | N |
|-----|--------------------------------|-------|------|-------|
| 1. | Ochs (Mittelwert) | 50,47 | 6,46 | 17,76 |
| 2. | Kalb | 50,21 | 6,46 | 17,78 |
| 3. | Kamel | 50,02 | 6,43 | 17,67 |
| 4. | Pferd | 50,20 | 6,44 | 17,93 |
| 5. | Schwein | 49,90 | 6,31 | 17,84 |
| 6. | Nashorn (Mittelwert) | 50,19 | 6,37 | 18,04 |
| 7. | Ziege | 50,31 | 6,35 | 17,48 |
| 8. | Hirsch | 50,34 | 6,38 | 17,42 |
| 9. | Hammel | 50,19 | 6,49 | 17,05 |
| 10. | Gemse | 50,14 | 6,37 | 17,38 |
| 10. | Hund | 50,26 | 6,45 | 16,97 |
| 12. | Katze | 51,10 | 6,51 | 17,05 |
| 1. | Gelatine | 49,91 | 6,35 | 17,72 |

Anmerkungen: 1. Sowohl für die Blößen als für die Gelatine beziehen sich die Daten auf wasserfreie Substanz. — 2. Die untersuchte Gelatine ist ein Präparat für bakteriologische Zwecke von Dr. Grübler in Dresden. — 3. Die in der Tabelle angegebenen Mittelwerte sind aus Blößenproben, die von verschiedenen Teilen des Tierkörpers entnommen wurden.

Die in der Tabelle angegebenen Daten für Gelatine stimmen mit den seinerzeit von Fremy (1854) und Schützenberger (1876) beobachteten überein, wie das aus folgender Zusammenstellung erhellt:

| | C | H | N |
|---|------|-----|------|
| 1. Fremy ¹⁾ | 50,0 | 6,5 | 17,5 |
| 2. Schützenberger ²⁾ | 50,0 | 6,7 | 18,3 |

Für einige Tierblößen und Gelatinesorten ermittelten v. Schroeder und Päßler auch den Schwefelgehalt, der ebenfalls innerhalb ziemlich enger Grenzen schwankt, und für den in der Literatur auch andere Daten vorliegen. Sämtliche Daten, die sich ebenfalls auf wasserfreie Substanz beziehen, sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Aus den vorgeführten analytischen Daten ziehen v. Schroeder und Päßler wohl den richtigen Schluß, daß die Hautsubstanz bzw. die Gelatine ein chemisches Individuum repräsentieren, oder wenigstens einem solchen nahe stehen.

¹⁾ Jahresb. üb. d. Fortschr. d. Chem. 1854, 701.

²⁾ Jahresb. üb. d. Fortschr. d. Tierchem. 1876, 30.

| Substanzen | Schwefel Proz. | Forscher |
|--------------------------|-------------------|--|
| Ochsenblöße (Mittelwert) | 0,205 | v. Schroeder und Päßler (loc. cit.) ¹⁾ |
| Pferdeblöße | 0,22 | |
| Kalbsblöße | 0,23 | |
| Hammelblöße | 0,21 | |
| Ziegenblöße | 0,21 | |
| Gelatine | 0,50 | Stohmann u. Lang Hammarsten ²⁾ . |
| " | 0,30 | |
| " (käuflich) | 0,74 | |

Zu einem analogen Schluß führen mich auch meine eigenen Versuche, bei denen ich nämlich fand, daß Hautpulver und Gelatine die gleichen Farbenreaktionen der Proteine aufweisen und zwar sowohl die Stickstoffreaktionen, d. h. die Biuretreaktion und die von Ostromyslenski (rote Färbung mit einem Körnchen von Pikraminsäure usw.), als die Kohlehydratreaktionen von Molisch und Pettenkofer, worauf ich meinerseits in der Literatur hinwies³⁾.

Ueber den Charakter der Bindung des Schwefels in der Molekel der Gelatine resp. Hautsubstanz entschließen sich v. Schroeder und Päßler keine bestimmte Ansicht auszusprechen. Erst im vorigen Jahr gelang es mir⁴⁾ nachzuweisen, daß Hautpulver im Gegensatz zu Gelatine geringe Mengen abspaltbaren Schwefels enthält, denn es gibt mit Blei- oder Wismutsalzen in Gegenwart von Alkali einen schwachen Niederschlag. Mörner⁵⁾ führt diesen abspaltbaren Schwefel bekanntlich auf das Vorhandensein von Cystin zurück. Einige Zeit früher stellte ich fest, daß der Schwefel in der Gelatine in Form von Chondroitinschwefelsäure gebunden ist, welche letztere, wie ich ferner fand, keine einzige Eiweißreaktion aufweist, wohl aber, analog der Schwefelsäure, mit Chlorbarium reagiert und sich von der Schwefelsäure durch ihre optische Aktivität, namentlich Linksdrehung, unterscheidet. Es sei hierbei bemerkt, daß die Chondroitinschwefelsäure, nach den Angaben früherer Forscher, rechtsdrehend sein soll und zwar nach Schmiedeberg: Spez. Drehung

¹⁾ Dingl. polytechn. Journ., loc. cit.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, 305 (1885).

³⁾ M. Rakusin, Einwirkung d. Anilinfarbstoffe usw.

⁴⁾ M. Rakusin u. A. Rosenfeld, Ueber den Schwefelgehalt der Proteine u. Peptone, den Charakter seiner Bindung und Methoden seiner Bestimmung. Bericht unter d. Presse.

⁵⁾ Oppenheimer, Handb. d. Biochem. d. Tiere u. des Menschen 1, 331 u. 395 (Jena 1909).

= +42¹⁾. Der Drehungssinn wird also von dem hochverdienten Schmieberg (Cohnheim, Die Chem. d. Eiweißstoffe 1900, 263) bezweifelt. Es handelt sich hier offenbar um eine stark opaleszierende Lösung von nicht ganz reiner Chondroitinschwefelsäure („Chondroitinsulfat“), denn nur mittelst Aluminiumhydroxyd gelang es mir, die Chondroitinschwefelsäure in reinem Zustande aus dem Chondrin quantitativ auszuscheiden.

So gestalten sich wohl unsere gegenwärtigen Kenntnisse von der Zusammensetzung der tierischen Haut, die der Gelatine analog zusammengesetzt ist. Wir kennen nunmehr auch den Bindungscharakter des Stickstoffs resp. des Schwefels in der Hautsubstanz, welche letztere, analog der Gelatine und den übrigen Proteinen, beigemengte Kohlehydrate enthält. Letztere lassen sich verhältnismäßig leicht durch 95proz. Alkohol extrahieren, wie das von mir vor einigen Jahren nachgewiesen wurde²⁾.

An der Hand dieser Daten wird es wohl nicht schwer fallen klar zu legen, welche von den genannten Bestandteilen der tierischen Haut an dem Färbungsprozeß teilnehmen, was von höchster Wichtigkeit nicht nur für die Technologie der tierischen Haut ist, sondern auch für deren Histologie usw. Gleichzeitig aber erhalten wir auch die Möglichkeit, in das Wesen der verschiedenen Gerbmethoden tiefer einzugreifen, die in erster Linie auf dem amphoterem Charakter der tierischen Haut als Protein einerseits — und dem schwach sauren Charakter der modernen Gerbmittel und speziell des Tannins — andererseits beruhen. Die physiologische resp. medizinische Bedeutung dieser Ergebnisse ist einleuchtend.

B. Verhalten der tierischen Haut gegenüber sauren und basischen Anilinfarbstoffen.

Bekanntlich haben Herzog und Adler³⁾ 1908 das Phänomen der negativen Adsorption an der Gelatine und tierischen Haut festgestellt, eine Erscheinung, die Lagergreen⁴⁾ bereits 1899 am Kaolin, Glaspulver und Tierkohle kennen lernte. Die negative Adsorption

¹⁾ M. Rakusin u. K. Braudo, Zur Frage über die Zusammensetzung u. Eigenschaften des Chondrins u. d. Chondroitinschwefelsäure, Journ. d. russ. physikochem. Ges. 1917, 200—207.

²⁾ Ebenda 1916, 1760.

³⁾ Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. II, 3 (1908).

⁴⁾ Bibl. f. Svensk. Handl. 24, Nr. 4 (1899); zit. nach Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (1912).

besteht darin, daß das Absorptionsmittel (der Absorber), im gegebenen Fall Haut oder Gelatine, aus der Lösung nicht die gelöste Substanz, sondern das Lösungsmittel, also in unserem Falle Wasser aufnimmt. Bei der Quellung nehmen Haut und Gelatine aus der Lösung Wasser auf, was sich in einer entsprechenden Erhöhung der Konzentration äußert.

Von diesem Standpunkte aus erscheint es klar, daß der Färbungsprozeß der Haut von einer negativen Adsorption begleitet werden muß. Da aber gleichzeitig eine Fixierung des Farbstoffes auf der Faser stattfindet, so müssen sich im Färbegrad offenbar gleichzeitig zwei Prozesse entgegengesetzten Charakters abspielen: eine positive und eine negative Adsorption. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt¹⁾, wie wir es bald am Verhalten von Haut und Gelatine gegen Bismarckbraun sehen werden.

Da Bismarckbraun Leder direkt ohne Beize färbt, wovon man seit langem Gebrauch macht, so lag der Gedanke nahe, daß hier von einem rein chemischen Prozeß die Rede sein muß und nicht von einer gewöhnlichen Fixierung des Farbstoffes auf dem Wege der Adsorption. Das Bismarckbraun, als basischer Farbstoff, muß offenbar mit den sauren Gruppen der Hautsubstanz in chemische Verbindung treten. — Parallel mit der Färbung der Proteine mit sauren und basischen Farbstoffen wurden entsprechende Versuche auch mit Hautpulver ausgeführt, welche die obige Annahme ebenfalls bestätigten²⁾.

Verhalten von Gelatine und Haut gegen wässrige Lösungen von Bismarckbraun.

| Eigenschaft der Lösung | Vor der Adsorption | Nach der Adsorption | |
|------------------------------------|--------------------|----------------------|------------|
| | | Gelatine | Hautpulver |
| Konzentration | 0,019 | 0,067 | 0,069 |
| Farbe der Lösung | Braunrot | Gelbe Farbe | |
| Farbe des Adsorbers | — | Braunrot | Gelb |
| Drehungswinkel | 0° | —0,55° | 0° |
| Spezifische Drehung | 0° | — | — |
| Charakter der Adsorption | — | Irreversible Adsorp. | |

¹⁾ M. Rakusin u. G. Pekarskaja, Ueber einen Fall von gleichzeitiger positiver und negativer Adsorption. Journ. d. Russ. chem. Ges. 1917, 1899.

²⁾ M. Rakusin, loc. cit.

Hieraus läßt sich folgender unstreitiger Schluß ziehen, der die wesentlichen Züge der Lederfärbung charakterisiert: Bei der Färbung der Haut und der Gelatine mit Bismarckbraun in wässriger Lösung findet gleichzeitig positive (Färbung) und negative Adsorption (Quellung) statt, wobei die Gelatinefärbung noch von einem dritten Prozeß begleitet wird, namentlich einer partiellen Auflösung der Gelatine, welche sich qualitativ und quantitativ mittelst des Polarimeters verfolgen läßt.

Wie es scheint, läßt sich diese Interpretation der Hautfärbung auch auf andere Farbstoffe verallgemeinern. Wenigstens gelang mir das in Gemeinschaft mit Blacher¹⁾ an der Färbung mit Methylorange zu beweisen, wovon später ausführlich die Rede sein wird.

Behufs näherer Einsicht in den Färbungsprozeß wurden folgende Färbeversuche mit Hautpulver ausgeführt:

Versuche der Hautfärbung mit Anilinpigmenten.
(Ohne Beize.)

| Nr. | Haut + Farbstoff | Verhalten gegen | |
|----------------------------------|------------------------|------------------|------------------|
| | | kochendes Wasser | 95 proz. Alkohol |
| a) Haut und basische Farbstoffe: | | | |
| 1. | Haut + Kristallviolett | Irreversibel | Reversibel |
| 2. | Haut + Bismarckbraun | Irreversibel | Irreversibel |
| b) Haut und saure Farbstoffe: | | | |
| 3. | Haut + Eosin | Irreversibel | Irreversibel |
| 4. | Haut + Kongorot | Irreversibel | Irreversibel |

Die vorgeführten Daten begründen wohl den theoretisch und praktisch wichtigen Schluß, daß der chemische Charakter des Färbungsprozesses der tierischen Haut keinem Zweifel unterliegen kann: dafür spricht mit genügender Ueberzeugung die Irreversibilität des Prozesses gegenüber kochendem Wasser und 95 proz. Alkohol. Eine vorläufig unerklärliche Ausnahme repräsentiert, wie wir sehen, Kristallviolett.

C. Versuche der Hautfärbung mit Methylenblau.

Paul Ehrlich führte die Anwendung des Methylenblaus für histologische Zwecke ein, und so gewinnt dieser Farbstoff für uns ganz besondere Bedeutung. Ich habe es deshalb versucht, Haut-

¹⁾ Journ. d. Russ. chem. Ges. 1917, 1770.

pulver mit Methylenblau (basischer Farbstoff) zu färben, wobei mir die Herkunft des angewandten Pigmentes leider unbekannt war. In bewundernswerter Weise gab das mit Methylenblau gefärbte Hautpulver den Farbstoff sowohl an kochendes Wasser, als an starken Alkohol ab. Ich sehe mich deshalb veranlaßt, die Versuche mit reinsten Präparaten von Methylenblau zu wiederholen. Das erscheint um so mehr notwendig, als dieses Versuchsergebnis auch den Erfahrungen der Fabrikpraxis widerspricht¹⁾.

D. Verhalten von Haut und Gelatine gegen Methylorange.

Wie wichtig es erscheint, Gesetzmäßigkeiten an einer möglichst großen Anzahl von Beispielen zu veranschaulichen, beweist wohl das scheinbar enge Gebiet der Färbung der Proteine und speziell der tierischen Haut. In bezug auf die Umkehrbarkeit scheinen die Teerfarbstoffe besonders ihre individuelle Natur zu äußern, wie das aus dem Verhalten des Hautpulvers gegen Methylorange (Helianthin, Orange III, Dimethylanilin-azo-benzolsulfosäure) erhellt. Fürs erste scheint der Prozeß ganz normal zu verlaufen, wie aus folgenden Versuchsdaten zu ersehen ist:

| Eigenschaft der Lösung | Vor der Adsorption | Nach der Adsorption | |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------|----------------|
| | | Gelatine | Hautpulver |
| Konzentration | 0,1874 | 0,3957 | 0,2761 |
| Farbe der Lösung | Orange | Dunkelorange | Hellorange |
| Drehung der Lösung | 0 | - 0,8° | 0 |
| Farbe des Niederschlags | — | Ventzke | Orange gefärbt |

Sowohl Gelatine als Hautpulver werden, wie man sieht, vom Methylorange gefärbt. Das gefärbte Hautpulver sieht schön aus, und die Färbung scheint lichtecht zu sein, da die Farbe im Laufe von ca. 3 Jahren nicht schwächer wurde.

Untersuchen wir aber die Umkehrbarkeit dieser Adsorption, so bemerken wir in überraschender Weise, daß dieselbe in bezug auf kochendes Wasser umkehrbar ist, während sie in bezug auf 95proz. Alkohol (am Rückflußkühler) irreversibel ist, was durch eine Kontrolladsorption in alkoholischer Lösung bestätigt wurde. Es sind mir vorläufig keine ähnlichen Beispiele bekannt.

¹⁾ M. C. Lamb, Leather Dressing (Russ. Uebers. v. N. Jegorkin, Petersburg 1918), 337.

Freundlich¹⁾) bemerkte bekanntlich, daß „Neigung zur Dissoziation die Adsorption hemmt“. Ich vermochte diese These nicht nur vielfach zu bestätigen, sondern auch zu beweisen, daß irreversible Adsorptionen von Elektrolyten überhaupt nicht stattfinden²⁾). So z. B. habe ich festgestellt, daß Gummiarabikum, also ein typisches organisches Kolloid, selbst von Tierkohle, diesem Adsorber par excellence, nicht adsorbiert wird. Das Gummiarabikum ist ein Gemenge von neutralen Arabinaten des Ca, Mg und K und leitet, wie Versuche zeigten, den elektrischen Strom. Von diesem Standpunkte aus erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß Methylorange sich in alkoholischer Lösung wie ein Kolloid verhält und in wässriger Lösung wie ein normaler Elektrolyt.

E. Die Beteiligung der einzelnen Bestandteile der tierischen Haut am Prozesse der Färbung.

Die Färbung der Haut repräsentiert nur einen Spezialfall der Färbung der Proteine überhaupt. Letztere geben leicht irreversible Verbindungen sowohl mit basischen Farbstoffen, als mit sauren. So nimmt z. B. Kasein aus einer wässrigen Eosinlösung Eosin schon in der Kälte (bei 10--12 stündigem Stehen) auf, wobei eine schön gefärbte, orangefarbene Verbindung entsteht.

Es fragt sich nun, welche Bestandteile der Proteine am Färbeprozess beteiligt sind. Diese Frage läßt sich durch das Verhalten der gefärbten Proteine, und mithin auch der Haut, gegen starken Alkohol beantworten. Gegen letzteren verhalten sich native Proteine, wie ich früher festgestellt habe³⁾, derart, daß sie demselben Kohlenhydrate (Reaktionen von Molisch und Pettenkofer) und noch nicht näher untersuchte Polypeptide oder Aminosäuren (Reaktion mit Pikraminsäure) abgeben. Ganz analog geben gefärbte Proteine dem Alkohol gefärbte Polypeptide oder Aminosäuren und ungefärbte Kohlenhydrate ab, wovon man sich folgendermaßen überzeugt: man extrahiert die gefärbte Substanz im Soxhlet'schen Apparat mittelst 95 proz. Alkohols und entfärbt das gefärbte Filtrat mittelst Tierkohle. Im Filtrat erhält man quantitativ die Kohlenhydrate, die unter dem Mikroskop (1:40) deutlich kristallinische Struktur auf-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 1887, 385—470.

²⁾ M. Rakusin, Vergleichende Adsorption von organischen und anorganischen kolloiden Elektrolyten. (Bericht unter der Presse.)

³⁾ M. Rakusin, loc. cit.

weisen. Es versteht sich wohl von selbst, daß die Menge der dem Protein beigemengten Kohlenhydrate sich auch aus den Konzentrationen vor und nach der Adsorption ermitteln läßt.

Es erübrigt nur, die Rolle der Chondroitinschwefelsäure beim Prozeß der Proteinfärbung klar zu legen. Diese Frage soll nun Gegenstand einer besonderen Arbeit sein. Es sei aber beiläufig bemerkt, daß unsere gegenwärtigen Kenntnisse über diese Säure recht spärlich sind: zwar liegen hier die verdienstvollen Arbeiten von Mö r n e r und S c h m i e d e b e r g¹⁾ vor, die bekanntlich die chemische Konstitution der Chondroitinschwefelsäure feststellten; ferner habe ich vor einiger Zeit eine bequeme Methode zur Darstellung der Säure angegeben. Wir bleiben aber bis jetzt im Unklaren über die Art und Weise, in welcher die Chondroitinschwefelsäure im Organismus entsteht, über ihre Bedeutung für den Ernährungsprozeß, über ihr Schicksal bei der durchgreifenden Hydrolyse der Gelatine, zu deren Produkten vorläufig bekanntlich nur die Aminosäuren gezählt werden usw.

F. Experimentelle Charakteristik des Färbungsprozesses der tierischen Haut.

Wie wir bereits gesehen haben, läßt sich die tierische Haut sowohl mit sauren als mit basischen Farbstoffen direkt ohne Beize, und zwar irreversibel, färben, was im besten Einklange sowohl mit dem amphoteren Charakter der tierischen Haut, als mit den Erfahrungen der Fabrikpraxis²⁾ steht. Die Irreversibilität des Prozesses gegenüber kochendem Wasser und 95proz. Alkohol spricht unzweifelhaft für den chemischen Charakter desselben. In dieser Beziehung erscheinen die Verbindungen der tierischen Haut mit Anilinfarbstoffen beständiger, als ihre Verbindung mit Tannin, denn letztere ist, wie wir sehen werden, gegenüber Wasser und Alkohol umkehrbar.

Die Umkehrbarkeit der Hautfärbung mit Kristallviolett gegenüber Alkohol läßt sich vorläufig schwer erklären. Nach Zacharias (s. o.) würde diese Erscheinung derart zu erklären sein, daß die tierische Haut nur kolloide Farbstoffe aufnimmt; diese Annahme widerspricht aber den Tatsachen. — Auch bleibt das eigentümliche Verhalten der Haut gegen Methylorange ohne genügende Erklärung.

Gefärbt werden nur die stickstoffhaltigen Bestandteile der tierischen Haut, während die Kohlenhydrate in den Abwässern ungefärbt zurück

¹⁾ Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 1891, 365.

²⁾ M. C. Lamb. loc. cit.

bleiben. So wird es begreiflich, warum Baumwolle basische Farbstoffe nur nach der Tanninbeize aufnimmt, d. h. nur nach Behandlung mit einer schwachen Säure, die den basischen Farbstoff bindet und die entstandene Verbindung auf der Faser fixiert. Man könnte solche Baumwolle zweckmäßig tanniert oder vegetabilisiert nennen und zwar im Gegensatz zu der von Grassler¹⁾ in die Praxis der Gerbereilaboratorien eingeführten animalisierten Baumwolle, die für Gerbversuche mit Tannin angewandt wird, und die wie folgt bereitet wird: man senkt die Baumwolle erst in eine 40prozentige Formalinlösung und dann in eine Lösung von 6 Proz. Gelatine. Nur solche Baumwolle kann bei Gerbversuchen an Stelle von Narbenspalten aus Kalb- und Schaffellen angewandt werden, denn sie vermag, analog der Haut, Tannin aufzunehmen, welches letzteres chemisch nur amphotere oder basische Substanzen bindet, auf dem Wege der Adsorption aber von jedem beliebigen Kolloid, also auch von Baumwolle, aufgenommen wird. Hierauf beruht auch die Anwendung des Tannins als Beize bei der Baumwollfärberei.

Zuletzt sei noch bemerkt, daß die chemische Verbindung der tierischen Haut mit Anilinfarbstoffen, die, wie wir sahen, bei den sauren Farbstoffen in allen Fällen ausnahmslos gleich verläuft, und die ich anfangs für eine positive Adsorption annahm, auch von einer negativen Adsorption begleitet wird, die als Folge der Hautquellung zu betrachten ist. Hierin besteht, wie wir sehen werden, der Unterschied der Färbung von der Tanningerbung, bei der sich keine negative Adsorption beobachten läßt.

G. Das Verhalten der tierischen Haut gegen Pflanzenfarbstoffe.

Von Pflanzenfarbstoffen, wie z. B. Lakmus und Kurkuma, werden weder tierische Haut noch andere Proteinsubstanzen gefärbt: man erhält schwach gefärbte Verbindungen, denen kochendes Wasser resp. 95proz. Alkohol den Farbstoff leicht entziehen. Diese Daten gehen mit denen der Fabrikpraxis insofern auseinander, als man in der Praxis, wenn auch selten, mit Pflanzenfarbstoffen, z. B. Kurkuma, Leder färbt²⁾.

¹⁾ Procter's Taschenbuch für Gerbereichemie 1914, 127.

²⁾ M. Lamb, loc. cit.

III. Theorie der Tanningerbung.

A. Zur Frage über die Zusammensetzung des Tannins.

Die Kenntnis der chemischen Natur der Anilinfarbstoffe, sowie die richtige Auffassung der tierischen Haut als eines Gemenges von amphoteren und zugleich kolloiden Proteinen mit indifferenten Zuckerarten kristallinischer Struktur, gaben uns die Möglichkeit, das Wesen des Färbeprozesses zu begreifen. Die tierische Haut vermag somit entweder chemische Verbindungen mit sauren, basischen und amphoteren Substanzen zu geben, oder Adsorptionsverbindungen mit kolloiden Stoffen, und sind letztere organischer Natur und nicht Elektrolyte, so sind diese Adsorptionsverbindungen irreversibel, wie das mir vor einiger Zeit zu beweisen gelang¹⁾.

Im Einklang mit den Arbeiten v. Schroeder's und Päßler's von der überaus nahen chemischen Zusammensetzung der Haut und Gelatine erscheint die Annahme begründet, daß hier die Rede von isomer gebauten Gebilden sein kann, oder daß die Haut vielmehr eine polymerisierte Gelatine repräsentiert.

Wir sehen also, wie sehr die Entwicklung der Chemie der Proteine zur Aufklärung der Zusammensetzung der tierischen Haut beigetragen hat. Unsere gegenwärtigen Kenntnisse von Tannin sind, wenigstens so weit es aus den diesbezüglichen Arbeiten vor dem Kriege zu ersehen ist, durchaus nicht vollständig, und so kommt es, daß die Chemie der Gerbmethode vorläufig fast ausschließlich auf Hypothesen angewiesen ist. Es sei jedoch bemerkt, daß die Arbeiten über die Chemie des Tannins und der verwandten, in der Pflanzenwelt so weit verbreiteten Stoffe sich zur Zeit auf richtigen Bahnen bewegt, so daß wir in nächster Zukunft die Begründung der Konstitution des Tannins erwarten dürfen.

Daß die Annahme vom glukosidartigen Charakter des Tannins nicht zutreffend ist, bewies bereits Hlasiwetz 1867²⁾. Die Schiff'sche Formel³⁾, nach der das Tannin als Digallussäure zu betrachten wäre, und die über ein Vierteljahrhundert als die allein richtige galt, gehört nunmehr der Geschichte, da Walden 1899 nicht nur auf die optische Aktivität des Tannins als Beweis der Ungültigkeit der Digallus-

¹⁾ M. Rakusin, loc. cit.

²⁾ Hlasiwetz, Ann. d. Phys. 1867, 143.

³⁾ Ebenda 1873, 170.

säureformel hinwies, sondern auch feststellte, daß das Tannin überhaupt kein chemisches Individuum repräsentiert. Es mag hier nicht unerwähnt bleiben, daß über die optische Aktivität des Tannins auch Arbeiten früherer Forscher vorliegen, die aber im Laufe der Zeit in Vergessenheit gerieten. Es sind das die Arbeiten von Günther¹⁾, Flawitzki²⁾, sowie von Rosenheim und Schidrowitz³⁾. Von der Digallussäureformel des Tannins hat sich allerdings Schiff selbst⁴⁾ losgesagt, und die wirkliche Konstitution des Tannins sollten erst die zu verschiedenen Zeiten begonnenen Arbeiten von Dekker⁵⁾, Nierenstein und in erster Linie von Emil Fischer und seinen Schülern⁶⁾ klarlegen.

Es ist natürlich hier nicht der Ort, auf diese Arbeiten näher einzugehen, umso mehr, da dieselben noch nicht abgeschlossen sind, und wir vorläufig vom Auslande keine Literatur bekommen. Zur Zeit kann man mit Sicherheit sagen, daß den Tanninen verschiedener Provenienz verschiedene Formeln zukommen, und daß man mit der Aufklärung der Konstitution dieser Tannine den Abschluß der die Synthese des Prototypus der Tannine bezweckenden Arbeiten abwarten muß. Ferner müssen die die Tanninpräparate begleitenden Kohlenhydrate als einfache Beimengungen und nicht als Bestandteile etwaiger Glukoside betrachtet werden^{*)}. Eine ähnliche Ansicht verteidigte seinerzeit Adolf Strecker⁷⁾ und später auch Emil Fischer⁸⁾, der die Menge der das Tannin begleitenden Zuckerstoffe ermittelte und dabei feststellte, daß diese Mengen dem Glukosidcharakter des Tannins in keiner Weise entsprechen. Qualitativ läßt sich die Anwesenheit der Kohlenhydrate im Tannin, wie der Versuch lehrt⁹⁾, leicht durch die Reaktionen von Molisch und Peittenkofer nachweisen, während die Gallussäure als Beimengung sich nach Hager¹⁰⁾ mittelst der Reaktion mit Zyankalium (Rotfärbung) nachweisen läßt. In allen von

1) Günther, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **31**, 179 u. 297 (1898).

2) Flawitzki, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 1890, **82**, und 1898, **30**.

3) Rosenheim und Schidrowitz, Journ. of the chem. Soc. **73** (1899); zitiert nach der Realenzyklopädie.

4) Schiff, Chem.-Ztg. 1896, **865**.

5) Dekker, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **39**, 3784 (1906).

6) Emil Fischer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **45**, 2467, 3773 (1912).

*) Anm. d. Red.: Hier erscheint die Unmöglichkeit, die neuere Literatur zu berücksichtigen, besonders bedauerlich.

7) Zitiert nach E. Fischer, loc. cit.

8) Emil Fischer, loc. cit.

9) M. Rakusin, vorliegende Abhandlung.

10) Hager, Handb. d. pharmaz. Praxis 1913, I, 133.

mir untersuchten Tanninpräparaten habe ich die Anwesenheit sowohl von Kohlenhydraten als von Gallussäure nachweisen können.

Wir haben es somit durchweg mit unreinen Präparaten einer Substanz zu tun, deren Formel noch festzustellen ist. Die vom uner-müdlichen Kuntz-Krause¹⁾ in Vorschlag gebrachte, so gut durch-dachte Klassifikation der Tannoide ist somit aufzugeben. Das Gesagte gilt auch von dem Klassifikationsversuch Powarnin's²⁾, der bekanntlich annimmt, daß die meisten natürlichen Tannoide sich leicht in E-tero- und Ketotannoide einteilen lassen, und zwar mit einigen unbedeutenden Untergruppen.

Der schwach saure Charakter des Tannins kann jedoch keinem Zweifel unterliegen. Tannin verdrängt wohl Kohlensäure aus Karbonaten, aber, wie der Versuch ergibt³⁾, mit so geringer Geschwindigkeit, daß man die sich ausscheidende Kohlensäure nur beim Kochen mit Karbonaten und Einleiten des Gases in Barytwasser nachweisen kann. Diese Beobachtung steht im vollen Einklange mit den Angaben Walden's (loc. cit.), der feststellte, daß das Tannin kein Elektrolyt ist. Es ist also die Annahme zulässig, daß das Tannin keine eigentlichen Salze gibt, sondern nur unbeständige Verbindungen mit Metallen und Basen resp. amphoteren Substanzen, wie die tierische Haut und andere Proteine.

B. Zur Charakteristik der Einwirkung des Tannins auf Haut und Gelatine.

Unter Zugrundelegung der über die chemische Natur der Gelatine, der Haut und des Tannins gewonnenen Daten sowohl des Verfassers als anderer Forscher, wird auch der Chemismus der Gerbung zum großen Teil begreiflich, worüber bis auf die jüngste Zeit noch viel Unklares blieb. Die Ansichten hierüber entwickelten sich im großen ganzen in zwei entgegengesetzte Richtungen: die physikalischen Theorien v. Schroeder's und Päßler's⁴⁾ sowie Stiasny's, wobei letzterer ganz besonders auf den Kolloidcharakter des Vorganges hinweist; andere Forscher, wie Meunier, Seyewetz u. a. betrachten die Hautgerbung als rein chemischen Prozeß. Was speziell die Tannin-

1) Kuntz-Krause, Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie 1909, 936 (Artikel „Tannoide“).

2) Powarnin, Zeitschr. „Blöße, Led. u. Schuhw.“ 1911, Nr. 4—5.

3) M. Rakusin, vorliegende Abhandlung.

4) Schröder u. Päßler, Dingler's Polytechn. Journ., loc. cit.

gerbung anbetrifft, so sind die meisten Forscher geneigt, dieselbe als komplizierten physiko-chemischen Vorgang zu betrachten¹⁾.

Ich entschloß mich, die Frage einer experimentellen Prüfung zu unterziehen und zwar im Zusammenhang mit der herrschenden Theorie der Adsorption, der Lehre von den Proteinen, der chemischen Verwandtschaft usw. Es sei aber vor allem derjenigen Arbeiten früherer Forscher auf diesem Gebiete gedacht, die zu diesen Versuchen Veranlassung gaben. Vor allem war es Payen (loc. cit.), der die Umkehrbarkeit der Tanningerbung in bezug auf Wasser feststellte, wie das aus folgenden Daten zu ersehen ist:

| | | | |
|---|-------------|------|-----|
| Nummer der Ledermuster | I (7 Jahre) | II | III |
| Mittelst Wasser entzogene Tanninmengen in Proz. | 6,469 | 8,09 | 7,3 |

Diese Daten wurden von Payen an drei Ledermustern gewonnen, von denen die eine der Tanningerbung in der Grube im Laufe von 7 Jahren unterworfen war.

In noch viel überzeugender Weise machte Ernst Schmidt²⁾ auf die Umkehrbarkeit der Tanninwirkung auf Proteine überhaupt aufmerksam: er zeigte nämlich, daß Wasser aus Tannalbin allmählich Tannin auswäscht, mithin auch Albumin in Freiheit setzt, und daß Tannalbin sich gegenüber Alkohol ebenso verhält. Es ist ferner von Interesse zu bemerken, daß es auch an früheren Angaben über den chemischen Charakter der Verbindungen des Tannins mit den Proteinen nicht fehlt, sowie über die Umkehrbarkeit dieser Verbindungen. So bewies z. B. Girgensohn³⁾ bereits 1872, daß die Verbindungen des Tannins mit den Proteinen durch heißen Alkohol leicht zerstört werden, wobei das Tannin in Lösung geht. Wir haben es also wiederum mit einer wichtigen, aber leider vergessenen Tatsache zu tun. Diese Tatsachen gaben mir genügende Begründung, die Richtigkeit der seit Dawy⁴⁾ eingeführten Methode der quantitativen Gerbstoffbestimmung anzuzweifeln; ferner aber die Frage nach der Umkehrbarkeit der Tanninwirkung auf Haut und Proteine experimentell zu ergründen, da solch

¹⁾ „Blöße, Led. u. Schuhw.“ 1912, Nr. 13.

²⁾ Ernst Schmidt, Ausführl. Lehrbuch der pharmaz. Chemie 1911, II, 2, 2075.

³⁾ Girgensohn, Beiträge zur Albuminometrie und zur Kenntnis der Tanninverbindungen. Inaug.-Diss. (Dorpat 1872). Zitiert nach Leo Morochowetz, Die Einheit der Proteinkörper (Moskau 1892), 767 und 922.

⁴⁾ Rudolf Wagner, Handbuch der chem. Technol. 1886, 740.

ein Kenner der Chemie des Leders wie Stiasny¹⁾, im Gegensatz zu anderen Forschern, den Prozeß der Tanninwirkung auf die tierische Haut für irreversibel hält. Mit Rücksicht auf das Gesagte habe ich folgende Versuche angestellt:

1. Einwirkung von Gelatine auf Tannin in wässriger Lösung.

| Eigenschaft der Lösung | Vor der Adsorption | Nach der I. Adsorption | Nach der II. Adsorption |
|-------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|
| Konzentration | 1,8200 | 1,7350 | 1,5450 |
| Farbe | Dunkelbraun | Gelb | Gelb |

Anmerkung: Diese, sowie alle ähnlichen Adsorptionsversuche, wurden nach der Aufgußmethode mit 3 Proz. Gelatine (vom Gewicht der Lösung) durch Stehenlassen im Laufe von 24 Stunden ausgeführt.

Die angeführten Daten sind überaus lehrreich: wir haben im gegebenen Fall vorläufig die einzige Ausnahme aus der Regel von der negativen Adsorption mittelst Gelatine: an Stelle der zu erwartenden Erhöhung der Konzentration trat eine Erniedrigung derselben ein.

Diese Erscheinung ist um so mehr auffallend, als die Fähigkeit der positiven Adsorption, wie bekannt, nur poröse kolloide Stoffe aufweisen. Infolgedessen und der größeren Anschaulichkeit wegen wurde ein Versuch der vergleichenden Adsorption des Tannins mittelst Kaolin (10 Proz. vom Gewicht der Lösung), und zwar ebenfalls nach der Aufgußmethode, angestellt, wobei folgende Resultate erzielt wurden:

| Eigenschaft der Lösung | Vor der Adsorption | Nach der Adsorption |
|-------------------------|--------------------|---------------------|
| Konzentration | 1,3800 | 1,2550 |
| Farbe | Braungelb | Gelb |

Anmerkung: Die Adsorption ist auch hier keine erschöpfende, da das Filtrat auf FeSO_4 reagiert.

Die Wirkung der tierischen Haut auf das Tannin ist, wie auch zu erwarten war, der Wirkung der Gelatine ganz analog, wie das aus folgenden Daten erhellt:

¹⁾ Stiasny, „Blöße, Led. u. Schuhw.“ 1912, Nr. 13.

2. Einwirkung der tierischen Haut auf eine wässrige Lösung von Tannin.

| Eigenschaften der Lösung | Vor der Adsorption | Nach der Adsorption | |
|--------------------------|------------------------|----------------------|-------------|
| | | In d. Kälte (24 St.) | Beim Kochen |
| Konzentration | 2,34 | 0,61 | 0,56 |
| Farbe | Braun | Bräunlichgelb | |
| Reaktion | Schwach saure Reaktion | | |

Man sieht ohne weiteres, daß wir es hier mit einer positiven „Adsorption“ zu tun haben. Die Abwesenheit der negativen Adsorption ist nicht nur von höchstem theoretischen, sondern auch von praktischem Interesse, denn es ist nunmehr klar, daß die tierische Haut in einer Tanninlösung (Gerbebrühe) wesentlich der Gerbung unterliegt, und daß in dieser Lösung Quellung nur in ganz unbedeutendem Maße stattfinden kann.

Es erübrigt nun die von Ernst Schmidt sowie Girgensohn (loc. cit.) am Tannalbin beobachtete Umkehrbarkeit der Tanninwirkung an der tierischen Haut zu kontrollieren, d. h. den diesbezüglichen Charakter der Tanningerbung zu bestimmen. Zu diesem Behufe wurde 1 g des Niederschlages mit Wasser im Laufe von einer Stunde gekocht. Die abfiltrierte gelbliche Lösung scheidet eine weiße, sich sehr schwer absetzende Trübung aus. Nur nach sechsmaligem Kochen des Niederschlages mit Wasser hört die Trübung des Filtrates auf. Alle Filtrate erwiesen sich als tanninhaltig und gaben mit einer Lösung von Eisenvitriol eine schwarzblaue Färbung; das Gesagte gilt selbst von dem nach zwölfmaligem Kochen erhaltenen Filtrat. Es ist klar, daß die Anwesenheit von freiem Tannin in den Filtraten nur im Falle der stattgehabten Tannatbildung im Niederschlag möglich ist. Wir sehen somit, daß die abfiltrierten trüben Lösungen Gemische von suspendiertem Tannin und Partikelchen der Hautsubstanz repräsentieren; die chemische Verwandtschaft der Hautsubstanz zum Tannin ist aber offenbar zu gering, und so erscheint ihre Verbindung von neuem unmöglich.

Eine analoge Erscheinung habe ich bei der Adsorption von Alkanin durch poröse Substanzen in Gegenwart von Anilin, als Lösungsmittel, beobachtet. Die Verwandtschaft des Anilins zum Alkanin (Anchusa-säure) ist für die Möglichkeit ihrer Verbindung zu gering. Diese Verwandtschaft äußert sich aber darin, daß in Gegenwart von Anilin das Alkanin selbst von Tierkohle, diesem Adsorber par excellence, nicht adsorbiert wird.

Es sei endlich bemerkt, daß die Wirkung der Haut auf Tannin auch gegenüber Alkohol (s. o.) umkehrbar ist, wie das auch zu erwarten war. Wir kommen somit zum wichtigen Schluß, daß die Tanningerbung der tierischen Haut selbst bei gewöhnlicher Temperatur umkehrbar ist, und zwar sowohl gegenüber Wasser als auch gegenüber Alkohol, und daß die Tanninverbindung der tierischen Haut also viel unbeständiger erscheint als die Verbindungen der Anilinfarben mit der Haut, besonders der sauren Anilinfarbstoffe.

Mit obigem erscheint die Frage in theoretischer Beziehung nicht erschöpft: die Abwesenheit einer negativen Adsorption bei der Wirkung des Hautpulvers und der Gelatine auf wässrige Tanninlösungen beweist, daß die Quellungskraft der ersteren (eine Art Verwandtschaft zum Wasser) nicht zu Geltung kommen kann. Die Oberflächenspannung, oder vielleicht die schwache chemische Verwandtschaft des Tannins zur Haut resp. Gelatine, übertrifft im gegebenen Fall doch die Quellungskraft, wodurch die Möglichkeit geboten wird, das mechanische Äquivalent der Quellung, und vielleicht auch der chemischen Verwandtschaft des Tannins zur Hautsubstanz zu berechnen. Eben in dieser Richtung wird die Arbeit fortgesetzt.

C. Die Beteiligung der einzelnen Bestandteile der Haut am Prozeß der Tanningerbung.

Die nähere Untersuchung der Produkte der stattgefundenen „Adsorption“, des mit Tannin bearbeiteten Hautpulvers und der abfiltrierten Lösung, geben einige Möglichkeit, auch die Frage über die Beteiligung der einzelnen Hautbestandteile am Prozesse der Tanningerbung zu beleuchten, wenigstens insofern diese Frage die Chondroitinschwefelsäure (s. o.) nicht berührt. Das gelingt leicht durch den Vergleich der Farbenreaktionen der tierischen Haut vor und nach der „Adsorption“.

Farbenreaktionen der Haut.

| | Biuret | Ostromeyski | Molisch |
|---------------------------------|--------|-------------|---------|
| Vor der Bearbeitung mit Tannin | + | + | + |
| Nach der Bearbeitung mit Tannin | — | + | + |

Wir sehen somit, daß an der Tanningerbung nur der stickstoffhaltige Teil der tierischen Haut teilnimmt, und in erster Linie der Biuretkomplex. Was nun die Kohlen-

hydrate (die, wie gesagt, von kristallinischer Struktur sind), anbetrifft, so vermögen dieselben, als Stoffe indifferenten Charakters, sich mit Tannin nicht zu verbinden. Das gleiche gilt auch von den freien NH₂-Gruppen enthaltenden Körpern, die die Reaktion von Ostromy-slenski (mit Pikraminsäure) geben. Diese Körper verbinden sich aber, wie wir bereits gesehen haben, wohl mit Anilinfarbstoffen. Hierin und im Ausbleiben der negativen Adsorption haben wir somit die Unterschiede im Verhalten der tierischen Haut gegen Anilinfarbstoffe und Tannin, also des Färbeprozesses und Gerbung der Haut; zu sehen.

Das Gesagte ist auch unzweifelhaft von praktischem Interesse, denn es ist einleuchtend, daß in den ausgearbeiteten Tanninbrühen sich allmählich die die Hautsubstanz begleitenden Zuckerstoffe aufsammeln müssen. So erklärt sich auch die von einigen Forschern, hierunter auch von Meunier und Seyewetz (loc. cit.), bewunderte Tatsache, „die ausgearbeiteten Tanninbrühen (Gerbrühen) sollen von süßem und adstringierendem Geschmack sein“. Diesen Zuckerstoffen gesellen sich natürlich auch die die Tanningerbstoffe selbst begleitenden Zuckerstoffe (s. o.)

Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß auch die eben berührte Frage über die adstringierenden Eigenschaften des Tannins sich in unerwarteter Weise auf Grund obiger Auseinandersetzungen erklären läßt, und zwar folgendermaßen.

D. Ueber die Ursache der adstringierenden Eigenschaften des Tannins.

Behufs besserer Beleuchtung dieser Frage sei die nähere Betrachtung des Verhaltens solch eines typischen Proteins, wie Albumin, gegen Tannin gestattet.

Stickstoffreaktionen des Albumins.

| | Biuret | Millon | Xanto-prot. | Liebermann | Adamkew. | Ostromy-slenski |
|-----------------------------|--------|--------|-------------|------------|----------|-----------------|
| Vor der Gerbung mit Tannin | + | + | + | + | + | + |
| Nach der Gerbung mit Tannin | - | + | - | - | - | - |

Es wurden oben nur die Stickstoffreaktionen des Albumins angeben und versteht es sich von selbst, daß das Albumin vor und nach der „Gerbung“ auch die Kohlenhydratreaktionen von Molisch und Pettenkofer gibt, d. h., daß die Kohlenhydrate auch in diesem Fall, wie das bei der tierischen Haut war, vom Tannin nicht angegriffen werden. In analoger Weise bleiben auch hier die mit Pikramin-

säure reagierenden Aminokörper vom Tannin nicht angegriffen. Hier äußert sich aber die Wirkung des Tannins in auffallend mächtiger Weise: man sieht deutlich, daß das Tannin alle Stickstoffgruppen des Albumins mit Ausnahme der des Tyrosins (Reaktion von Millon) bindet. Hierin ist auch die Erklärung der „adstringierenden“ Eigenschaften des Tannins zu suchen, auf denen seine physiologische Wirkung beruht. Als zweite Ursache dieser Eigentümlichkeit des Tannins ist der Umstand zu betrachten, daß er die Haut und Gelatine ihres Quellungsvermögens beraubt, da die schwache Verwandtschaft des Tannins zu diesen amphoterer Substanzen, wie wir gesehen haben, doch größer ist, als die Quellungskraft, eine Kraft, deren Größe nicht zu unterschätzen ist: erinnern wir uns nur, daß diese Kraft imstande ist, beispielsweise die Erhärtungszeit des Gipses etwa um das 15fache zu vergrößern.

E. Zur Frage über den Adsorptionscharakter der Tanninwirkung und die Geschwindigkeit der Tanningerbung.

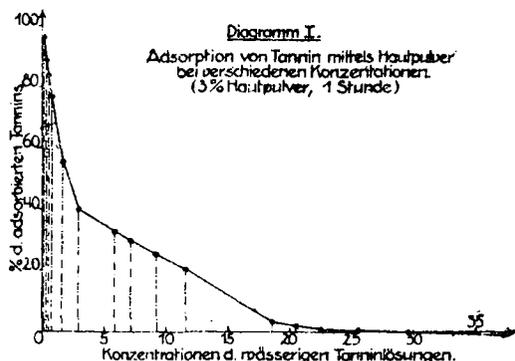
Es ist aus obigem zur Genüge klar, daß die Wirkung des Tannins auf Proteine, und speziell auf die tierische Haut, in wesentlichen Zügen eine umkehrbare Adsorption repräsentiert, wobei aber unzweifelhaft eine gleichzeitige chemische Reaktion stattfindet zwischen dem Tannin als schwacher Säure und den amphoterer Proteinen der Haut.

Indessen findet man in der Literatur nur selten Ansichten über den Adsorptionscharakter der Tanningerbung. Ja, der Ausdruck „Adsorption“ findet nur in jüngster Zeit auch in den Fundamentalwerken über die Chemie des Leders Gebrauch. Bis dahin waren es, so weit bekannt, nur v. Schroeder und Päßler¹⁾, die die „Absorption“ der Gerbsäure durch die tierische Haut eingehend studierten. In dieser verdienstvollen, aber leider fast vergessenen Arbeit kommen die genannten Forscher der uns interessierenden Frage sehr nahe. Aber nach dem damaligen Stand der Lehre von der positiven Adsorption (1893), und da der Begriff der negativen Adsorption in die Wissenschaft bedeutend später eingeführt wurde (s. o.), so ist es klar, daß die genannte musterhafte und mühevollen Arbeit in der Frage über den Charakter der Tanningerbung noch manches Dunkel übrig ließ. So erklärt es sich auch, daß gegenwärtig die Arbeit so dankbar er-

¹⁾ v. Schroeder u. Päßler, Dingler's Polytechn. Journ., 287, Heft 11, 12 u. 13 (1893).

scheint, und daß sogar Probleme beleuchtet werden, die außerhalb des ursprünglichen Arbeitsbereiches liegen.

Zur Zeit kann man sich die Frage folgendermaßen vorstellen: betrachtet man den Prozeß der Tanningerbung als rein chemischen, so muß er den stöchiometrischen Gesetzen gehorchen; obgleich wir zur Zeit noch nicht im Stande sind, irgend welche äquimolekulare Verhältnisse zwischen der Hautsubstanz und Tannin zu berechnen, so könnte man doch irgend einen „Titer“ feststellen, wie ein solcher beispielsweise für Alkalien und Kasein üblich ist, welch letzterem ja auch kein bestimmtes Molargewicht entspricht. Ein solcher Titer wurde zuerst von Robertson¹⁾ und alsdann von Rakusin²⁾ ermittelt, wobei übereinstimmende Resultate erhalten wurden. — Ist aber die Tanningerbung dem Wesen nach oder ganz und gar eine Adsorptionserscheinung, dann muß bei derselben die Ostwald-Freundlich'sche Regel³⁾ zur Geltung kommen, sowie die von Rakusin⁴⁾ bei der „Adsorption“ des Eialbumins festgestellte eigentümliche Stöchiometrie. In dieser Richtung wurden folgende Versuche ausgeführt (Tab. S. 128).



Die Daten dieser Tabelle werden durch beiliegendes Diagramm Nr. I veranschaulicht. Das charakteristische Bild der positiven Adsorption tritt hier ebenso deutlich auf, wie bei den einzeln angestellten Versuchen, von denen bereits oben die Rede war. Die Kraft

¹⁾ Robertson, Die physik. Chemie d. Prot. (Dresden 1912), 66, 82, 304.

²⁾ Rakusin u. Fliher, Ueber die Adsorption der Kaseinlösungen durch Al(OH)₃. Journ. d. Russ. physik.-chem. Ges. 1915, 1331.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1907, 285 u. ff.

⁴⁾ Rakusin, Fliher u. Bloch, Ueber die Konzentrationsgrenzen bei der Adsorption von Albuminlösungen. Journ. d. Russ. physik.-chem. Ges. 1916, 99 u. ff.

1. Adsorption von wässrigen Tanninlösungen bei veränderlicher Konzentration und konstanter Menge des Adsorbers (Haut).

| Versuch Nr. | c | c' | Proz. des adsorbierten Tannins |
|-------------|---------|---------|--------------------------------|
| 1. | 0,093 | 0,004 | 95,70 |
| 2. | 0,186 | 0,022 | 89,13 |
| 3. | 0,3720 | 0,062 | 83,39 |
| 4. | 0,7302 | 0,1700 | 76,71 |
| 5. | 1,4645 | 0,6500 | 55,71 |
| 6. | 2,9290 | 1,7700 | 40,28 |
| 7. | 5,8580 | 4,0160 | 32,86 |
| 8. | 7,1031 | 5,0900 | 29,86 |
| 9. | 9,2340 | 6,9900 | 26,13 |
| 10. | 11,7160 | 9,5600 | 20,35 |
| 11. | 18,6892 | 18,1214 | 3,71 |
| 12. | 20,5862 | 20,2300 | 2,17 |
| 13. | 22,4271 | 22,2000 | 1,30 |
| 14. | 25,5800 | 25,4500 | 0,73 |
| 15. | 29,8500 | 29,8100 | 0,19 |
| 16. | 37,3785 | 37,5500 | -0,72 |

Anmerkungen: 1. Die hier vorgeführten „Adsorptionen“ wurden nach der Schüttelmethode ausgeführt und wurde das Rührwerk durch eine Wasser- turbine in Bewegung gesetzt. Die Bewegung der Turbine wurde im Laufe einer Stunde unterhalten und geschahen alle Adsorptionen bei Zimmertemperatur. — 2. Bezeichnungen: c = Konzentration der Lösung vor der Adsorption; c' = Konzentration nach der Adsorption. — 3. Die adsorbierte Tanninmenge in Proz. wurde nach der Formel von Gurwitsch¹⁾ berechnet, welche, wie folgt, lautet:

$$X = \frac{100(c - c')}{100 - c'}$$

der Oberflächenspannung, die der positiven Adsorption zu Grunde liegt, überwiegt deutlich die chemische Verwandtschaft des Tannins zur Proteinsubstanz der Haut, die, wie wir sahen, ihrerseits die Quellungskraft überwiegt, und so die Möglichkeit einer negativen Adsorption ausschließt. Letztere wird aber bei einer Konzentration von 37 Proz. möglich, welche letztere der Sättigungsgrenze des Tannins nahe liegt, bei der die hohe Viskosität der Lösung die positive Adsorption unmöglich macht.

Die Ostwald-Freundlich'sche Regel findet hier ihre volle Bestätigung und wir sehen, daß bei der minimalen Konzentration von

¹⁾ Leo Gurwitsch, Zeitschr. f. physik. Chem. 1913, 326.

ca. 0,1 Proz. die adsorbierte Tanninmenge ihrem theoretischen Maximum, d. h. 100 Proz., sich nähert.

Beachten wir nun, daß die eben angeführten Adsorptionen nach der Schüttelmethode im Laufe einer Stunde ausgeführt wurden, so überzeugen wir uns leicht von der relativ hohen Geschwindigkeit der Tanninwirkung auf die tierische Haut. Unter gewissen Umständen verläuft diese Wirkung mit gleichem Effekt wie die Adsorptionen der Farbstoffe, wo das theoretische Maximum der Adsorptionen (100 Proz.), d. h. die Entfärbung, leicht und vor den Augen des Beobachters geschieht. Es ist sogar wahrscheinlich, daß der Ausdruck Freundlich's, „praktisch ist jede Adsorption in wenigen Minuten vollendet“, auch für die Tanninwirkung seine Geltung behält. Die vorliegende Arbeit soll eben in der Richtung der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit fortgesetzt werden; es soll nämlich der Einfluß der Zeit und der Methode der Adsorption auf das qualitative und quantitative Resultat derselben untersucht werden. An der Adsorption des Albumins durch Aluminiumhydroxyd gelang es mir, die Abwesenheit eines solchen Einflusses festzustellen (*loc. cit.*). Aber auch in der Literatur über die Chemie der tierischen Haut findet man Angaben über eine analoge Unabhängigkeit der adsorbierten Tanninmenge von der angewandten Adsorptionsmethode¹⁾, aus welchem Grunde man zur quantitativen Bestimmung des Tanningehaltes von Gerbstoffen sich sowohl der Aufguß-, als der Schüttelmethode und sogar der Filtrationsmethode bedient. (Filtration über Hautpulver.)

Nachdem wir uns von den eigentlichen stöchiometrischen Verhältnissen der Tanninwirkung auf die tierische Haut überzeugt haben, wollen wir nun sehen, wie die Adsorption bei variabler Menge des Adsorbens (Hautpulver) verläuft, d. h., ob in diesem Falle die bei der Albuminadsorption beobachtete Gesetzmäßigkeit Geltung findet²⁾.

Das beiliegende Diagramm II mag die Daten der vorgeführten Tabelle graphisch veranschaulichen.

Es erhellt ohne weiteres, daß bei variierender Menge des Adsorbens (Haut) die Adsorption analog der Albuminadsorption mittelst $\text{Al}(\text{OH})_3$ verläuft. Die Albuminadsorption unterscheidet sich hauptsächlich dadurch, daß bei ihr ein gewisses Maximum der angewandten

¹⁾ Procter's Taschenbuch für Gerbereichemie, Deutsch von Jettmar (Dresden 1914), 88.

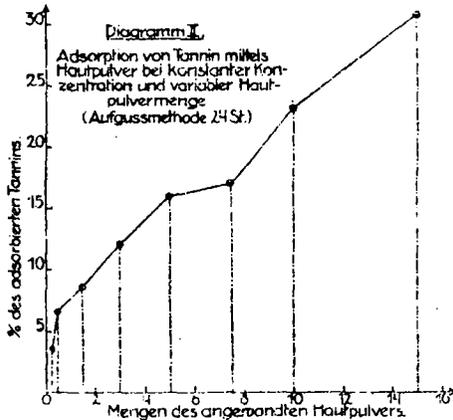
²⁾ M. Rakusin u. E. Braudo, Ueber den Einfluß der Menge des Adsorbens $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ auf die Adsorption von Albuminlösungen bei konstanter Konzentration. Journ. d. Russ. physik.-chem. Ges. 1916, 461—465.

2. Adsorption von wässrigen Tanninlösungen bei beständiger Konzentration und variabler Menge des Adsorbers.

Die Zahldaten dieser Versuche gestalten sich wie folgt:

| Versuch Nr. | c | c' | Angewandte Hautmenge in Proz. | Adsorbierte Tanninmenge in Proz. |
|-------------|------|--------|-------------------------------|----------------------------------|
| 1. | 7,19 | 5,0800 | 15 | 30,92 |
| 2. | 7,19 | 5,6100 | 10 | 23,29 |
| 3. | 7,19 | 6,0320 | 7,5 | 17,14 |
| 4. | 7,19 | 6,1040 | 5 | 16,09 |
| 5. | 7,19 | 6,3761 | 3 | 12,09 |
| 6. | 7,19 | 6,6100 | 1,5 | 8,64 |
| 7. | 7,19 | 6,7340 | 0,5 | 6,80 |
| 8. | 7,19 | 6,9440 | 0,25 | 3,67 |

Anmerkungen: 1. Die Adsorptionen geschahen nach der Aufgussmethode, 24 Stunden bei Zimmertemperatur. — 2. c und c' bedeuten die Anfangs- und Endkonzentrationen. — 3. Die adsorbierte Tanninmenge wurde nach der Formel von Gurwitsch (loc. cit.) berechnet.



Menge des Aluminiumhydroxyds existiert, nach dessen Erreichung ein weiterer Zusatz des Adsorbers ohne Einfluß auf das Resultat der Adsorption bleibt, d. h. die Kurve der adsorbierten Substanzmengen verläuft parallel der Abszissenachse. Ob ein solches Maximum auch im gegebenen Fall existiert, sollen nun spätere Versuche klarlegen.

3. Zur Frage über die Geschwindigkeit der Tanningerbung.

Diese Frage ist wohl von höchstem theoretischen und praktischen Interesse. Behufs Beschleunigung der Tanningerbung wurden zahlreiche wissenschaftliche sowie Fabrikversuche zu verschiedenen Zeiten angestellt, die hauptsächlich in der Anwendung des elektrischen Stroms bestanden. In kurzen Zügen habe ich diese Frage a. O.¹⁾ besprochen. Hier will ich nur bemerken, daß vom Standpunkte der modernen Lehre von der Adsorption selbst die Entstehung der Frage über die Geschwindigkeit der Tanninwirkung auf die Haut, die, wie wir sahen, sich mit ziemlich großer Geschwindigkeit abspielt, nicht ganz begreiflich erscheint. Offenbar liegt der Grund der geringen Geschwindigkeit der Tanningerbung in den Fabrikbedingungen, nicht nur in der Umkehrbarkeit des Prozesses selbst gegenüber kaltem Wasser oder Massenwirkung, sondern wesentlich in der Struktur und den physikalischen Eigenschaften der Blöße im Vergleich zum Hautpulver und der Gelatine, auf die sich meine Versuche vorläufig beschränken. Von diesem Standpunkte aus erscheint es zweckmäßig, sämtliche Gerbversuche in den Bedingungen der Fabrikpraxis zu wiederholen.

Besonderes Interesse bieten die von Röver²⁾ in Heidelberg ausgeführten Versuche der Tanningerbung unter Zuhilfenahme des elektrischen Stroms. Röver (1896) faßt den Prozeß der Tanningerbung wesentlich als physikalischen, namentlich als elektroosmotischen, auf; die Frage über den Adsorptionscharakter des Prozesses wird also nicht berührt. Bei seinen Versuchen bediente sich Röver einer Quebracholösung von der Konzentration 0,2 bis 0,5 Proz. Er ging von der Annahme aus, daß die gerbende Flüssigkeit durch die Kraft des elektrischen Stroms längs der Wandungen der Hautporen bewegt wird, während diese Bewegung unter dem Einflusse des hydrostatischen Druckes in der Richtung der Porenachse geschieht, wobei die an den Porenwandungen haftenden Flüssigkeitsteilchen sich langsam oder gar nicht bewegen.

Für eine Quebrachoextraktlösung von 0,2 Proz. und eine elektromotorische Kraft von 1 Volt beträgt die Menge der durch den Strom pro Quadratzentimeter Hautfläche bewegten Gerbflüssigkeit 0,000002048 g.

¹⁾ M. Rakusin, Der Chemismus der einzelnen Prozesse der Hautgerbung. Bericht unter der Presse.

²⁾ Wiedemann's Ann. d. Phys. 20 [57], 397 (1896).

Somit wäre die unter dem Einfluß der elektromotorischen Kraft von 100 Volt (von einer Akkumulatorenbatterie) in die Haut eingedrungene Menge der Gerbflüssigkeit gleich 7,377 Kilo in der Stunde an der Oberfläche von 1 Quadratmeter. Hierbei beträgt der von der Haut dem Strom geleistete Widerstand 1,282 Ohm pro Quadratcentimeter Haut. Ferner fand Röver, daß die Wirkung des Stroms der elektromotorischen Kraft, nicht aber der Stromstärke, proportional ist.

Zur Beschleunigung der Zirkulation der Gerbflüssigkeit schlägt Röver vor, die Stromrichtung in Intervallen von je 1 Minute zu ändern.

Wie bereits erwähnt, stellte Walden fest, daß das Tannin nicht als Elektrolyt betrachtet werden kann. Dieser Ansicht schließen sich auch andere Forscher an, die die schwache Leitfähigkeit des Tannins nicht ihm selbst, sondern dessen Beimengungen zuschreiben. Das Verhalten des Tannins selbst gegen die Elektrolyse ist aber vorläufig noch nicht studiert worden.

Aus den Versuchen Röver's zieht Williams¹⁾ den Schluß, daß die ungenügenden Erfolge der elektrischen Gerbmethoden nicht auf den Widerstand, den die Blöße der eindringenden Gerbflüssigkeit leistet, zurückzuführen wären, sondern auf die durch den Strom hervorgerufene Zersetzung der Gerbflüssigkeit und Verwandlung derselben in nicht gerbende Substanzen. Diese Gerbstoffzerstörung wird durch den Gleichstrom hervorgerufen, und wurde von Williams zunächst polarimetrisch, und dann auch auf dem Wege der quantitativen Bestimmung der Nichtgerbstoffe nach Kerner-Nierenstein studiert.

Die diesbezüglichen Daten von Williams gestalten sich wie folgt: Die spezifische Drehung der frischen 5prozentigen Tanninlösung war $+56,6^{\circ}$. Nach einer halbstündigen Wirkung des Gleichstroms durch in die Flüssigkeit tauchende Kohlenplatten von 58,2 Quadratcentimeter bei 17°C sank die Drehung bis auf $+51,2^{\circ}$. Hierbei war die Intensität des Stroms, wie bei den Versuchen von Röver, 0,004 Ampère pro Quadratcentimeter.

Williams untersuchte ferner die vergleichende Wirkung der Gleich- und Wechselströme, und erhielt hierbei folgende Daten:

¹⁾ Williams, Zitiert nach dem Russ. Journ. „Blöße, Leder u. Schuhwerk“ 1913, Nr. 10-12, 33.

| Versuch Nr. | Art des Stroms | Intensität in Ampère | Dauer: Minuten | Proz. der Nichtgerbstoffe: | |
|----------------|-------------------|-------------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|
| | | | | Vor Strom- durchgang | Nach Strom- durchgang |
| 1. | Gleichstrom | Unter 0,02 | 15 | 4,86 | 34,22 |
| 2. | Wechselstrom | 0,02 | 15 | 4,86 | 5,22 |
| 3. | " | 0,05 | 15 | 4,86 | 5,02 |
| 4. | " | 0,075 | 15 | 4,86 | 5,48 |
| 5. | Gleichstrom | Unter 0,02 | 30 | 4,86 | 47,12 |
| 6. | Wechselstrom | 0,05 | 30 | 4,86 | 5,26 |

Die vorgeführten Versuche wurden mit einer 5 prozentigen Lösung von „reinem“ Tannin in destilliertem Wasser bei 16° C ausgeführt, und zwar unter Anwendung von Platinschalen und Wechselströmen von 93 Perioden in der Sekunde.

Aus obigen Daten zieht Williams folgende Schlüsse: 1. Der Durchgang des Stroms bewirkt rasche Zerstörung des Gerbstoffs. 2. Der Wechselstrom von 93 Perioden in der Sekunde ist von geringem Einfluß auf die Gerbflüssigkeit, beschleunigt aber indessen die Gerbung auf endosmotischem Wege. 3. Es ist anzunehmen, daß die Gerbung unter Anwendung von Gleichströmen keine Aussicht auf Erfolg hat, und daß nur Wechselströme beschleunigende Wirkung auf die Gerbung ausüben.

Zu den Versuchen sowohl von Röver als von Williams wäre zu bemerken, daß hierbei die mineralischen und anderen Beimengungen des Tannins und der Häute (und der Gelatine) in Betracht zu ziehen sind. Von den Beimengungen des Tannins war bereits oben die Rede. Was nun die Haut (Hauptpulver) und Gelatine anbetrifft, so habe ich¹⁾ folgende Zahlen für die Lösung derselben in Wasser gefunden, die beim Studium der negativen Adsorption zu berücksichtigen sein werden und die auch bei der fabrikmäßigen Arbeit von praktischer Bedeutung sind.

Die Wirkung der Haut und Gelatine auf Wasser repräsentiert einen Spezialfall der negativen Adsorption, bei dem $c=0$ ist. Die diesbezüglichen Adsorptionen wurden, wie immer, mit 3 Proz. des Adsorbens vom Gewicht der Flüssigkeit und zwar nach der Aufgüßmethode (24 Stunden) und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt.

Die hierbei gewonnenen Daten gestalten sich wie folgt:

¹⁾ M. Rakusin, vorliegende Abhandlung.

| Nr. | Adsorber | c | c' |
|-----|------------|---|------------|
| 1. | Hautpulver | 0 | 0,25 Proz. |
| 2. | Gelatine | 0 | 0,14 Proz. |

Anmerkung: Agar-Agar ergab unter gleichen Bedingungen eben solch eine Löslichkeit wie Gelatine, d. h. 0,14 Proz.

Hinsichtlich der Gelatine war bereits oben gesagt, daß man den partiellen Uebergang derselben in Lösung, auch polarimetrisch, oder mit Hilfe der Farbenreaktionen nachweisen kann. Auf letzterem Wege überzeugt man sich auch vom Charakter der in Lösung übergegangen Substanz. Die optische Inaktivität des kalten wässerigen Auszuges von Hautpulver würde auf den entgegengesetzten Drehungssinn der in Lösung gegangenen Substanzen zurückzuführen sein.

Im obigen gelang es mir wohl, den Prozeß der Tanningerbung in dem für die Zwecke der Technologie des Leders notwendigen Lichte zu behandeln. Ich glaube aber annehmen zu dürfen, daß auch der Mediziner wie der wissenschaftlich arbeitende Biochemiker in der vorliegenden Arbeit nicht nur manche wichtige Frage beantwortet finden wird, sondern auch Anregung zu weiteren Studien auf diesem dankbaren Arbeitsgebiet.

Im nächsten Kapitel sollen nun die anderen Gerbmethode mit organischen Gerbmitteln experimentell behandelt werden, von denen einige seit mehreren Jahren Verbreitung in der Praxis gefunden haben.

IV. Theorie der Gerbung mit Formalin und anderen organischen Stoffen.

1. Formalingerbung.

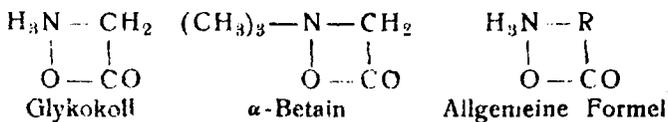
Die gerbenden Eigenschaften des Formalins wurden zuerst von dem Pariser Chemiker Trillat beobachtet, während die praktische Verwertung dieser Idee der englischen Firma Puhlmann & Co. gehört, welcher ein Verfahren zur Gerbung mit Formalin in alkalischer Lösung patentiert wurde. Das geschah bereits 1898¹⁾, und ungeachtet dessen ist man in der Frage über den Chemismus der Formalingerbung bis jetzt lediglich auf Hypothesen angewiesen. Das ist um so mehr auffallend, als die Wirkung des Formaldehyds auf die der tierischen

¹⁾ Jettmar, Kombinationsgerbungen (Berlin 1914), 17—18.

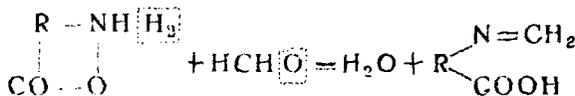
Haut so nahestehende Gelatine und andere Proteine, ja sogar manche Aminosäuren, genau studiert wurde.

Es sei aber von vornherein bemerkt, daß die Ansichten über den Charakter der genannten Prozesse weit auseinandergehen, so daß die Biochemiker wie die Analytiker und Technologen diese Prozesse von verschiedenem Standpunkte aus betrachten. Es erscheint deshalb zweckmäßig, dem vorliegenden Kapitel eine kurze Uebersicht der literarischen Daten hierüber vorzuschicken.

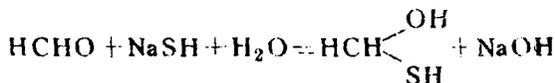
Die Aminosäuren, als amphotere Verbindungen mit einer NH_2 - und Karboxylgruppe, sind imstande, innere Salze vom Typus des α -Betains zu bilden, die folgender Formel entsprechen:



Diese Salzbildung beruht auf der Gegenwirkung der NH_2 -Gruppe mit der $COOH$ -Gruppe. So wird es auch erklärlich, daß die Aminosäuren neutral auf Phenolphthalein reagieren, während in Gegenwart von Formaldehyd der saure Charakter zum Vorschein kommt: das Formaldehyd setzt die $COOH$ -Gruppe in Freiheit, welche in der Molekel des inneren Salzes mit der NH_2 -Gruppe in Verbindung standt



Von dieser merkwürdigen Eigenschaft macht man in der Gerbereichemie Anwendung, namentlich zur quantitativen Bestimmung der Aminosäuren in den Aeschern¹⁾. Es ist aber hierbei nicht zu vergessen, daß die Methode nur bei Abwesenheit von Sulfiden anwendbar ist, welche letztere wie folgt reagieren:

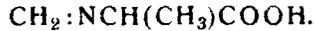


In solchen Fällen wird eine vorherige Entfernung der Sulfide durch Einwirkung von Jod vorgenommen²⁾.

¹⁾ Procter's Taschenb. f. Gerbereichem. 1914.

²⁾ Ebenda.

Außer diesen allgemeinen Fällen findet man in der Literatur Angaben über das Verhalten des Formaldehyds gegen einzelne Aminosäuren, die zu den Bausteinen der Proteine gehören. So fand Schiff ¹⁾, daß Glykokoll und Alanin sich mit Formaldehyd leicht verbinden, und zwar unter Bildung von starken Säuren. Aus Alanin entsteht hierbei Methylenalanin:



Blum, ferner Bach, Benedicenti und Schwarz²⁾ untersuchten das Verhalten des Formaldehyds gegenüber Eiweißlösungen, wobei festgestellt wurde, daß das Eiweiß hierbei die Koagulationsfähigkeit durch Erwärmen verliert, und daß diese Erscheinung in dem Eintreten des Formaldehyds in die NH_2 -Gruppe ihre Erklärung findet. Zu einer vollkommenen Erklärung dieser Erscheinung kam man offenbar nicht, da Blum die Bildung von „Protogen“ annimmt, also einer Substanz von unbekannter Konstitution³⁾.

Besonders bemerkenswert und interessant, namentlich vom Standpunkte der Chemie der tierischen Haut, erscheint das Verhalten des Formaldehyds gegen Kasein. Letzteres verbindet sich mit Formaldehyd schon bei gewöhnlicher Temperatur und dieses Arbeitsverfahren ist durch das D. R. P. 136565 geschützt⁴⁾. — Die Gummiwarenfabrik in Harburg bei Wien bereitet in analoger Weise das Galalith oder Milchstein, mit welchen Namen ein Produkt bezeichnet wird, welches als Ersatz für Horn, Elfenbein usw. dienen kann⁵⁾. — Uebrigens soll als Galalith, nach anderen Angaben, das Fällungsprodukt einer Lösung von Kasein in Alkalien oder Borax durch BaCl_2 oder Bleiazetat⁶⁾ bezeichnet werden. Auch mit diesem Produkt gibt Formaldehyd eine Verbindung, welche nach dem Pressen usw. die Eigenschaften von Horn, Zelluloid und sogar Knochen erhält. Die Bereitung von diesem Produkt ist durch die D. R. P. 115681, 141 309 und 147994 geschützt⁷⁾.

Selbst Keratin widersteht nicht, wie wir sehen werden, der Einwirkung des Formaldehyds. Deshalb wirkt Formaldehyd auch auf Schafwolle, die neben Leimsubstanzen auch Keratin enthält. Die mit

¹⁾ Orloff, Formaldehyd (Leipzig 1909), 125.

²⁾ Orloff, loc. cit.

³⁾ Ebenda.

⁴⁾ Ebenda.

⁵⁾ Ernst Schmidt, Ausführl. Lehrbuch der pharmaz. Chemie 1911, II, 2, 2075.

⁶⁾ Orloff, loc. cit.

⁷⁾ Ebenda.

Formaldehyd benetzte, oder dessen Dämpfen behandelte Wolle gewinnt gewisse Beständigkeit. Die Struktur der Faser erleidet hierbei nur unbedeutende Veränderung; aber die Wolle gewinnt hierbei Widerstandsfähigkeit gegenüber Alkalien, kochendem Wasser und der Einwirkung des Dampfes. Die mit Formalin behandelte Wolle kann deshalb mit Schwefelfarbstoffen gefärbt werden, für die ein alkalisches Bad erforderlich ist¹⁾.

In nächster Beziehung zum Chemismus der Formalingerbung steht die Wirkung des Formalins auf Gelatine (s. o.). Solch eine Verbindung ist bereits bekannt, und zwar unter dem Namen Glutol, Glutoforn, findet als Antiseptikum in der Wundheilkunde Anwendung und wird folgendermaßen dargestellt: auf 0,1 g Gelatine werden 2—3 Tropfen einer 40prozentigen Formalinlösung genommen. Die Flüssigkeit wird bis zur Trockne eingedampft, wobei ein weißes Pulver von Formaldehyd-Glutin resultiert²⁾.

Ich habe im obigen absichtlich eine fast erschöpfende Uebersicht des in der Literatur über die Einwirkung von Formaldehyd auf Proteine und Aminosäuren, als deren Zerfallprodukte, bekannt gegeben, um zu zeigen, daß, streng genommen, der Chemismus der Formalingerbung als genügend aufgeklärt betrachtet werden sollte. Dem ist aber in Wirklichkeit nicht so der Fall, und sieht man sich vorläufig genötigt, über das Wesen der Formalingerbung nach hypothetischen Annahmen zu greifen.

Die Technik der Formalingerbung gestaltet sich nach dem Berichte der Chemischen Fabrik in Seelze bei Hannover wie folgt: Die Gerbung mit Formalin in Kombination mit der Tanningerbung wird derart ausgeführt, daß man die schwach angesäuerten Felle nach der auf die eine oder andere Weise stattgehabten Schwellung in das Formalinbad bringt. Bei der ersten Bereitung des Bades nimmt man auf 2 Liter 40prozentigen Formalins 1000 Liter reinen Wassers. Bei den folgenden Arbeiten im Formalinbad nimmt man nur 1—1,25 Liter „Formatol“ auf 1000 Liter Wasser. In diesem Bade befinden sich die Felle nicht weniger als 24 Stunden; dichtere Felle läßt man in der Wanne 48 Stunden liegen. Nachdem auf diese Weise der Schwellungszustand der Faser fixiert wurde, kann die Gerbung der Blößen nach jedem beliebigen Verfahren geschehen. Es sei hierbei bemerkt, daß die so bearbeiteten

¹⁾ P. Budnikow, Die Ausarbeitung und Färbung der Peizwaren (Riga 1915), 30 (Russisch).

²⁾ Ernst Schmidt, loc. cit., 2165.

Blößen bedeutend stärkere Gerbebrühen vertragen und daß die Gerbung in denselben viel rascher von statten geht.

Die Formalingerbung verleiht dem Leder alle Eigenschaften des Söhlleders, d. h. Dichte, Festigkeit und Haltbarkeit, welche Eigenschaften bei der Dichtung der Felle mit Säuren unerreichbar sind, da letztere stets mit einer Schwellung verbunden ist.

Die Vorzüge der Formalingerbung treten besonders deutlich bei der Gerbung mit Extrakten hervor. Bereits nach drei Monaten erhält man ein völlig durchgerbtes Leder, welches seinen Eigenschaften nach den besten in Lohegruben gegerbten Ledersorten nicht nachsteht, während die Felle sonst unter dem Einflusse der starken Extrakte den Schwellungszustand verlieren und nicht so fest sind wie lohbares Leder. Auch bei der „Schnellgerbung“ in rotierenden Trommeln bringt Formalin seinen Nutzen, indem es den Häuten bedeutende Dichtigkeit verleiht. Folgt auf die Behandlung mit Formalin eine Lohegerbung in der Grube, so erscheint in diesem Falle die vorherige Bearbeitung der Häute mit schwachen Gerbebrühen überflüssig; die Häute werden direkt mit frischer, starker Brühe behandelt. Nach drei sechswöchentlichen Gerbungen erscheint das Leder völlig durchgerbt und besitzt die notwendige Sättigung und Haltbarkeit¹⁾, während für Söhlleder die Dauer des gewöhnlichen Gerbverfahrens 1—2 Jahre erreicht, wie das wenigstens nach dem Zustande der Lederfabrikation gegen 1909 der Fall war²⁾.

Das Formalin wirkt somit auf die Tanningerbung beschleunigend, und zwar aus den oben erwähnten Gründen. Wir haben es also mit einer kombinierten Gerbmethode mittelst Formalin und Tannin zu tun. Jettmar³⁾ teilt aber diese Ansicht nicht und zählt die Formalingerbung nicht zu den Kombinationsgerbungen (1914).

Nach dem Gesagten wollen wir es versuchen, den Chemismus der Wirkung des Formaldehyds auf die tierische Haut auf Grund der erwähnten Arbeiten früherer Forscher, sowie auf Grund eigener Beobachtungen zu erörtern. Wir haben bereits gesehen, daß das Formaldehyd gegenüber Aminosäuren sich wie gegenüber inneren Salzen verhält, indem es aus ihnen die mit der NH_2 -Gruppe verbundene COOH -Gruppe in Freiheit setzt. Es ist also klar, daß ein analoges Verhalten auch die Proteine, und speziell die tierische Haut, äußern müssen. Es ist ferner

¹⁾ Orloff, loc. cit., 125 u. ff.

²⁾ Ebenda.

³⁾ Jettmar, Kombinationsgerbungen (Berlin 1914), 15.

klar, daß die Gegenwirkung zwischen Formalin und Haut einen rein chemischen Prozeß repräsentiert, worüber keine zwei Meinungen herrschen können. Und so sehen wir auch, daß für den chemischen Charakter dieser Gerbmethode sich nicht nur Meunier und Seyewitz¹⁾ aussprechen, die, wie wir sehen werden, die Gerbung mit Phenolen und anderen organischen Stoffen in Vorschlag brachten, sondern auch Stiasny, der die meisten Gerbmethode, hierunter auch die von ihm erfundene Gerbung mit Neradol, lediglich vom Standpunkte der Kolloidchemie aus betrachtet²⁾.

Die Wirkung des Formaldehyds auf Proteine, Haut und Fermente gestaltet sich nach meinen Versuchen wie folgt: Alle genannten Substanzen verlieren in Gegenwart von Formaldehyd die Fähigkeit, alle Stickstoffreaktionen der Proteine zu geben mit Ausnahme der Reaktion von Ostromyslenski, d. h. in Gegenwart von Formaldehyd geben diese Substanzen nur die Kohlenhydratreaktionen von Molisch und Pettenkofer (s. u.). Es ist also klar, daß das Formaldehyd das Biuretradikal, das Tyrosin, Tryptophan, Phenylalanin usw. bindet. Ob hier das Formaldehyd als solches oder richtiger die Aldehydgruppe HCO wirkt, läßt sich zurzeit schwer beantworten, denn 1. soll das Gegenstand einer speziellen Untersuchung des vom stickstoffhaltigen Teil des betreffenden Proteins befreiten Filtrats sein und 2. ist es bekannt, daß es außer den aldolartigen Verbindungen, wie das Tollens³⁾, ferner Schulz und Henneberg⁴⁾ bewiesen haben, Verbindungen des Formaldehyds mit Kohlenhydraten gibt, die ätherartige Derivate des Methylens repräsentieren, und es nicht ausgeschlossen ist, daß auch diese Verbindungen die Reaktionen von Molisch und Pettenkofer geben. Hierin besteht in wesentlichen Zügen der Chemismus der Formalinwirkung auf die Proteine und speziell auf die tierische Haut. Näher soll, wie gesagt, darauf später eingegangen werden.

Der Anschaulichkeit wegen sind die Resultate der erwähnten Versuche mit Formaldehyd in beistehender Tabelle zusammengefaßt.

1) Meunier u. Seyewitz, loc. cit.

2) Zitiert nach der russ. Zeitschr. „Blöße, Leder u. Schuhw.“ 1912, Nr. 13.

3) Orloff, loc. cit.

4) Ebenda.

Die Farbenreaktionen der Proteine Haut und Fermente in Gegenwart von Formaldehyd

| | Farbenreaktionen auf Proteine | | | | | | | |
|------------------|-------------------------------|--------|-----------------|-----------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|------------------|
| | Stickstoffreaktionen | | | | | | Kohlenhydrat- reaktionen | |
| | Biuret | Mullon | Xanto- prot. | Lieber- mann | Adam- kewitsch | Ostro- myslenski | Molisch | Petten- kofer |
| 1. Eialbumin | — | — | — | — | — | + | + | + |
| 2. Fibrinpepton | — | — | — | — | — | + | + | + |
| 3. Kasein | — | — | — | — | — | + | + | + |
| 4. Legumin | — | — | — | — | — | + | + | + |
| 5. Keratin | — | — | — | — | — | + | + | + |
| 6. Elastin | — | — | — | — | — | + | + | — |
| 7. Chondrin | — | — | — | — | — | + | + | — |
| 8. Gelatine | — | — | — | — | — | + | + | — |
| 9. Hautpulver | — | — | — | — | — | + | + | — |
| 10. Nukleinsäure | — | — | — | — | — | + | + | — |
| 11. Glykokoll | — | — | — | — | — | + | + | — |
| 12. Pepsin | — | — | — | — | — | + | + | — |
| 13. Papain | — | — | — | — | — | + | + | — |
| 14. Pankreatin | — | — | — | — | — | + | + | — |
| 15. Diastase | — | — | — | — | — | + | + | — |
| 16. Hefe | — | — | — | — | — | + | + | — |

2. Die Gerbung mit Aldosen.

Es liegt die Annahme nahe, daß die Wirkung der Aldosen auf die Proteine und tierische Haut dieselbe sein muß wie die des Formaldehyds. Der Versuch hat das Gesagte bestätigt. Vorläufig arbeitete ich nur mit Arabinose und Traubenzucker einerseits und mit Albumin, Gelatine und Hautpulver andererseits. In allen drei Fällen bleiben in Gegenwart der zwei genannten Aldosen alle Stickstoffreaktionen der Proteine mit Ausnahme der von Ostromyslenski aus. Es versteht sich von selbst, daß im gegebenen Fall die Proben von Molisch und Pettenkofer überflüssig sind.

Die gerbende Wirkung der Aldosen ist auch von praktischem Interesse. Vor allem ist zu bemerken, daß die gerbenden Eigenschaften der bei der Einwirkung von Chromsäure auf Alkohol und ähnliche organische Verbindungen entstehenden Aldehyde, wie das beim Zweibadsystem der Chromgerbung der Fall ist, in der Praxis

wohl berücksichtigt wird¹⁾. Ferner ist es bekannt, daß Glukose neben Dextrin, zuweilen auch Rohrzucker, zur Beschwerung des Leders Anwendung finden. Bei der quantitativen Bestimmung der letzteren wird selbstverständlich der Eigengehalt der natürlichen Gerbstoffe an Glukose resp. Rohrzucker berücksichtigt²⁾.

3. Die Gerbung mit Phenolen.

Auf die gerbenden Eigenschaften einiger Phenole wiesen zuerst Meunier und Seyewetz (loc. cit.) hin. Das hohe theoretische wie praktische Interesse dieser Frage veranlaßte mich, die Wirkung der wichtigsten Phenole auf die aufgezählten Proteine und Fermente genauer zu studieren. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche seien nun im Zusammenhange mit den Daten früherer Forscher vorgeführt.

A. Phenol und Karbolsäure (technische).

Meunier und Seyewetz (loc. cit.) ließen sich das Gerbverfahren mit Phenolen überhaupt patentieren. Meine eigenen Versuche erstrecken sich auf die Wirkung von chemisch reinem Phenol auf die aufgezählten 16 Substanzen, wobei es sich herausstellte, daß auch Phenol, analog dem Formaldehyd, alle Stickstoffreaktionen der Proteine, mit Ausnahme der von Ostromyslenski, ausbleiben läßt, worin wahrscheinlich der Chemismus der Phenolgerbung besteht.

Offenbar sind auf diese Weise auch die desinfizierenden Eigenschaften des Phenols zu erklären, wovon übrigens später die Rede sein wird.

B. Zweiwertige Phenole.

Es waren wiederum Meunier und Seyewetz, die Brenzkatechin und Hydrochinon als Gerbstoffe in Vorschlag brachten. Im Anschluß daran habe ich nun die Farbenreaktionen der Proteine, Haut usw. in Gegenwart von allen drei Isomeren des Dioxybenzols untersucht. Die Versuche wurden mit folgenden Substanzen vorgenommen: Albumin, Pepsin-Fibrinpepton, Kasein, Legumin, α - und β -Leim, Hautpulver, Nukleinsäure, Pepsin, Diastase und Pankreatin. Speziell dieser Arbeit wurde aber die Untersuchung des Verhaltens der Phenole gegen die Reaktion von Pettenkofer vorausgeschickt, da die diesbezüglichen literarischen Daten³⁾ die Frage nicht

¹⁾ Zeitschr. d. Ver. russ. Lederindustriellen 1919, Nr. 6, S. 4—5.

²⁾ Procter's Taschenb. f. Gerbereichern. 1914.

³⁾ F. Mylius, Zur Kenntnis der Pettenkofer'schen Gallensäurereaktion, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 492 (1887); L. v. Udransky, Ueber Furfurolreaktionen, ebenda 12, 355 u. ff. (1888); 13, 248 (1889).

ganz erschöpfen. Mylius und ferner Udransky fanden nämlich, daß die Pettenkofer'sche Furfurolreaktion mit den für sie charakteristischen Spektren auch mit den Phenolen zustande kommt und besonders mit gewöhnlichem Phenol und Brenzkatechin. Ich habe in dieser Richtung folgende neun Phenole untersucht: Phenol, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, o- und p-Kresol, Thymol, α - und β -Naphthol. Es stellte sich dabei heraus, daß Hydrochinon und β -Naphthol die Reaktion von Pettenkofer nicht geben, während bei α -Naphthol eine maskierte Reaktion von Molisch auftritt, wie das auch zu erwarten war.

Was nun die „gerbenden“ Eigenschaften der zweiwertigen Phenole, die keine Seitenketten enthalten, anbetrifft, so geben die erwähnten Proteine und deren Abkömmlinge in Gegenwart dieser Phenole von den Stickstoffreaktionen der Proteine nur die Reaktion von Ostromyslenski mit Pikraminsäure, d. h. ihr Verhalten ist dem des Formaldehyds und Phenols analog. Im Einklange damit erscheint die mit zweiwertigen Phenolen gegerbte tierische Haut abiuret und gibt nur die Reaktionen von Molisch und Ostromyslenski.

Zuletzt sei bemerkt, daß wegen der gegenwärtigen Zustände im Lande nur die obigen und nicht alle hierher gehörigen Phenole untersucht werden konnten.

C. Dreiwertige Phenole.

Von den drei Isomeren des Trioxybenzols untersuchten Meunier und Seyewetz vorläufig (1914) nur die Gerbfähigkeit des Pyrogallols, welches Verfahren sie sich auch patentieren ließen. Meine Versuche beziehen sich auf das Verhalten des Pyrogallols, Phloroglucins und Oxyhydrochinons gegen Albumin, Gelatine und Hautpulver. Dieses Verhalten ist, wenigstens in rein chemischer Beziehung, dem Verhalten der zweiwertigen Phenole analog. Die mit diesen drei Phenolen gegerbte Haut ist ebenfalls abiuret und weist nur die Reaktionen von Molisch und Ostromyslenski auf.

Das Verhalten der dreiwertigen Phenole gegen Proteine und Haut bietet auch einiges Interesse in physiologischer Beziehung, da es bekannt ist, daß Pyrogallol die Haare und die Haut braunrot färbt. Uebrigens bedient man sich des Pyrogallols zur Färbung der Haare in Gemeinschaft mit Silbernitrat.

Beim genaueren Studium der gerbenden Eigenschaften des Pyrogallols wird es von Nutzen sein, seine Fähigkeit, Sauerstoff zu

absorbieren, zu berücksichtigen, auf der bekanntlich die Anwendung des Pyrogallols in der Gasanalyse beruht. Das erscheint auch insofern von Wichtigkeit, als die Oxydationstheorie von Fahrion noch Anhänger hat, und die Bedeutung der Oxydationsvorgänge, die den Gerbungsprozeß oft begleiten, noch zu erklären ist. — In der Medizin macht man bekanntlich von dieser Eigenschaft des Pyrogallols Anwendung, und zwar so, daß man, nach dem Vorschlage Unna's¹⁾, statt Pyrogallol sein Oxydationsprodukt (Pyrogallolum oxydatum) wegen seiner milderen Wirkung anwendet.

D. Homologe des Phenols.

Aus dieser Phenolgruppe wurden vorläufig die drei Isomere des Kresols und das Thymol untersucht, und zwar in ihrer Wirkung auf Albumin, Gelatine und Hautpulver. Die Versuchsergebnisse gestalten sich wie folgt: Haut und Gelatine verhalten sich gegenüber den Isomeren des Kresols wie Formaldehyd, Phenol und die zwei- und dreiwertigen Phenole. Ebenso verhält sich auch Thymol. Was nun das Albumin anbelangt, so gibt es in Gegenwart der Kresole von den Stickstoffreaktionen der Proteine nur die Reaktionen von Millon und Ostromyslenski, d. h. die Kresole lassen bei ihrer Wirkung auf Eialbumin außer den mit Pikraminsäure reagierenden Substanzen von noch unerforschter Konstitution offenbar das Tyrosin unangegriffen. Das Thymol dagegen scheint die Tyrosingruppe des Albumins fast völlig zu binden, da in seiner Gegenwart nur Spuren einer Millonreaktion zustande kommen.

Gerbend auf die Haut wirkt offenbar nur m-Kresol. m-Kresol ist im Gegensatz zu den zwei anderen Isomeren flüssig; nur die mittelst m-Kresol gegerbte Haut erscheint abiuret, während die mit o- und p-Kresol behandelte Haut neben der Reaktion von Ostromyslenski auch die Biuretreaktion aufweist. Die erstere Reaktion gibt selbstverständlich auch die mit m-Kresol, sowie mit Thymol bearbeitete Haut. Gerbend wirkt auch Thymol, da die Haut nach der Thymolwirkung abiuret erscheint.

E. Gerbversuche mit Pikrinsäure.

Nach den Angaben von Jettmar (loc. cit.) wurden ähnliche Versuche bereits 1864 gemacht. Da es mir nähere Daten hierüber zu finden nicht gelang, so habe ich mich entschlossen, das Verhalten

¹⁾ Krawkow, Grundlagen der Pharmakologie (St. Petersburg 1917), russisch, 1, 562

der bereits aufgezählten Proteine, Fermente usw. gegen Pikrinsäure zu untersuchen, und zwar mit Ausnahme des Chondrins, dessen Beschaffung zurzeit mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Die Versuche zeigten nun, daß die Farbenreaktionen der Proteine, deren Abkömmlinge und der tierischen Haut dieselben sind wie in Gegenwart der Kresole, d. h. daß die Pikrinsäure die Tyrosingruppe (Reaktion von Millon) in den Proteinen und die mit Pikraminsäure reagierenden Aminokörper von unbekannter Konstitution unberührt läßt.

Die gerbenden Eigenschaften der Pikrinsäure müssen als bewiesen betrachtet werden, da die mit Pikrinsäure behandelte Haut abiuret ist. Diese Beobachtung steht im besten Einklange mit dem Verhalten der Pikrinsäure gegen tierische Gewebe im Gegensatz zu Pflanzengeweben: Pikrinsäure gibt bekanntlich charakteristische Färbungen mit Muskel-, Drüsen- und Epithelialgewebe, aber nicht mit Bindegewebe, welches letzteres von Karmin gefärbt wird. Auf dieser Wahlverwandtschaft der Pikrinsäure zu verschiedenen tierischen Geweben beruht die Anwendung derselben für histologische Zwecke in Gemeinschaft mit Karmin¹⁾. Es versteht sich von selbst, daß diese Eigenschaften der Pikrinsäure beim genaueren Studium des Gerbverfahrens mit Pikrinsäure zu berücksichtigen sein werden.

F. Gerbversuche mit Naphtholen.

Wie Jettmar in seinem Werke über Kombinationsgerbungen mitteilt, wurden beide Isomere des Naphthols von Dr. Weinschenk in Mainz in Vorschlag gebracht, welches Gerbverfahren ihm patentiert wurde. Meine Gerbversuche mit α - und β -Naphthol erwiesen sich als überaus lehrreich.

Die Farbenreaktionen in Gegenwart der beiden Isomere des Naphthols wurden am Albumin, Gelatine und Hautpulver geprüft und es stellte sich hierbei heraus, daß α -Naphthol alle Stickstoffgruppen der Proteine bindet, so daß infolgedessen alle Stickstoffreaktionen der Proteine ausbleiben, ja auch die Reaktion von Ostromyslenski, was wir während der vorliegenden Haut- und Proteinstudien zuerst beobachten; in allen übrigen Fällen gab die Reaktion mit Pikraminsäure ein positives Resultat. Im Gegensatz zum α -Naphthol übt β -Naphthol überhaupt keine Wirkung auf Proteine und Haut aus, weshalb alle Farbenreaktionen der Proteine in Gegenwart von β -Naphthol positiv ausfallen.

¹⁾ W. Tichomirow, Kursus der Pharmazie (Moskau 1909), 270 (russisch).

Die Eigenschaften des mit beiden Naphtholen bearbeiteten Hautpulvers bestätigten vollkommen die obigen Versuche, wie aus folgenden Daten erhellt:

Farbenreaktionen der Haut:

| | Biuret | Ostromyslenski | Molisch |
|-------------------------------------|--------|----------------|---------|
| 1. Ursprünglich | | | |
| 2. Mit α -Naphthol behandelt | — | + | + |
| 3. „ β -Naphthol „ | + | + | + |

Wir sehen somit, daß β -Naphthol nicht gerbt, was im besten Einklange mit den Beobachtungen früherer Forscher über die physiologischen Eigenschaften der beiden Naphthole steht. Bekanntlich schreiben die deutschen und russischen Pharmakopöen vor, bei der ärztlichen Verordnung β -Naphthol abzuliefern und unter keinen Umständen α -Naphthol. Mit Rücksicht auf die beschriebenen Versuche erscheinen die erwähnten Forderungen der Pharmakopöen als völlig begründet und bis 1895 war α -Naphthol aus dem arzneilichen Gebrauch ausgeschlossen, während die französische Pharmakopöe seit 1895 dasselbe abzugeben gestattete¹⁾. Offenbar zog die französische Pharmakopöe die diesbezüglichen Arbeiten von Maksimowitsch 1888²⁾ und Bouchard 1889³⁾ in Betracht. Nach Maksimowitsch sollen die bakteriziden Eigenschaften des α -Naphthols dreimal stärker sein als die des β -Naphthols, was nach obigem sehr wahrscheinlich erscheint; er nimmt aber ferner an, daß die Giftigkeit des α -Naphthols ebenso vielmal geringer ist; dieser Annahme widersprechen die obigen Versuche entschieden.

Es erscheint deshalb unbegreiflich, warum α -Naphthol sogar zum innerlichen Gebrauch bei Typhus abdominalis und der Ruhr vorgeschlagen wurde. Es ist jedenfalls klar, daß die Frage über die physiologischen Eigenschaften der beiden Naphthole als unaufgeklärt zu betrachten ist und einer Nachprüfung unterliegt.

Im Zusammenhang mit obigen Versuchen ist die Bemerkung interessant, daß die Reaktion von Molisch nur mit α -Naphthol (oder Thymol) zu Stande kommt, nicht aber mit β -Naphthol. Ferner gibt β -Naphthol im Gegensatz zu den anderen Phenolen die Pettenkoffer'sche Reaktion nicht (s. o.).

¹⁾ W. Tichomirow. loc. cit. 298; Compt. rend. 366, 1441.

²⁾ Ebenda.

³⁾ Ebenda.

Speziell vom chemisch-technischen Standpunkte aus haben nur die Gerbversuche mit α -Naphthol Aussicht auf Erfolg, nicht aber die mit β -Naphthol (man beachte auch, daß β -Naphthol neutral ist), welches in der Literatur neben dem α -Naphthol zu den Gerbstoffen gezählt wird.

G. Gerbversuche mit Chinon.

Das Chinon wird von Meunier und Seyewetz¹⁾ als eine der besten Gerbsubstanzen anerkannt. Die genannten Forscher fanden nämlich, daß die sogar mit 1 Proz. Chinon vom Gewicht der Blöße gegerbte Haut eine viel größere Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Säuren und Alkalien erwirbt als bei allen anderen Gerbverfahren, einschließlich die Chromgerbung. Dieselben Forscher zeigten ferner, daß chinonisierte Gelatine die beständigste Form der unlöslichen Gelatine repräsentiert, da dieselbe ebenfalls der Wirkung von kochendem Wasser, Säuren und Alkalien widersteht.

Die obigen Beobachtungen von Meunier und Seyewetz stimmen mit meinen Beobachtungen an Albumin, Gelatine und Hautpulver gut überein. In Gegenwart von Chinon weist Albumin nur die Reaktion von Ostromyslenski auf. Die Haut, sowie Gelatine und Albumin erscheinen abiuret und geben nur die Reaktionen von Ostromyslenski und Molisch. So verhalten sich die Lösungen von Gelatine und Hautpulver in Gegenwart von Chinon. Was nun die chinonisierte Haut, von der Lösung abfiltriert, anbetrifft, so ist dieselbe ebenfalls abiuret und gibt nur die zwei genannten Reaktionen.

Diese meine Versuche bekräftigen nur und erläutern den Sinn der Versuche von Meunier und Seyewetz. Es wird nun begreiflich, warum diese Forscher als überzeugte Anhänger der chemischen Theorie der Gerbung auftreten. Zu gleicher Zeit bleiben sie aber der Oxydationstheorie von Fahrion (loc. cit.) treu, ungeachtet dessen, daß auch Formalin sich als vortreffliches Gerbmittel erwies, und daß auch Aldosen, wie wir sahen, gerbend wirken können. Im Einklange mit der Theorie von Fahrion führen Meunier und Seyewetz die gerbenden Eigenschaften des Chinons auf seine oxydierenden Eigenschaften zurück, indem sie von der Superoxydformel des Chinons ausgehen, in der die beiden Sauerstoffatome unter sich durch eine Parabindung gebunden sind.

¹⁾ Jettmar, Kombinationsgerbungen, 15.

Diese letzteren Ansichten haben etwas mit den Ansichten von Powarnin (loc. cit.) gemein, der die „Tannide“ als Phenole betrachtet, was sowohl den Beobachtungen von Meunier und Seyewetz, als den meinigen widerspricht. Powarnin nimmt deshalb an, daß die Tannide in ihren Lösungen in zwei tautomeren Formen auftreten: in einer Enol- und einer Ketoform, deren relative Mengen sich je nach den Versuchsbedingungen im Gleichgewicht befinden. Des weiteren nimmt Powarnin an, daß nur die Ketoform der Phenole gerbend wirkt, was wiederum mit den diesbezüglichen Versuchsdaten nicht im Einklange steht, und daß nur die Ketoform mit den Eisensalzen reagiert, während die Enolform mit den Bleisalzen in Verbindung tritt. Uebrigens gibt Powarnin selbst zu, daß die ihn zu obigen Ansichten führenden Arbeiten noch nicht als abgeschlossen zu betrachten wären.

Den Umstand, daß Tannin in alkoholischer Lösung nicht gerbt, erklärt Powarnin derart, daß in solcher Lösung die Tannide ausschließlich in der Enolform vorhanden sind.

Alles über die gerbenden Eigenschaften des Chinons zusammenfassend will ich sagen, daß ich die Ansicht von Meunier und Seyewetz über Chinon, als eins der besten Gerbstoffe, voll und ganz teile. Es erscheint überaus wahrscheinlich, daß das Chinon sich auch als selbständig gerbendes Mittel bewähren wird und nicht nur für Kombinationsgerbungen oder als ein die Tannin- oder Chromgerbung beschleunigendes Mittel, wie das Jettmar (loc. cit.) für Formalin annimmt. Als selbständig gerbende Substanz wird sich wahrscheinlich auch α -Naphthol erweisen.

H. Zur Frage über die gerbenden Eigenschaften der Ketone.

Gerbversuche mit Azeton. Soweit die diesbezügliche Literatur ausreicht, werden ähnliche Versuche zuerst vorgenommen und gestalten sich die Versuchsergebnisse wie folgt: In Gegenwart von Azeton weisen die Lösungen von Albumin, Gelatine und Haut von den Stickstoffreaktionen der Proteine nur die Biuretreaktion und die von Ostromyslenski auf. Wir sehen somit, daß das Azeton in den Proteinen die wesentlichen Bestandteile derselben, namentlich die Biuretgruppe, zu binden nicht imstande ist. Noch deutlicher tritt das inerte Verhalten des Azetons gegenüber den Proteinen bei seiner Wirkung auf die tierische Haut auf, da letztere vor und nach der Behandlung mit Azeton dieselben Farbenreaktionen aufweist, und zwar

die Biuretreaktion und die Reaktionen von Ostromyslenski und Molisch.

Das Azeton, als Prototyp der Ketone, erwies sich, wie wir sehen, als nicht gerbend. Die erwähnte Annahme von der Rolle der Keto-Gruppe im Chemismus des Gerbungsprozesses erscheint somit als ungenügend begründet.

J. Die Gerbung mit „Neradol“.

Unter dem Namen „Neradol“ brachte die Badische Anilin- und Sodafabrik einen von ihr patentierten und von E. Stiasny erfundenen Gerbstoff in den Handel, dessen Bereitungsweise nicht bekannt gegeben wird. (Wenigstens soweit mir die Literatur nach den gegenwärtigen Verhältnissen zugänglich war.) Uebrigens soll nach dem Oesterreichischen Patent Nr. 58405¹⁾ das „Neradol“ folgendermaßen dargestellt werden: Phenolderivate, z. B. Kresilsäure (Kresilol, Rohkresol) werden mit der äquivalenten Schwefelsäuremenge im Laufe von einigen Stunden bei 100—120° C erwärmt. Das Gemisch wird abgekühlt und während des Erkaltes 1 Mol Formaldehyd auf je 2 Mol Phenol unter Umrührung zugesetzt. Das so erhaltene breiartige Produkt kommt nach der Neutralisierung der freien Mineralsäuren unter dem Namen „Neradol“ in den Handel. Das Neradol ist im Wasser zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit vollkommen löslich; nach der Dialyse kristallisiert es nicht, weshalb Stiasny, als Anhänger der Kolloidtheorie der Gerbung, dieses Produkt als „halbkolloid“ bezeichnet. Des weiteren betrachtet Stiasny das Neradol als synthetischen vegetabilischen Gerbstoff und sieht die Analogie darin, daß das Neradol Blöße in Leder verwandelt. Von den übrigen Eigenschaften des Neradols führt Dierdorf²⁾ folgende an: Das Neradol reagiert schwach sauer und gibt Niederschläge mit den Lösungen von Gelatine, Bleisalzen und salzsaurem Anilin. Was nun die praktische Verwendung des Neradols anbetrifft, so gehen die Literaturangaben (bis 1914) hierüber³⁾ auseinander; es erscheint aber sehr wahrscheinlich, daß das Neradol, als eine Substanz, deren Bestandteile Formaldehyd und Phenol, also zwei selbständig gerbende Stoffe sind, sich in der Praxis wohl bewähren wird. Für die zu erwartenden Erfolge des Neradols ist es allerdings belanglos, ob es ein

¹⁾ Russ. Journ. „Blöße, Leder u. Schuhw.“ 1913, Nr. 10—12; ferner ebenda Nr. 5—6 und 13—16.

²⁾ Dierdorf, Russ. Journ. „Blöße, Leder u. Schuhw.“ 1913, Nr. 10—12.

³⁾ Ebenda Nr. 13—16.

kolloider oder ein synthetisch dargestellter vegetabilischer Gerbstoff ist, welcher letzterem Umstand Stiasny durch den ursprünglichen Namen „Synthan“ besonderes Gewicht beizulegen versuchte

Es erübrigt noch hinzuzufügen, daß in der gerbereichemischen Praxis seit der Einführung des Neradols die Frage entstand, wie die im Neradol enthaltende Schwefelsäuremenge analytisch zu bestimmen wäre. Besonders interessierte sich für diese Frage Päßler¹⁾. Von dem Standpunkte ausgehend, daß das Neradol ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit sulfonierten Phenolen repräsentiert, nimmt Päßler an, daß die Sulfongruppe des Neradols gebunden wird, was auch bei der Schwefelsäurebestimmungsmethode nach Ballande und Malgent oder nach Rehbein der Fall ist²⁾. Es versteht sich wohl von selbst, daß die Betrachtungen von Päßler sich auch auf die mit sulfurierten Ölen bearbeiteten Häute beziehen. Ferner ist, meines Erachtens, auch der Gehalt der Haut an Chondroitin-Schwefelsäure (s. o.) bei den erwähnten Bestimmungsmethoden der Schwefelsäure in Betracht zu ziehen.

Es sei zuletzt auf die beachtenswerte Tatsache hingewiesen, daß es an Angaben über Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen bedeutende Zeit vor der Erfindung des Neradols nicht fehlte, und daß in einigen dieser Kondensationen Formaldehyd, namentlich in alkalischer Lösung, als Methylenglykol reagiert³⁾.

K. Vergleichende Gerbung mit organischen Stoffen.

„Gerbung“ verschiedener Proteine mit Tannin. In der Tabelle auf S. 140 haben wir bereits gesehen, wie sich Proteine und speziell Haut gegenüber Formaldehyd verhalten, d. h. welche Farbenreaktionen die Proteinlösungen in Gegenwart des Formaldehyds aufweisen. Wegen der hohen praktischen Bedeutung des Formalins und Tannins als gerbender Substanzen und ferner wegen der unzweifelhaften chemisch-physiologischen Bedeutung dieser Eigenschaft erscheint es von Interesse, die Proteinreaktionen auch in Gegenwart von Tannin kennen zu lernen. Die Daten der diesbezüglichen Versuche sind in beistehender Tabelle zusammengefaßt.

¹⁾ Russ. Journ. „Blöße, Leder u. Schuhw.“ 1915, Nr. 7—8.

²⁾ Ebenda.

³⁾ Orloff, loc. cit.

Tabelle der Farbenreaktionen der Proteine,
der tierischen Haut und Fermente in Gegenwart von Tannin.
Beiträge zur Theorie der Gerbung und der physiologischen
Wirkung des Tannins.

| Namen der Substanzen | Farbenreaktionen der Proteine | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------|-----------------------|-----------------|-------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| | Stickstoffreaktionen | | | | | | Kohlehydratreaktionen | |
| | Biuret | Milion | Xantho- proteintr. | Lieber- mann | Adam- kewitsch | Ostro- myslenski | Molisch | Petten- kofer |
| 1. Albumin . . . vor der Ads. | + | + | + | + | + | + | + | + |
| " . . . nach " | - | + | - | - | - | - | + | + |
| 2. Pepton . . . vor der Ads. | + | + | + | + | + | + | + | + |
| " . . . nach " | - | + | - | - | - | - | + | + |
| 3. Kasein . . . vor der Ads. | + | + | + | - | + | + | + | + |
| " . . . nach " | - | + | - | - | - | - | + | + |
| 4. Legumin . . . vor der Ads. | + | + | + | - | + | + | + | + |
| " . . . nach " | - | + | - | - | - | - | + | + |
| 5. Legumin } vor der Ads. | + | + | + | - | + | + | + | + |
| aus Mandeln } nach " | - | + | - | - | - | - | + | + |
| 6. Keratin . . . vor der Ads. | + | + | + | - | + | + | + | + |
| " . . . nach " | - | + | - | - | - | - | + | + |
| 7. Elastin . . . vor der Ads. | + | - | - | - | - | - | + | - |
| " . . . nach " | - | - | - | - | - | - | + | - |
| 8. Chondrin . . . vor der Ads. | + | - | + | - | - | + | + | - |
| " . . . nach " | - | - | - | - | - | - | + | - |
| 9. Glutin . . . vor der Ads. | + | - | - | - | - | + | + | - |
| " . . . nach " | - | - | - | - | - | - | + | - |
| 10. Hautpulver . . . vor der Ads. | + | - | - | - | - | + | + | - |
| " . . . nach " | - | - | - | - | - | - | + | - |
| 11. Nukleinsäure . . . vor der Ads. | - | - | - | - | - | + | + | - |
| " . . . nach " | - | - | - | - | - | + | + | - |
| 12. Glykokoll . . . vor der Ads. | - | - | - | - | - | + | - | - |
| " . . . nach " | - | - | - | - | - | + | - | - |
| 13. Pepsin . . . vor der Ads. | - | - | - | - | - | Spur | + | - |
| " . . . nach " | - | - | - | - | - | " | + | - |
| 14. Papain . . . vor der Ads. | - | - | - | - | Spur | + | + | - |
| " . . . nach " | - | - | - | - | - | - | + | - |
| 15. Diastase . . . vor der Ads. | + | - | + | - | - | + | + | - |
| " . . . nach " | - | - | - | - | - | - | + | - |
| 16. Pankreatin . . . vor der Ads. | + | - | - | - | - | + | + | - |
| " . . . nach " | - | - | - | - | - | - | + | - |
| 17. Hefe . . . vor der Ads. | - | Spur | - | - | + | + | + | - |
| " . . . nach " | - | " | - | - | - | + | - | - |

Aus der vorgeführten Tabelle erhellt, daß in Gegenwart von Tannin nicht nur bei Albumin (s. o.), sondern auch bei den übrigen Proteinderivaten, und speziell bei der tierischen Haut, folgende Stickstoffreaktionen der Proteine ausbleiben: die Biuret-, Xanthoprotein- und Liebermann'sche Reaktion. Wenn wir uns nun erinnern, daß Formaldehyd usw. alle Stickstoffreaktionen der Proteine, mit Ausnahme der von Ostromyslenski hemmen, so wird uns klar, daß die gerbenden Eigenschaften des Tannins schwächer sind, als die der übrigen organischen Gerbstoffe, deren Verhalten gegen Proteinderivate und Haut wir bereits kennen gelernt haben. Diese Eigenschaften sind noch insofern schwächer, als die Gegenwirkung zwischen Tannin und Haut selbst bei gewöhnlicher Temperatur reversibel ist, worin die außerordentlich geringe Geschwindigkeit der Tanningerbung in den Bedingungen der Fabrikpraxis (s. o.) ihre Erklärung findet. Es muß übrigens betont werden, daß das relativ rasche Zustandekommen der Gerbversuche (Adsorptionen) im Laboratorium auch dadurch bedingt wird, daß in Arbeit nicht Blöße, sondern Hautpulver genommen wird. Indessen kann es aber keinem Zweifel unterliegen, daß es die enorme Dichtigkeit der Blöße und deren Faser, im Vergleich zum eigens präparierten Hautpulver, ist, die die Verlangsamung des Gerbvorganges in den Fabrikbedingungen verursacht. — Die beschriebenen Versuche sollen nur besagen, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Tanninwirkung schwächer ausfällt, als die von vielen der obengenannten organischen Substanzen, die als Gerbstoffe von verschiedenen Seiten in Vorschlag gebracht wurden.

Zur Bestätigung dieser praktisch überaus wichtigen Schlüsse sei nun folgende Vergleichstabelle der Eigenschaften der mit verschiedenen organischen Gerbstoffen behandelten tierischen Haut (s. o.) vorgeführt. In dieser Tabelle sind in jedem einzelnen Falle die Farbenreaktionen der mit dem entsprechenden Gerbstoff behandelten Haut angegeben, und ist hierbei nur im Auge zu behalten, daß das ungegerbte Hautpulver folgende Proteinreaktionen aufweist: die Biuretreaktion und die Reaktionen von Ostromyslenski und Molisch, d. h. dieselben Proteinreaktionen wie Gelatine (s. o.).

Aus dieser Tabelle lassen sich wohl folgende Schlüsse ziehen: 1. Der Chemismus des Gerbungsprozesses findet in erster Linie in der Bindung des Biuretkomplexes durch die gerbende Substanz seinen Ausdruck, weshalb die Proteinderivate und speziell die Haut nach der stattgehabten „Gerbung“ abiuret erscheinen. 2. Die ausgenutzten „Gerbflüssigkeiten“ enthalten hauptsächlich die gegenüber den orga-

Vergleichstabelle der Farbenreaktionen der mit verschiedenen organischen Gerbstoffen behandelten tierischen Haut.

| Nr. | Gerbmethode: | Farbenreaktionen der Haut | | |
|-----|------------------------------|---------------------------|----------------|-----------------------|
| | | Stickstoffreaktionen | | Kohlehydratreaktionen |
| | | Biuret | Ostromyslenski | Molisch |
| 1. | Ungegerbte Haut | + | + | + |
| 2. | Tannin | — | + | + |
| 3. | Formaldehyd | — | + | + |
| 4. | Traubenzucker | — | + | + |
| 5. | Arabinose | — | + | + |
| 6. | Phenol | — | + | + |
| 7. | o-Kresol | + | + | + |
| 8. | m-Kresol | — | + | + |
| 9. | p-Kresol | + | + | + |
| 10. | Thymol | — | + | + |
| 11. | Brenzkatechin | — | + | + |
| 12. | Resorzin | — | + | + |
| 13. | Hydrochinon | — | + | + |
| 14. | Pyrogallol | — | + | + |
| 15. | Phlorogluzin | — | + | + |
| 16. | Oxyhydrochinon | — | + | + |
| 17. | α -Naphthol | — | + | + |
| 18. | β -Naphthol | + | + | + |
| 19. | Pikrinsäure | — | + | + |
| 20. | Chinon | + | + | + |
| 21. | Azeton | + | + | + |

nischen Gerbsubstanzen indifferenten Kohlenhydrate, sowie einen stickstoffhaltigen Teil der Proteine von noch unerforschter Konstitution, der mit Pikraminsäure reagiert. 3. Von den drei Isomeren des Kresols scheint nur das flüssige m-Kresol gerbend zu wirken (s. o.). 4. β -Naphthol scheint, im Gegensatz zu α -Naphthol, keine gerbenden Eigenschaften zu besitzen (s. o.). 5. Azeton, und aller Wahrscheinlichkeit nach auch andere Ketone, besitzen keine gerbenden Eigenschaften. 6. Im Gegensatz zur Tanningerbung repräsentieren die Gerbmethode mit allen anderen obgenannten organischen Gerbstoffen rein chemische, irreversible Prozesse.

V. Theorie der Mineralgerbung.

1. Einleitung.

Die Alaun- oder Weißgerberei ist von uralter Herkunft. Auch die Gerbung mit AlCl_3 wurde bereits vor Jahren in fabrikmäßigem Maßstabe, namentlich in Frankreich und Brasilien, ausgeführt. Das Gesagte gilt auch von der Gerbung mittelst Eisenalauns. Die Chromgerbung hat seit den Arbeiten Knapp's in den letzten drei Dezennien besondere Verbreitung gefunden, und es würde diese noch größer sein, wenn es gelingen würde, dichtere Chromledersorten zu erzielen.

Vor einigen Jahren wurde namentlich von Wolff¹⁾ Ameisensaures Chrom an Stelle von Chromalaun in Vorschlag gebracht. Ersteres wird durch doppelte Umsetzung von Chromsulfat mit Natriumformiat und Abschleuderung des sich dabei bildenden Na_2SO_4 durch Zentrifugierung gewonnen.

Die Frage über die anderen Arten der Mineralgerbung außer der Alaun- und Chromgerbung ist auch von hohem ökonomischen Interesse, da die Entwicklung der Mineralgerbung der durch die Lohgerberei hervorgerufenen Entwaldung entgegenwirken wird. Ferner ist die mit bedeutend geringerem Zeitaufwand verbundene Mineralgerbung auch mit geringerem Risiko usw. verbunden. Deshalb sah man sich und sieht sich auch jetzt veranlaßt, Gerbversuche mit verschiedenen anderen Metallsalzen zu machen. Es liegen Angaben über gelungene Gerbversuche mit Eisenammoniumalaun, sowie mit gewöhnlichem Eisenalaun vor, wobei der Zusatz von Kochsalz sich als unbedingt erforderlich erwies. Den Grund dieser Erscheinungen werden wir im folgenden zu erklären versuchen.

Nach Armstrong²⁾ versuchte man mit Manganalaunen und speziell Manganzäsumalaun zu gerben, wobei zart rosa gefärbtes Leder erhalten wird; diese Versuche haben aber wegen der Unbeständigkeit der Manganalaune keinen praktischen Wert. Ferner weist Armstrong (loc. cit.) auf die von industriellem Standpunkte aus mögliche Gerbung mit Zeriumsalzen hin, da es bedeutende Lager von Zeriumsalzen gibt.

Pluemer³⁾ brachte bei seinen Gerbversuchen Zinnsalze in Anwendung und soll dabei weißes Leder erzielt haben, was übrigens Armstrong sehr anzweifelt. Endlich teilt Armstrong (loc. cit.)

1) Wolff, Russ. Journ. „Blöße, Leder u. Schuhw.“ 1915, Nr. 4—5, 24.

2) Ebenda.

3) Ebenda (Zitiert nach d. russ. Uebers.).

mit, daß mit geschmolzener Kupferseife getränktes Leder Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien gewinnt.

Die Einwirkung der Haloide auf Proteine war bereits Gegenstand der Untersuchung seitens mehrerer Forscher¹⁾. Obgleich diese Untersuchungen noch durchaus nicht abgeschlossen sind (zum Teil arbeite ich auch zur Zeit in dieser Richtung), war es doch anzunehmen, daß diese Arbeiten nicht nur von theoretischem und physiologisch-chemischem Interesse sind, sondern auch speziell von gerbereichemischem Interesse. Und tatsächlich weisen auf in dieser Richtung bereits gemachte Versuche Meunier und Seyewetz (loc. cit.) hin, während Armstrong (loc. cit.) vom Bromwasser, als Gerbstoff von technischer Bedeutung, mitteilt.

Endlich wurde die Möglichkeit der Gerbung mit Schwefel ausgesprochen, wobei Jettmar (loc. cit.) darauf hinweist, daß diese Idee von dem Zweibadsystem der Chromgerbung herrührt (s. o.), bei dem die Reduktion der Chromsäure bekanntlich durch Natriumthiosulfat und Salzsäure bewirkt wird, wobei neben der Bildung von schwefliger Säure eine Auscheidung von Schwefel stattfindet. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Chemismus der Schwefelgerbung dem der Vulkanisierung des Kautschuks analog ist.

Wegen der außerordentlichen Mannigfaltigkeit der für die Zwecke der Gerbung in Anwendung gebrachten Stoffe, sprach Procter u. A. die Ansicht aus, daß die verschiedensten Substanzen gerbend wirken können. Nach dem gegenwärtigen Stande der Chemie der Gerbmethoden ist es aber anzunehmen, daß trotz aller Mannigfaltigkeit der gerbend wirkenden Stoffe dieselben sich leicht systematisieren lassen: unter den organischen Stoffen sind es, wie wir sahen, entweder schwach saure Stoffe wie Tannin, Phenole, Pikrinsäure ... oder amphotere Stoffe wie Pikraminsäure usw. — oder endlich schwach basische Stoffe wie die basischen Anilinfarbstoffe und dgl.; unter den anorganischen Stoffen (außer den Haloiden usw.) können wohl solche Stoffe gerbend wirken, die von der Hautfaser adsorbiert werden (nach den Gesetzen der positiven Adsorption), oder Stoffe, deren Lösung hydrolytisch dissoziiert sind, so daß die Möglichkeit auch einer chemischen Wirkung auf die Haut als amphotere Proteinsubstanz geboten wird. Eben diese letzteren Eigenschaften besitzen, wie bekannt, in erster Linie Aluminium-, Chrom- und andere Alaune, sowie andere Metallsalze der dritten Gruppe.

1) Russ. Journ. „Blöße, Leder u. Schuhw.“ 1913, Nr. 4-5, 24.

Was nun das Kochsalz anbetrifft, dessen Zusatz, wie die Erfahrung lehrt, namentlich bei der Alaungerbung sich als notwendig erweist, so liegt der Grund dieser Erscheinung wahrscheinlich darin, daß die Haut in einer Kochsalzlösung eine negative Adsorption hervorruft, die von einer Wasseraufnahme begleitet wird und mithin mit einer Schwellung der Hautfaser verbunden ist.

2. Die Gerbung mit gewöhnlichem Alaun.

Um das Wesen dieser Gerbmethode zu begreifen, ist außer der Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Hautsubstanz, in die einiges Licht bereits gebracht wurde, auch die Kenntnis der physikochemischen Natur der Lösung und endlich des Charakters der Gegenwirkung zwischen der Gerbflüssigkeit und der Haut erforderlich. Ohne diese Kenntnisse ist man in dieser Beziehung nur auf Annahmen angewiesen, was, soweit die Literatur bis 1914 ausreicht, tatsächlich der Fall ist. Es liegen vorläufig nur die hypothetischen Annahmen von Stiasny (loc. cit.) vor, der, wie bekannt, alle Gerbmethoden auf rein physikalische, oder richtiger, Kolloidprozesse zurückführt, und zwar im Gegensatz zu Knapp u. a., die auch die dabei sich abspielenden chemischen Prozesse in Betracht ziehen. Wollen wir deshalb sehen, was sich im Anschluß an die Arbeiten früherer Forscher zur Aufklärung des Chemismus der Alaungerbung als erforderlich erweist.

Knapp hat seinerzeit festgestellt, daß die tierische Haut bei der Alaungerbung 8,5 Proz. Alaun aufnimmt. Die Rolle des NaCl im Prozesse erklärte er sich derart, daß letzteres mit Aluminiumsulfat in doppelte Umsetzung tritt, und daß das dabei entstehende $AlCl_3$ gerbend wirkt (s. o.). Das $AlCl_3$ sollte demnach in „statu nascendi“ wirken. Andererseits stellte Knapp¹⁾ fest, daß die tierische Haut nicht immer ein und dieselbe Menge Alaun oder anderer Aluminiumsalze aufnimmt, und daß aus konzentrierten Lösungen mehr aufgenommen wird, als aus verdünnten (s. u.). Auch über die Rolle des Chlornatriums gingen die Ansichten auseinander: außer der bereits erwähnten Ansicht hierüber finden wir eine fernere Angabe von Knapp (loc. cit.), daß bei einem Verhältnis von 1 Mol Alaun zu 3 Mol NaCl überhaupt keine Umsetzung stattfindet, und daß Kochsalz auch eine selbständige Wirkung auf die Haut ausübt, und zwar teils als eine die Dialyse befördernde Substanz und teils als Substanz, die in Lösung,

¹⁾ Rud. Wagner, loc. cit., 751.

analog dem Alkohol, auf die Haut wasserentziehend wirkt und so dieselbe in Leder verwandelt, da die Hautfasern beim Austrocknen, wie das Reimer¹⁾ feststellte, nicht mehr zusammenkleben.

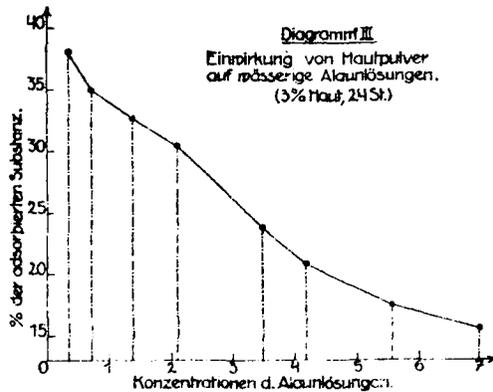
Die Arbeiten von Knapp und Reimer erschienen viele Jahre vor der Schaffung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Lösungen durch Arrhenius und der Lehre von der Adsorption, und speziell der negativen Adsorption, von einer ganzen Reihe anderer Forscher. Es ist also klar, daß in Lichte dieser Theorien vieles von den genannten Ansichten über die Alaungerbung entweder eine andere Deutung erhält, oder revisionsbedürftig wird. Außerdem ist, wie bereits erwähnt, auch die hydrolytische Dissoziation des Alauns mit in Betracht zu ziehen. Es ist vor allem zu beweisen, ob zwischen Alaun und Chlornatrium überhaupt eine doppelte Umsetzung möglich ist. Alsdann wäre der Charakter der Einzel- und Gesamtwirkung von Alaun und NaCl auf die Haut festzustellen, da es deutlich ist, daß die Wirkung des Alauns auf die Hautsubstanz den Charakter einer positiven Adsorption haben kann, während die Wirkung des NaCl auf dieselbe bereits als negative Adsorption erforscht ist. Endlich wäre auch festzustellen, ob die Hautsubstanz gleichzeitig mit den tiefgreifenden Aenderungen der Struktur der Faser auch irgendwelche chemische Aenderungen erlitten hätte. Eben in dieser Richtung wurden auch die folgenden Versuche ausgeführt.

Einwirkung von Hautpulver auf wässrige Alaunlösungen.

| Versuch Nr. | c | c' | X | Proz. der adsorbierten Alaunmenge |
|-------------|--------|--------|--------|-----------------------------------|
| 1. | 6,9800 | 5,9700 | 1,0741 | 15,38 |
| 2. | 5,5840 | 4,6500 | 0,9785 | 17,54 |
| 3. | 4,1880 | 3,3400 | 0,8745 | 20,88 |
| 4. | 3,4900 | 2,6800 | 0,8323 | 23,85 |
| 5. | 2,0940 | 1,4650 | 0,6383 | 30,48 |
| 6. | 1,3960 | 0,9440 | 0,4563 | 32,69 |
| 7. | 0,6880 | 0,4540 | 0,2451 | 35,11 |
| 8. | 0,3490 | 0,2160 | 0,1332 | 38,17 |

Anmerkungen: 1. Die Adsorptionen wurden nach der Aufgußmethode (24 Stunden 3 Proz. Hautpulver, gewöhnliche Temperatur) ausgeführt. — 2. Diagramm Nr. III veranschaulicht die Daten der Tabelle. — 3. X wurde nach der Formel von Gutwitsch berechnet und in Proz. umgerechnet.

¹⁾ Rud. Wagner, loc. cit., 751.



Aus der vorgeführten Tabelle und dem Diagramm ist vor allem zu **ersehen**, daß der Prozeß im großen ganzen an das Bild einer **positiven Adsorption** erinnert. Letztere tritt an Stelle der zu erwartenden **negativen Adsorption** ein, wie das bei einer ganzen Reihe von wässrigen Lösungen anderer Substanzen (Elektrolyte und Nicht-elektrolyte) beobachtet wurde. Diese scheinbare Ausnahme aus der Regel von der **negativen Adsorption** findet in der **hydrolytischen Dissoziation** des Aluminiumsulfats, im Gegensatz zu den Salzen der Metalle der ersten zwei Gruppen des periodischen Systems, ihre Erklärung. Offenbar stellt die mit einer Alaunlösung behandelte tierische Haut nicht eine Adsorptionsverbindung mit der Alaunmolekel dar, wie das auch nicht zu erwarten wäre, da wir es hier mit einer **irreversiblen Adsorption** zu tun haben, welcher nach Rakusin¹⁾ nur kolloide Nichtelektrolyte fähig sind, sondern eine **chemische Verbindung** mit einem der Produkte der hydrolytischen Dissoziation des Aluminiumsulfats. Es soll nun durch weitere Versuche festgestellt werden, welche der beiden Dissoziationsprodukte des Alauns mit der Hautsubstanz in Verbindung trat. Jedenfalls läßt es sich nur durch den **chemischen Charakter** der beschriebenen Prozesse erklären, daß bei allen Konzentrationen die Menge der „adsorbierten“ Substanz geringer ist, als es nach der **Ostwald-Freundlich'schen Regel** sein soll, nach der namentlich die adsorbierten Substanzmengen zwischen 0 bei einem gewissen Maximum der Konzentration bis 100 Proz., als **idealem Maximum** der Adsorptionsfähigkeit, welches letzteres sich beispielsweise bei Farbstoffen und dgl. leicht demonstrieren läßt, variieren. Die

¹⁾ M. Rakusin, loc. cit.

Daten der vorstehenden Tabelle illustrieren höchstwahrscheinlich die Stöchiometrie eines Prozesses, zu dessen vollständiger Kenntnis es zur Zeit nur an der Kenntnis des Molargewichts der Hautsubstanz fehlt.

Es erübrigt nur, die Eigenschaften des mit Alaun behandelten Hautpulvers mit den des ursprünglichen zu vergleichen. Es ist noch vorläufig nicht festgestellt, ob eine der Karboxylgruppen der Hautsubstanz mit der basischen Komponente des hydrolysierten $Al_2(SO_4)_3$ in Verbindung trat, oder umgekehrt eine NH_2 -Gruppe der Hautsubstanz mit der sauren Komponente des Aluminiumsulfats. Der Versuch lehrt aber allerdings, daß das alaungare Leder dieselben Proteinreaktionen aufweist, wie die ungegerbte Haut. Hierin besteht der wesentliche Unterschied sämtlicher Methoden der Mineralgerbung von den Gerbmethode mit organischen Substanzen (s. o.). Der Biuretkomplex bleibt bei der Alaungerbung, wie wir sehen, unberührt.

Es sei endlich bemerkt, daß der Prozeß der Alaungerbung seinem Charakter nach, den Fällungsreaktionen der Proteine nahe gestellt werden kann. Diese Niederschläge wurden nämlich von Pauli¹⁾ näher studiert, der auf den irreversiblen Charakter der Fällungsprozesse hinwies und ferner ganz besonders von Galeotti²⁾, der die nicht unwahrscheinliche Ansicht ausspricht, daß die Fällungsreaktionen der Proteine mit den Salzen der Schwermetalle Beispiele eines inhomogenen Gleichgewichts repräsentieren, während die entsprechenden Niederschläge unbeständige Verbindungen der Proteine mit den Salzen der Schwermetalle in variablen Verhältnissen darstellen. Im Einklange mit diesen Angaben Galeotti's scheinen die Beobachtungen Rakusin's³⁾ über das Verhalten des Hautpulvers gegen die wässrigen Lösungen von $HgCl_2$ und $PtCl_4$ zu stehen, welche letztere eine positive „Adsorption“ aufweisen an Stelle der zu erwartenden negativen.

3. Zur Frage über die gerbende Wirkung anderer Aluminiumsalze.

Von den übrigen Aluminiumsalzen habe ich vorläufig nur die Wirkung von $AlCl_3$ und Aluminiumazetat untersucht, und zwar im Anschluß an die früheren Versuche von Knapp (loc. cit.), deren Ergebnisse sich wie folgt gestalten:

¹⁾ Oppenheimer, Handbuch der Biochemie der Tiere und des Menschen (Jena 1909), I, 238; W. Pauli, Untersuchungen usw., 4 Mitt., Hofm. Beitr. 1905, 233.

²⁾ Ebenda 239; G. Galeotti, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1904, 492.

³⁾ Rakusin, vorliegende Abhandlung.

| Versuch Nr. | Aluminiumsalze | Proz. der adsorbierten Salze |
|-------------|------------------|------------------------------|
| 1. | Aluminiumsulfat | 27,9 |
| 2. | Aluminiumchlorid | 27,3 |
| 3. | Aluminiumazetat | 23,3 |

Das $Al_2(SO_4)_3$ interessierte Knapp sowohl als solches, als auch als Bestandteil des Alauns, da er feststellte, daß das K_2SO_4 im Alaun am Prozesse der Gerbung nicht teilnimmt. Zu gleichem Schluß kaum auch Reimer¹⁾, der nämlich annimmt, daß das Aluminiumsulfat in Gegenwart von Kochsalz von der Haut in Form von basischem Aluminiumsulfat aufgenommen wird, wobei Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Letztere tritt, wenigstens zum Teil, unzweifelhaft mit der Hautsubstanz in Verbindung; die Bildung dieser Verbindung erscheint aus begrifflichen Gründen unerwünscht. — Was nun die auf die Bearbeitung mit Alaun folgende Behandlung mit Eiklar anbetrifft, so gibt Eiweiß, nach den genannten Autoren, mit dem Alaun einen Niederschlag in Form einer dünnen Ablagerung auf der Faser, während der bei der Fabrikation von weißem Leder gebräuchliche Dotter auf der Faser Fett ablagert, wodurch das Leder zart und weich wird.

Die Ausscheidung der auf die Blöße schädlich wirkenden Schwefelsäure machte Gerbversuche mit Aluminiumazetat statt Alaun oder $Al_2(SO_4)_3$ notwendig. Das Aluminiumazetat wird sogar dem $AlCl_3$ vorgezogen, da die Gerbung mit letzterem mit der Ausscheidung der nicht minder schädlichen Salzsäure verbunden ist²⁾

Was den Einfluß freier Säuren auf die Haut anbetrifft, so erscheint die Ansicht einer Reihe von Chemikern, daß selbst organische Säuren, mit Ausnahme der Ameisensäure, die Haut schädlich beeinflussen, als nicht unbegründet. Zu solch einer Annahme veranlassen mich wenigstens meine eigenen Versuche sowohl mit Essigsäure als mit Mono-, Di- und Trichloressigsäure. Alle vier Säuren binden nämlich sämtliche Stickstoffgruppen der tierischen Haut (und der übrigen Proteinsubstanzen), so daß die mit diesen Säuren bearbeitete tierische Haut keine einzige Stickstoffreaktion der Proteine aufweist. Die „koagulierende“ Wirkung speziell der Trichloressigsäure auf Eiweiß ist übrigens den Biochemikern und Medizinern aus

¹⁾ Reimer, loc. cit.

²⁾ P. Melnikow, Die Weißgerberei (St. Petersburg 1908), 37, 86 (russisch).

der urologischen Praxis bekannt, in der CCl_3COOH sogar als vortreffliches Reagens zur quantitativen Bestimmung von Eiweiß Verwendung findet¹⁾.

Von den Versuchen Knapp's mit Aluminiumchlorid war bereits oben die Rede. Fabrikmäßig wird das AlCl_3 für Gerbereizwecke, wie gesagt, seit Jahren in Frankreich und in einer der größten Gerbereien in Rio de Janeiro angewandt. Das Verhalten von Hautpulver gegen eine wässrige Lösung von AlCl_3 gestaltet sich nach meinen Versuchen²⁾ wie folgt:

1. Einwirkung von AlCl_3 auf Hautpulver.

(Aufgußmethode 24 St., 3 Proz. Hautpulver).

Konzentration vor der Adsorption 2,43

„ nach „ „ 2,26

Irreversible Reaktion.

2. Einwirkung von AlCl_3 auf $\text{Al}(\text{OH})_3$ (dieselbe Methode)

Konzentration vor der Adsorption 4,73

„ nach „ „ 4,20

Irreversible Reaktion.

3. Einwirkung von Alaun auf $\text{Al}(\text{OH})_3$ (dieselbe Methode)

Spez. Gewicht bei 18°C vor der Adsorption . . . 1,0113

„ „ „ „ nach „ „ . . . 1,0089

Irreversible Reaktion.

Wir sehen somit, daß die tierische Haut, als Substanz amphoterer Charakters, sich mit AlCl_3 , oder richtiger, einem seiner hydrolytischen Produkte irreversibel verbindet. Daß die Haut in dieser Reaktion eben ihren amphoterer Charakter äußert, folgt aus dem Parallelversuch mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ an Stelle der Haut, der, wie man sieht, ebenfalls eine positive, irreversible „Adsorption“ repräsentiert. Die Verbindung des AlCl_3 mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ scheint der von MgCl_2 mit MgO usw. analog zu sein. Eine analoge Verbindung mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibt, wie wir sehen werden, auch FeCl_3 .

Der dritte Versuch soll ferner den Charakter der Alaungerbung vom erwähnten Standpunkte aus klarlegen; es ist nun wiederum klar, daß die tierische Haut sich gegenüber Alaun genau so wie das amphotere Aluminiumhydroxyd verhält.

1) W. A. Tichomirow, Kursus der Pharmazie (Moskau 1909), 210.

2) Rakusin, vorliegende Abhandlung.

Was nun die Eigenschaften des mit AlCl_3 behandelten Hautpulvers anbetrifft, so stellt es sich heraus, daß dasselbe dieselben Stickstoff- und Kohlenhydratreaktionen der Proteine aufweist wie alaugares Leder (s. o.).

Nach Päßler nimmt man bei der Alaungerbung 10 Proz. Alaun und 5 Proz. Kochsalz vom Gewicht der Blößen. Kochsalz nimmt man auch bei der Gerbung mittelst AlCl_3 , und Melnikow¹⁾ erklärt die Rolle des NaCl in diesem Prozeß derart, daß letzteres mit AlCl_3 ein beständiges Doppelsalz, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl} = \text{NaAlCl}_4$, bildet.

Ueber die Rolle des NaCl in den Prozessen der Alaun- und Chromgerbung wird später die Rede sein. Hier soll nur bemerkt werden, daß in der Lösung das erwähnte Doppelsalz jedenfalls nicht existiert, und es liegt kein Grund vor, die Fixierung desselben auf der Hautfaser anzunehmen. Die analytischen Daten einer Reihe von nach verschiedenen Methoden gegerbten Ledersorten zeigen im Gegenteil, daß dieselben kein NaCl enthalten²⁾, was auch mit der Theorie der Adsorption im besten Einklange steht, da Hautpulver in Lösungen von neutralen, also nicht hydrolysierten Salzen negative Adsorption hervorruft.

Es erübrigen nur einige Worte über das Verhalten der tierischen Haut gegen Aluminiumazetat, welche Gerbmethode Melnikow³⁾ besonders eingehend bespricht. Er weist nämlich darauf hin, daß man auf diese Weise wasserdichtes Leder erzielen könnte, wie das bei der Fabrikation von Bresenten⁴⁾ usw. der Fall ist, welche letztere durch Imprägnierung mit „Aluminiumseife“ (durch Einwirkung von Aluminiumazetat auf Seife) dargestellt werden.

Den Chemismus der Wirkung des Aluminiumazetats auf die Haut gelang es mir vorläufig nicht aufzuklären, da die Versuche zeigen, daß eine Verbindung dieses Salzes mit der Haut unmöglich ist⁵⁾. Die Versuchsergebnisse gestalten sich wie folgt:

Einwirkung der Lösungen von Aluminiumazetat auf Hautpulver.

Versuch 1. Aufgußmethode: 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, 3 Proz. Hautpulver. Die Konzentrationen vor und nach der

1) Melnikow, loc. cit. 36, 86.

2) Rakusin, loc. cit.

3) Melnikow, loc. cit.

4) Man überdeckt hiermit Ware zum Schutze vor Regen usw.

5) Rakusin, loc. cit.

Adsorption wurden hier wie auch bei den nächstfolgenden Versuchen (auch bei den Versuchen mit AlCl_3) durch pyknometrische Bestimmung des spezifischen Gewichts festgestellt, da beim Erhitzen der Lösungen von Aluminiumazetat das basische Salz entsteht.

Spezifisches Gewicht vor der Adsorption 1,0085

„ „ nach „ „ 1,0093

Charakter der Adsorption: Negativ.

Versuch 2. Digerierung derselben Lösung mit 3 Proz. Hautpulver im Laufe einer Stunde bei $29-30^\circ\text{C}$ in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen. Dieser Versuch hatte den Zweck, den Einfluß der Temperatur auf den Adsorptionscharakter, „Adsorptions-sinn“, festzustellen, obgleich nach Herzog und Adler¹⁾ ein solcher Einfluß nicht zu erwarten wäre.

Spezifisches Gewicht vor der Adsorption 1,0085

„ „ nach „ „ 1,0092

Charakter der Adsorption: Negativ.

Versuch 3. Erhitzen derselben Lösung mit 3 Proz. Hautpulver auf dem Wasserbade bei 90°C im Kölbchen mit Rückflußkühler im Laufe einer Stunde. Dieser Versuch sollte nämlich den Prozeß in den Bedingungen der Bildung des basischen Salzes klarlegen.

Spezifisches Gewicht bei 18°C vor der Adsorption 1,0125

„ „ nach „ „ 1,0129

Zu Ende des Versuchs trat starke Trübung der Lösung ein, was auf die Bildung des basischen Salzes hindeutet. Diese Daten sind aber für die Feststellung des Adsorptionscharakters nicht ausreichend, da es nicht möglich ist, die Menge der in Lösung gegangenen Menge der Hautsubstanz zu ermitteln und es ungeklärt bleibt, ob das Hautpulver das basische Salz oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ usw. aufgenommen hat, d. h., ob wir im gegebenen Falle nicht ein Beispiel einer gleichzeitigen positiven und negativen Adsorption vor sich haben.

Eben in dieser Richtung sollen nun die Versuche fortgesetzt werden. Es soll ferner das Verhalten der Lösung von Aluminiumazetat gegen $\text{Al}(\text{OH})_3$ untersucht werden.

Auf jeden Fall folgt aus den beschriebenen Versuchen, daß bei Temperaturen bis 30°C , d. h. in den günstigsten Bedingungen der fabrikmäßigen Gerbung eine positive Adsorption des Aluminiumazetats durch die tierische Haut nicht stattfindet.

¹⁾ Herzog und Adler, loc. cit.

Wie auch zu erwarten war, weist das bei 20—30° C mit Aluminiumazetat behandelte Hautpulver dieselben Eiweißreaktionen wie das ursprüngliche Hautpulver auf, und erwies die Analyse, daß das erstere kein Aluminiumazetat enthält. Das gleiche gilt auch von dem bei 90° C mit Aluminiumazetat behandelten Hautpulver.

Mit Rücksicht auf das Gesagte erscheint die Annahme begründet, daß das Aluminiumazetat kein eigentliches Gerbmittel ist. Diese Annahme stimmt mit den Angaben Jettmar's¹⁾ überein, der darauf hinweist, daß es vorläufig noch nicht gelungen ist, Alaun durch Aluminiumazetat zu ersetzen. Es ist aber anzunehmen, daß der Verkaufspreis des Aluminiumazetats hierbei nicht die einzige Rolle spielt.

4. Gerbversuche mit Eisensalzen.

Die Idee dieser Gerbmethode wie aller übrigen Methoden der Mineralgerbung verdanken wir Knapp. Sein Patent vom 29. Oktober 1861 schützt nämlich die praktische Verwirklichung der Gerbung mit den Sauerstoffverbindungen des Eisens, Chroms, Mangans usw. in ihrer Verbindung mit Fettsäuren. Auch das Deutsche Patent Nr. 444 (1877) zur Darstellung von basischem Ferrisulfat gehört Friedrich Knapp

Die im Prinzip richtige Idee Knapp's erwies sich aber als praktisch undurchführbar, da man ein Leder erzielte, welches mit dem lohgaren Leder nicht konkurrieren konnte; bei seinen Versuchen der Gerbung mit Eisenalaun erhielt Knapp selbst ein sprödes Leder von unangenehmer Farbe.

Somit hat die Gerbung mit Eisensalzen, ungeachtet ihrer gerbenden Wirkung, zurzeit nur historisches Interesse. Was nun die Ferrosalze anbetrifft, so wirken dieselben nicht gerbend, rufen aber eine Schwellung der Häute hervor.

Mit vollem Recht behauptet Stiasny²⁾, daß gerbende Eigenschaften jedes hydrolytisch dissoziierte Salz besitzt und daß diese Eigenschaft nicht speziell für die Salze der Metalle der dritten Gruppe charakteristisch ist. Die Aluminiumsalze diffundieren leicht ohne hydrolytische Spaltung, weshalb das Wasser nach Stiasny viel Salz dem alaugaren Leder entzieht, und mit der Zeit wird der irreversibel gebundene Teil des Salzes größer.

¹⁾ Jettmar, Handbuch der Chromgerbung 1913, 28.

²⁾ Stiasny, Koll.-Zeitschr. 2, 257 (1908).

— Im Gegensatz zu den Aluminiumsalzen erlitten die Eisensalze eine weitgehende hydrolytische Spaltung; deshalb wirken sie nur in Gegenwart von Schutzkolloiden, wie Albumin, Gelatine, Seife und dgl. gerbend, wie darauf seinerzeit Knapp hinwies. Aber auch dieses Gerbverfahren, wie manche andere, haben sich in der Praxis, wie gesagt, nicht bewährt.

Ungeachtet dessen sind diese Versuche unzweifelhaft von höchstem theoretischen Interesse, und so entschloß ich mich dieselben fortzusetzen und mit den diesbezüglichen Arbeiten früherer Forscher in Zusammenhang zu bringen.

Ich habe in dieser Richtung folgende Versuche ausgeführt:

Versuch 1. Einwirkung von Eisenalaun auf Hautpulver.

Konzentration vor der Adsorption 5,41

„ nach „ „ 4,06

Charakter der Adsorption: Irreversibel. (In bezug auf kochendes H_2O .)

Versuch 2. Einwirkung von Eisenalaun auf Gelatine.

Konzentration vor der Adsorption 5,41

„ nach „ „ 5,32

Charakter der Adsorption: Irreversibel.

Versuch 3. Einwirkung von Eisenalaun auf $Al(OH)_3$.

Konzentration vor der Adsorption 0,7722

„ nach „ „ 0,7315

Charakter der Adsorption: Irreversibel.

Die ersten zwei Versuche mit Eisenalaun als typischem Ferrisalz beweisen zur Genüge, daß dieses Salz wohl selbständig gerbend zu wirken vermag, da es, wie man sieht, sowohl mit Haut als mit Gelatine Verbindungen gibt, die selbst gegenüber kochendem Wasser irreversibel sind. An Stelle der zu erwartenden negativen Adsorption haben wir es also mit einer positiven Adsorption zu tun, in der zugleich mit den Erscheinungen der Oberflächenspannung sich auch ein rein chemischer Prozeß abspielt.

Daß in den ersten zwei Versuchen, die nach der Aufgußmethode (24 Stunden, 3 Proz. der betreffenden Substanz als Adsorber) ausgeführt wurden, die Haut resp. Gelatine sich wie amphotere Substanzen verhalten, folgt wohl aus Versuch 3 mit amphoterem $Al(OH)_3$, der ganz analog verläuft, und der ebenfalls einen irreversiblen Prozeß repräsentiert, als dessen Produkt wir eine beständige Verbindung mit Eisenalaun in Form eines gelbgrauen Pulvers erhalten. Das Eisen-

alaun verhält sich hier, wie es Eberle¹⁾ für die basischen Salze des Chroms annimmt: Letztere treten mit der Haut nicht als solche in Verbindung, sondern der basische Teil dieser Salze verbindet sich mit einer Karboxylgruppe der Haut. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß diese Ansicht Eberle's auch für die anderen gerbenden Mineralsalze ihre Geltung hat. Jedenfalls brachten mich meine eigenen Versuche, unabhängig von Eberle, zu einem ganz ähnlichen Schluß.

Alle Alaune verlieren bekanntlich recht leicht ihr Kristallwasser. Es lag deshalb die nicht unwahrscheinliche Annahme nahe, daß in den obigen drei Versuchen bei der Ermittlung der Endkonzentration, welche zwar durch vorsichtige Abdampfung im Wasserschrank bis zum konstanten Gewicht ausgeführt wurde, der möglichen partiellen Entweichung des Kristallwassers nicht Rechnung getragen wurde. Ich stellte deshalb folgende Kontrollversuche an:

Versuch 4. Einwirkung von Eisenalaun auf Hautpulver. (Aufgußmethode usw.)

| | |
|---|---------|
| Spezifisches Gewicht bei 18° C vor der Adsorption | 1,0179 |
| „ „ „ „ nach „ „ | 1,0168. |

Versuch 5. Einwirkung von Eisenalaun auf Al(OH)₃.

| | |
|---|---------|
| Spezifisches Gewicht bei 18° C vor der Adsorption | 1,0179 |
| „ „ „ „ nach „ „ | 1,0172. |

Wir sehen somit, daß auch die nach den spezifischen Gewichten ermittelten Konzentrationen den Prozeß in beiden Fällen als „positive Adsorptionen“ charakterisieren.

Analog dem AlCl₃ wurde auch das Verhalten von FeCl₃ gegen Al(OH)₃ studiert, und gestalten sich die diesbezüglichen Versuchsergebnisse wie folgt:

Versuch 6. Einwirkung von FeCl₃ auf Hautpulver. (Aufgußmethode usw.)

| | |
|---|----------|
| Konzentration vor der Adsorption | 0,9850 |
| „ nach „ „ | 1,5300 |
| Farbe der Lösung vor der Adsorption | gelb |
| „ „ nach „ „ | hellgelb |
| „ des Niederschlages nach der Adsorption | gelb. |

¹⁾ Zitiert nach Jettmar's Handbuch der Chromgerbung 1913, 35.

esse, mich zu überzeugen, ob die Ferrosalze sich auch mit Substanzen amphoterer Charakters verbinden. Der betreffende Versuch wurde mit dem Mohr'schen Salz ausgeführt, welches, wie bekannt, an der Luft beständig ist. Der Versuch ergab folgende Daten:

Versuch 9. Einwirkung des Mohr'schen Salzes auf $\text{Al}(\text{OH})_3$. (Aufgußmethode usw.)

Konzentration vor der Adsorption 6,2982

„ nach „ „ 6,0703

Charakter des Prozesses: Irreversibel.

In unerwarteter Weise verbindet sich also das amphotere $\text{Al}(\text{OH})_3$ irreversibel mit dem Mohr'schen Salz, solch einem typischen Ferrosalz, welches völlig frei von Beimengungen des Ferrisalzes war. Vorläufig vermag ich mir diese Erscheinung nicht zu erklären.

Zuletzt sei bemerkt, daß das mit FeCl_3 resp. Ferrisulfat behandelte Hautpulver dieselben Proteinreaktionen aufweist wie das ursprüngliche Hautpulver.

5. Gerbversuche mit Chromsalzen.

Die Entwicklungsgeschichte dieser wichtigsten Gerbmethode beweist, wie schwer wissenschaftliche Gedanken selbst unter Fachleuten Verbreitung finden: so unerschöpflich erscheint jedes noch so eng abgegrenzte Arbeitsgebiet in der Wissenschaft. 1861 heß sich Knapp (loc. cit.) ganz allgemein die Gerbung mit Mineralsalzen, einschließlich der Chromsalze, patentieren. Knapp's Verfahren der Chromgerbung, welches ca. 40 Jahre ohne Anwendung blieb, erscheint auch jetzt als das billigste¹⁾. Gegen 1875 scheint die Idee ins Leben gerufen zu sein, da Otto Dammer²⁾ bei der Beschreibung der Eigenschaften des Chromalauns u. a. schreibt: „Mit Kochsalz vermengt liefert es chromgares Leder“. Im geraden Gegensatz dazu lesen wir bei Rudolf Wagner (1886)³⁾: „Die sog. Chromgerbung hat sich nicht bewährt“. Man sieht, wie langsam die Idee der Chromgerbung sich entwickelte. Offenbar fiel manches auch der Vergessenheit anheim und mußte von neuem „entdeckt“ werden.

Das Gesagte ist noch insofern zu bewundern, als das Verhalten der Salze des Chroms und der Chromsäure, sowie des gew. Alauns

¹⁾ Jettmar, Handbuch der Chromgerbung 1913, 143.

²⁾ Meyer's Konversationslexikon 1875, Bd. IV.

³⁾ R. Wagner, loc. cit. 754.

und Formalins gegen Gelatine nicht nur genau studiert wurde, sondern auf diesem Verhalten basiert sogar die vor mehreren Dezennien erfundene Chromographie. Das Verhalten der Gelatine gegen die genannten Substanzen ist sowohl theoretisch, als in technischer Hinsicht erforscht, so daß manches aus diesem Gebiet, wie wir sehen werden, von wesentlichem Einfluß auf die Entwicklung der Theorie der Chromgerbung war. So begründete 1853 Talbot sein Pigment- oder Kohleverfahren der Photographie auf der Eigenschaft des K_2CrO_4 enthaltenden Glutins, in Gegenwart von Licht in warmem Wasser unlöslich zu werden.

Neutzutage halten es die Photographen für festgestellt, daß Gelatine, analog der Haut, gegerbt wird, da beide Substanzen, wie wir wissen, fast gleiche Zusammensetzung haben. So kommt es auch, daß Gelatine auf Zusatz von geringen Mengen von Chromalaun und Chromaten die Löslichkeit verliert; hierbei erwies es sich, daß die Wirkung von gewöhnlichem Alaun schwächer ist (s. o.). Henry Bennet, dem die Chemie der Chromgerbung viel zu verdanken hat, spricht in seiner Schrift „Die photochemischen Substanzen“¹⁾ von der Gerbung der „Gelatineschicht der Platten und Papiere im Fixagebad“.

Die Gebrüder Lumière und Alfons Seyewetz²⁾ erforschten die Einwirkung der Chromsalze auf Gelatine: indem sie Gelatineblättchen in 10proz. Lösungen von Chromsalzen, aus frisch gefälltem $Cr(OH)_3$ bereitet, brachten, stellten sie fest, daß diese Salze auf Gelatine ebenso gerbend wirken wie Chromalaun. Die genannten Forscher untersuchten die Wirkung folgender Chromsalze auf Gelatine: Sulfat, Sulfit, Nitrat, Chlorid, Fluorid, Azetat, Formiat, Zitrat und Laktat.

Es würde mich zu weit führen, hier das reichhaltige experimentelle Material über die Chromgerbung der Haut und der ihr so nahestehenden Gelatine auch nur kurz zu besprechen. Vorläufig komme ich immer mehr auf Bestätigungen ihrer vollen Analogie; der einzige Unterschied, den es mir festzustellen gelang³⁾, besteht darin, daß Hautpulver mit Alkali und Blei- oder Wismutsalzen einen geringen Niederschlag gibt, d. h. daß die tierische Haut, im Unterschied von der Gelatine, geringe Mengen von absplaltbarem Schwefel enthält,

¹⁾ Henry Bennet, Photochemische Substanzen, russische Uebersetzung (St. Petersburg 1915), 89—97.

²⁾ Photogr. Wochenbl. 38, 300, 1903 (Refer.).

³⁾ Rakusin, vorliegende Abhandlung.

also in Form von Cystin. Bei solch einer Analogie der Zusammensetzung erscheint auch das analoge Verhalten der Haut und Gelatine gegen die verschiedenen Gerbmethode und speziell die Chromgerbung begrifflich. Ungeachtet dessen herrschen bis jetzt keine einheitlichen Ansichten über den Chemismus der Chromgerbung. Ich glaube wohl annehmen zu dürfen, daß die Lehre von der Adsorption, sowie die beschriebene Untersuchung der Eigenschaften der Haut, als Protein-substanz, vor und nach der Adsorption, einiges Licht in die Frage über den Charakter der Chromgerbung hineinbringen kann, und daß sich auf diese Weise die schönen und mühevollen Arbeiten früherer Forscher werden ergänzen lassen. In erster Linie kommen hier die Untersuchungen von Stiasny und seinen Mitarbeitern in Betracht.

Die diesbezüglichen Versuche wurden mit Haut und Gelatine einerseits und violetten sowie grünen Chromsalzlösungen andererseits ausgeführt¹⁾, und gestalten sich die Versuchsergebnisse wie folgt:

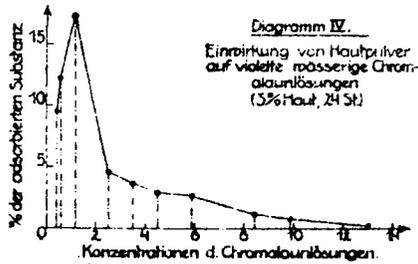
A. Einwirkung violetter Lösungen von Chromalaun auf Hautpulver.

(Aufgußmethode 24 St., 3 Proz. Hautpulver, bei gew. Temperatur.)

| Versuch-Nr. | c | c' | Proz. der adsorb. Substanz |
|-------------|-------|-------|----------------------------|
| 1. | 13,06 | 13,04 | 0,17 |
| 2. | 9,80 | 9,72 | 0,90 |
| 3. | 8,45 | 8,35 | 1,29 |
| 4. | 5,81 | 5,65 | 2,88 |
| 5. | 4,48 | 4,36 | 3,03 |
| 6. | 3,48 | 3,35 | 3,86 |
| 7. | 2,53 | 2,41 | 4,85 |
| 8. | 1,16 | 0,96 | 17,32 |
| 9. | 0,57 | 0,50 | 12,33 |
| 10. | 0,42 | 0,38 | 9,54 |

Anmerkungen: 1. Im Versuch Nr. 1 ist 13,06 die Konzentration der Sättigung bei 18° C. — 2. Alle Lösungen wurden kalt bereitet, wodurch natürlich die Möglichkeit der Bildung der grünen Modifikation ausgeschlossen war. — 3. Das bestehende Diagramm Nr. IV veranschaulicht die Daten dieser Tabelle. — 4. c und c' bedeuten die Anfangs- und Endkonzentration.

¹⁾ Rakusin, vorliegende Abhandlung.



Die vorgeführten Daten sind äußerst lehrreich. Das Gesamtbild der vorliegenden Erscheinung ist weit entfernt von der Adsorption kolloider Stoffe, selbst indifferenten Charakters, durch amorphe (kolloide) Substanzen. Im Spezialfall des kolloiden Tannins haben wir uns von der vollen Geltung der Ostwald-Freundlich'schen Regel überzeugt, und zwar mit deren notwendigen Konsequenzen, namentlich: der Null-Adsorption bei entsprechendem Konzentrationsmaximum und umgekehrt mit einer maximalen Adsorption von 100 Proz. der gelösten Substanz bei entsprechendem Konzentrationsminimum. Die Einwirkung des Chromalauns auf die tierische Haut repräsentiert dagegen einen chemischen Prozeß, in dem die Erscheinungen der Oberflächenspannung nur von untergeordneter Bedeutung sind, und zwar nur insofern, als an dieser Reaktion sich das eine oder andere Produkt der hydrolytischen Dissoziation des violetten Chromsalzes beteiligt. Das wäre wohl der Grund, warum in diesem Prozesse die stöchiometrischen Verhältnisse sich schwer verfolgen lassen, was seinerzeit Knapp¹⁾ veranlaßte, den chemischen Charakter des Prozesses zu bestreiten.

Des weiteren erscheint äußerst auffallend die plötzliche Erhöhung des Prozentsatzes der adsorbierten Substanz bei Konzentrationen unter 2 Proz., d. h. bei starken Verdünnungen. Diese Erscheinung scheint im Einklange mit den Beobachtungen Denham's²⁾ zu stehen, daß die hydrolytische Spaltung des Chromsulfats bei starken Verdünnungen anders verläuft als bei mittlerer Verdünnung. Denham stellte nämlich für die violetten und grünen Lösungen der Chromsaize fest, daß die Lösung bei jeder Konzentration freie Schwefelsäure enthält, daß

¹⁾ F. Knapp, Festschrift der Herzogl. Techn. Hochschule Carolo-Wilhelm. (Braunschweig 1897).

²⁾ Denham, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 361 (1908); zitiert nach Jettmar's Handbuch der Chromgerbung 1913, 108.

aber hierbei die Zusammensetzung des basischen Salzes variiert, welches letzteres im Prozesse eine dominierende Rolle spielt.

Das originelle im Verhalten der Chromsalze gegen tierische Haut besteht endlich in dem ganz unbedeutenden Prozentsatz der adsorbierten Substanz bei allen Konzentrationen der Lösung (bis zur Sättigung). Dieser Prozentsatz ist bei gleicher Konzentration viel geringer als bei gewöhnlichem Alaun. Eine analoge Erscheinung wird bekanntlich auch in der Praxis der Chromgerbung beobachtet: nach Eitner¹⁾ beträgt der Chromgehalt der Chromleder, in Form von Cr_2O_3 ausgedrückt, von 1,40 Proz. im Kalbskid und Satin bis 7,77 Proz. im österreichischen Sohlleder, während die Gewichtszunahme des Leders bei der Gerbung mit vegetabilischen Stoffen bis zu 50 Proz. geht und im Mittel zwischen 30 und 34 Proz. schwankt. Mit Rücksicht auf das Gesagte stellt Chromleder keine Gewichtsware dar: wie die Erfahrung lehrt, spielt hier nicht die Menge des aufgenommenen Chromsalzes, sondern der Charakter seiner Bindung mit der Hautsubstanz eine Rolle. Diese Intensität der Bindung ist bei den Chromsalzen bedeutend größer als bei den vegetabilischen Gerbstoffen, weshalb letztere, wie wir sahen, durch Wasser leicht ausgewaschen werden, während bei der Chromgerbung alles Chrom in gebundene Form übergeht und durch Wasser nur schwer ausgewaschen wird²⁾.

Wie bereits erwähnt, bekräftigen nur die obigen Daten die Beobachtungen früherer Forscher, die die hydrolytische Dissoziation der Chromsalze feststellten. Nach Stiasny (loc. cit.) diffundieren die Aluminiumsalze leicht ohne hydrolytische Spaltung, während diese Spaltung bei den Ferrisalzen ihr Maximum erreicht. Die Chromsalze nehmen in dieser Beziehung nach Stiasny (loc. cit.) eine mittlere Stellung ein, welche letztere für die Zwecke der Gerbung sehr günstig ist: hier geht der Prozeß nur um ein Stadium weiter als bei der Alaungerbung, indem die primäre Aufnahme des Chroms dank der Anwendung von basischen Lösungen erleichtert wird und durch Fixierung einer bestimmten Säuremenge die Aufnahme einer größeren Menge des basischen Salzes erzielt wird.

Es ist leicht zu beweisen, daß in den beschriebenen zehn Versuchen mit Chromalaun die Haut sich wie ein amphoterer Körper ver-

¹⁾ Eitner, „Der Gerber“ 1900, 267. (Zitiert nach Jettmar's Handbuch der Chromgerbung.)

²⁾ Jettmar, Handbuch der Chromgerbung 1913, 78.

hält. Auch in diesem Falle bediente ich mich zum Beweise des $\text{Al}(\text{OH})_3$ und erhielt dabei folgende Resultate:

Einwirkung der violetten Chromalaunlösung auf $\text{Al}(\text{OH})_3$.

| | |
|---|-----------|
| Konzentration der Lösung vor der Adsorption | 1,37 |
| " " " nach " | 0,93 |
| Farbe der Lösung | hellblau |
| " des Niederschlages | hellgrau. |

Man sieht also, daß die violette, hydrolytisch dissoziierte Lösung von Chromalaun mit dem amphoteren $\text{Al}(\text{OH})_3$ eben solch eine positive Adsorption gibt, wie mit der tierischen Haut.

Da in den beschriebenen Versuchen mit Hautpulver und Aluminiumhydroxyd bei der Ermittlung der Konzentration durch Verdampfung, wenn auch bis zum konstanten Gewicht, die Möglichkeit einer partiellen Entweichung des Kristallwassers aus dem Chromalaun nicht ausgeschlossen war, so wurden folgende Kontrollversuche angestellt

| | Vor der Adsorption | Nach der Adsorption Hautpulver | mittelst: $\text{Al}(\text{OH})_3$ |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Spez. Gewicht 18°C | 1,0756 | 1,0749 | 1,0747 |

Charakter der Adsorption: Irreversibel.

Somit überzeugen wir uns auch auf pyknometrischem Wege von dem positiven und irreversiblen Charakter der „Adsorption“ des Chromsulfats in der violetten Chromalaunlösung sowohl mittelst Hautpulvers, als mittelst Aluminiumhydroxids.

Im Anschluß hieran wurde auch die Einwirkung der grünen Chromalaunlösung auf Hautpulver (Aufgußmethode usw.) studiert, wobei folgende Daten erhalten wurden:

| | |
|---|------|
| Konzentration der Lösung vor der Adsorption | 3,29 |
| " " " nach " | 3,24 |

Charakter des Prozesses: Irreversibel.

Somit weist auch die grüne Chromalaunlösung gerbende Eigenschaften auf, was mit den Ergebnissen der Fabrikpraxis übereinstimmt. Wegen der wichtigen Bedeutung der grünen Chromsalze für die Praxis werden die Versuche mit ihnen fortgesetzt.

Es erübrigt nur zu bemerken, daß das mit Chromsalzen, hierunter auch Chromchlorid, behandelte Hautpulver dieselben Eiweißreaktionen aufweist wie das ursprüngliche Hautpulver. Hierin, wie gesagt, besteht der Unterschied sämtlicher Methoden der Mineral-

gerbung von den Gerbmethodeu mit organischen Stoffen, bei denen stets ein abiuretes Produkt (Leder) resultiert.

Ueber Gerbversuche mit Chromiformiat war bereits oben die Rede. Eine ganze Reihe von anderen Salzen des Chroms sowohl mit anorganischen als mit organischen Säuren wurde von den Gebrüdern Lumière und Seyewetz (s. o.) auf ihre Gerbfähigkeit an der Gelatine geprüft. Andererseits wurde festgestellt, daß allen Salzen des Chroms mit organischen Säuren basischer Charakter verliehen werden kann, was für die Gerbtechnik von Wichtigkeit ist. Die Wirkung der Chromsäure und der Chromate in Gegenwart einer starken Säure, die Chromsäure in Freiheit setzt, auf Gelatine (und andere organische Verbindungen) wird durch Licht und Erwärmung begünstigt. Auf der begünstigenden Wirkung des Lichts beruht auch die Chromographie. Bei der Wirkung von Chromsäure auf Gelatine findet die Bildung von Ameisensäure statt, welche letztere mit Chromoxyd das gerbend wirkende Chromiformiat bildet.

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf die Haut könnte somit eine Verbindung auf Kosten der letzteren eintreten, wenn die Reduktion der Chromsäure ihrer Wirkung auf die Hautsubstanz überlassen würde. Nach relativ langer Einwirkungsdauer würde man hartes, sprödes Leder erhalten. Behufs Erzielung echten chromgaren Leders in kürzester Frist wird diese willkürliche Reduktion künstlich auf der Faser durchgeführt, worin eben das Zweibadverfahren der Chromgerbung besteht.

Im Chromatbad nimmt die Blöße aus der angesäuerten Bichromatlösung recht leicht Chromsäure auf und nimmt hierbei gelbe Farbe an. Eine Gerbung tritt aber noch nicht ein, und die Chromsäure kann nach dem Herausnehmen der Blöße aus dem Bad ausgewaschen werden. Trocknet man aber solch eine chromierte Blöße an der Luft und setzt sie 2—3 Wochen der Wirkung des Lichtes aus, so nimmt die Haut die Färbung des gewöhnlichen Chromleders an, und die Chromverbindung kann nicht mehr ausgewaschen werden. Das Wesen des Prozesses besteht im folgenden: die Chromsäure wurde zu Chromoxyd reduziert, während die Hautsubstanz eine partielle Zersetzung unter Bildung von Ameisensäure erlitt, welche letztere mit Chromoxyd das gerbende Chromiformiat bildet.

Die Anwesenheit der Ameisensäure läßt sich entweder durch Abdestillieren, oder nach dem Geruch des aufgesammelten Destillats oder endlich mittelst AgNO_3 usw. beweisen.

Daß die Ameisensäure tatsächlich aus der Hautsubstanz entstand, ist wohl daraus zu ersehen, daß Chromate enthaltendes Chromleder beim Lagern mürbe wird und reißt, wie das beispielsweise mit dem Leder von Heinzerling¹⁾, das bloß mit Alaun und Bichromat gegerbt wurde, der Fall war.

6. Ueber die Rolle des Chlornatriums bei der Alaun- und Chromgerbung.

Wie wir uns schon mehrmals überzeugten, sind nur Kolloide der Adsorption im eigentlichen Sinne des Wortes fähig. Die Kristalloide und speziell Salze werden weder von Gelatine, noch von der Haut adsorbiert, und eine Verbindung mit Salzen tritt nur dann ein, wenn dieselben hydrolytisch mehr oder weniger dissoziiert sind. Bei nicht hydrolysierten Salzen, wie Na Cl, wird im Gegenteil nicht das Salz, sondern dessen Lösungsmittel, Wasser, adsorbiert, d. h. es tritt eine negative Adsorption ein, wie solche von Herzog und Adler an Gelatine, Hautpulver, Schweinsblase usw. beobachtet wurde, und von mir auch am Fischleim und Agar-Agar.

Von diesem Standpunkte aus soll das bei der Alaun- resp. Chromgerbung zur Verwendung kommende Kochsalz von der Haut nicht adsorbiert werden, da die anderen Aufnahmemöglichkeiten mit genügender Begründung widerlegt wurden.

Nach den Angaben von Grasser²⁾, der verschiedene Chromledersorten untersuchte (Einbad-, Zweibad- und Kombinationsverfahren), wies nur das nach dem Einbadverfahren gegerbte Leder einen Gehalt an Na Cl auf, namentlich: 4,65 Proz.

Zur Prüfung meiner obigen theoretischen Annahme auf ihre Richtigkeit wurden zwei Adsorptionsversuche mit Lösungen von gewöhnlichem und Chromalaun (violett) in Gegenwart von Na Cl angestellt, wobei in beiden Fällen das Verhältnis der Alaunmenge zu der des Na Cl = 3:1 war, d. h. es waren die Mengenverhältnisse der Fabrikpraxis genommen. In beiden Fällen wies das angewandte Hautpulver keine Spur von Na Cl auf. Somit kann man als festgestellt betrachten, daß Chlornatrium weder bei der Alaun-, noch bei der Chromgerbung eine aktive Rolle spielt. Was die Chromgerbung anbetrifft, so

¹⁾ Heinzerling, „Der Gerber“ 1900 (615). 101.

²⁾ G. Grasser, Untersuchung des Chromleders und der Chromgerberthien, russ. Uebersetzung (Moskau 1918), 2!

steht dieser Schluß im besten Einklange sowohl mit den theoretischen als mit praktischen Angaben früherer Forscher, die den Zusatz von Kochsalz bei der Chromgerbung auf jeden Fall für unnütz halten.

Von der Alaungerbung wird angenommen, daß dieselbe ohne Zusatz von Kochsalz überhaupt unausführbar sei. Deshalb halte ich es für zweckmäßig, diese interessante Frage vom praktischen und theoretischen Standpunkte aus an der Hand der Arbeiten früherer Forscher zu beleuchten.

Das Kochsalz bildet einen wesentlichen Bestandteil der in der Weißgerberei allgemein angewandten Gerbebrühe: Auf je 25 Kilo Blößgewicht wird eine Brühe aus 3 Kilo Alaun, 3 Kilo Kochsalz und 20 Kilo Wasser bereitet¹⁾. Das wären die Mengenverhältnisse bei der ungarischen Weißgerberei, während sie bei der gemeinen Weißgerberei von den genannten Zahlen etwas abweichen: auf je einen Decher bereitet man eine Alaunbrühe aus 0,75 Kilo Alaun, 0,30 Kilo Kochsalz und 22,5 Liter Wasser. Wir sehen somit, daß die Alaunbrühen, im allgemeinen aus einer fast gesättigten Alaunlösung bestehen, die Kochsalz bis zur Hälfte der Sättigungsgrenze des Alauns enthält. Wir haben uns wohl ferner überzeugt, daß von einer Adsorption des NaCl aus diesem Lösungsgemisch keine Rede sein kann. Analytische Daten über den Gehalt des weißgaren Leders an NaCl habe ich leider nicht finden können. Vielleicht ist die Rolle des Kochsalzes in der Alaungerberei ebenso unbestimmten Charakters wie bei der Chromgerbung, für die manche Fachleute, wie wir sahen, den Zusatz von Kochsalz zur Gerbebrühe überhaupt für zwecklos halten.

Bei der Chromgerbung setzt man manchmal Kochsalz zu, um ein dünneres und „flacheres“ Leder zu erhalten. Andererseits bilden sich immer NaCl und KCl in dem mit Salzsäure angesäuerten Chrombad. Somit hat man gewissen Grund, einen weiteren Zusatz von Kochsalzportionen für zwecklos zu halten. Procter²⁾ ist dagegen der Ansicht, daß das NaCl die Aufnahme der Chromsäure aus dem unzersetzten Bichromat durch die Haut begünstigt, was praktisch sehr wichtig ist. Es scheint hier ein komplizierter Prozeß vorzuliegen, besonders wenn am Gerbeprozess Alaun oder $Al_2(SO_4)_3$ teilnehmen, wie im früheren Gerbeprozess von Heinzerling (s. o.); die mit dem Aluminium verbundene Schwefelsäure setzt einen Teil der Chromsäure in Freiheit, und zwar unter Bildung des basischen Salzes, wodurch die Kontrolle des Arbeitsganges noch mehr erschwert wird.

¹⁾ R. Wagner, loc. cit. 751—752.

²⁾ Zitiert nach Jettmar's Handbuch der Chromgerbung 1913, 78, 114.

Bekanntlich bewirkt die negative Adsorption, d. h. die Aufnahme des Wassers aus der Kochsalzlösung durch die Haut, eine Schwellung derselben. Das gleiche findet auch bei der Einwirkung von Säuren statt. Im Gegensatz dazu ruft ein Gemisch aus Kochsalz und Säuren keine Schwellung der Haut hervor, sondern entwässert dieselbe und zieht sie zusammen. Procter¹⁾ erklärt diese Erscheinung durch das Bestreben zu einem Gleichgewicht zwischen den Cl-Ionen des außerhalb gebliebenen Teiles der HCl und den Ionen des von der Haut adsorbierten, bedeutend weniger dissoziierten Teiles der Säure.

Analog wirken auch Sulfate in Gegenwart von Schwefelsäure und höchst wahrscheinlich eine jede Säure in Gegenwart von bedeutenden Mengen Chlornatrium. Das wäre auch schon deshalb zu erwarten, daß unter diesen Bedingungen die von der Haut aufgenommenen Säure viel HCl enthalten muß.

Stiasny hat in Gemeinschaft mit Schnabel und Bachorz²⁾ experimentell bewiesen, daß die Gegenwart von Salzen, wie Kochsalz oder Glaubersalz oder auch von Kolloiden wie Albumin, Gelatine und Hautpeptone, ferner auch Glyzerin, die Menge des von der Haut aufgenommenen Chroms und Säurerestes beeinflussen. Diese Beobachtungen sind um so mehr von Interesse, als die Kolloide auch bei der Gerbung mit Eisensalzen einen deutlichen Einfluß ausüben.

Es gibt übrigens experimentelle Daten, die mit denen von Procter, Stiasny u. a. auseinandergehen. Vor allem ist es Eitner³⁾, der mit vollem Recht annimmt, daß Natrium- und Kaliumsulfat sich gegenüber dem Gerbprozeß indifferent verhalten. Ferner sah sich auch Procter⁴⁾ genötigt, seine ursprünglichen Ansichten über den begünstigenden Einfluß des NaCl auf die Aufnahme der Chromsäure durch die Haut als unbegründet aufzugeben. Ungeachtet dessen fehlt es in der Chromgerberei bis jetzt nicht an „Rezepten“ für Chromextrakte mit Zusatz von Kochsalz, wobei die Autoren dieser Rezepte sich auf eine nicht genügend begründete Analogie zwischen der Alaun- und Chromgerbung beziehen. Für die Chromgerbung erscheint die Gegenwart von Kochsalz nicht nur ohne Belang, sondern, wie es Eitner⁵⁾ fand, ist die von der Haut aufgenommene Chrommenge in Gegenwart von NaCl sogar geringer und die aufgenommene

1) Jettmar's Handbuch der Chromgerbung 1913, 6.

2) Ebenda, 140.

3) Ebenda, 14.

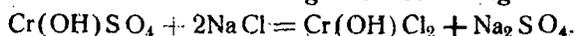
4) Ebenda, 113.

5) Ebenda, 115.

Säuremenge entsprechend größer. Das Gesagte wurde von Eitner experimentell bewiesen, wobei es sich herausstellte, daß in basischen Lösungen der Einfluß des Chlornatriums stärker ist, als in neutralen, und in sauren Lösungen das Umgekehrte Platz hat, wie das aus folgenden Versuchsdaten zu ersehen ist:

| Versuch-Nr. | Zusammensetzung der Gerbebrühen | Das Leder enthält in Proz. | |
|-------------|---------------------------------|----------------------------|-----------|
| | | Säure | Chromoxyd |
| 1. | Basisches Chromsalz . . | 4,94 | 7,46 |
| 2. | desgl. + 10 Proz. NaCl . | 3,27 | 3,46 |
| 3. | Neutrales Chromalaun . . | 2,95 | 2,68 |
| 4. | desgl. + 10 Proz. NaCl . | 3,24 | 2,50 |
| 5. | Saures Chromsalz | 10,25 | 2,20 |
| 6. | desgl. + 10 Proz. NaCl . | 4,62 | 2,91 |

Somit gerben die basischen Chromsalze in Gegenwart von Chlornatrium mehr sauer und umgekehrt. Diese Erscheinung erklärt Eitner durch eine doppelte Umsetzung zwischen dem basischen Chromsalz und NaCl etwa nach folgender Gleichung:



Das basische Salz des Chromichlorids besitzt aber, wie wir bereits wissen, mehr saure Eigenschaften, als das basische Chromisulfat.

Deshalb bleibt Kochsalz in normalbasischen Chrombrühen („Chromextrakten“) ohne Wirkung, während in zu stark basischen Brühen die Fällung der überbasischen Chromverbindungen in unlöslicher Form verzögert wird.

In sauren Brühen nehmen die Häute relativ weniger Säure auf. Dieses findet seine Erklärung in der bekannten Eigenschaft des NaCl, die Aufnahme der Säure durch die Haut zu erschweren, wodurch die schwellende Wirkung der Säuren auf die Haut verringert wird (s. o.).

Endlich lehrte die Erfahrung, daß der Zusatz von Kochsalz zu den Chrombrühen mehr als zwecklos erscheint, obgleich das mit Zusatz von Kochsalz gegerbte Chromleder scheinbar „voller“ ausfällt; alsdann aber werden die Sulfate des Natriums und Kaliums durch Wasser ausgewaschen, und dann erhält man noch „flacheres“ Leder als ohne Zusatz von Kochsalz.

Das wäre wohl die Zusammenfassung aller bis 1913 bekannten, bisweilen einander widersprechenden Ansichten über die Rolle des NaCl in den Prozessen der Alaun- und Chromgerbung. Im Anschluß

an diese Zusammenfassung und mit Rücksicht auf die obigen Adsorptionsstudien läßt es sich wohl annehmen, daß die Fortsetzung dieser Studien in entsprechender Richtung die richtige Beantwortung dieser wichtigen Frage zur Folge haben wird.

VI. Ueber die Rolle des Wassers bei verschiedenen Gerbverfahren.

Bei der Besprechung der Färbeprozesse der tierischen Haut, die, wie wir sahen, analog den Gerbeprozessen mittelst organischer Stoffe verlaufen, haben wir wohl gesehen, daß der Charakter des Färbeprozesses von der Natur des Lösungsmittels wesentlich beeinflusst werden kann. Von der Tanningerbung berichtet Powarnin (loc. cit.), daß Tannin in alkoholischer Lösung nicht gerbt. Er versuchte diese Erscheinung durch die Anwesenheit der Ketoform des Tannins zu erklären, die im Gegensatz zu der Enolform die allein gerbenden Eigenschaften besitzen soll. Nun hat uns aber der Versuch gelehrt, daß das Azeton, das Prototyp der Ketone, nicht gerbt, obgleich Chinon im Gegenteil zu den besten Gerbmitteln gezählt wird. Es ist deshalb anzunehmen, daß das Tannin in wässriger Lösung hydrolysiert ist. Wenigstens sprechen dafür die Versuche mit Chromsalzen, von denen unten die Rede sein wird.

Gerbversuche mit anderen organischen Stoffen außer Tannin habe ich lediglich in wässriger Lösung vorgenommen. Was nun die Gerbung mit Chromsalzen in wässriger und alkoholischer Lösung anbetrifft, so findet man hierüber in der Literatur bereits einige Daten. Vor allem steht es fest, daß die wässrigen Lösungen der Chromsalze hydrolytisch dissoziiert sind, da sie stark sauer reagieren, während die alkoholischen Lösungen neutral reagieren¹⁾. Das wäre wohl der Grund, warum Fahrion²⁾ die Einwirkung des Wassers bei der Chromgerbung für notwendig hält. Des weiteren hat Stiasny³⁾ nachgewiesen, daß Chromchlorid in alkoholischer Lösung nicht gerbt,

¹⁾ Jettmar, Handbuch der Chromgerbung 1915, 115.

²⁾ Ebenda.

³⁾ Ebenda, 25.

wohl aber dessen wässrige Lösung, die unter Ausscheidung freier Säure hydrolysiert ist usw. (s. o.). Als nichtgerbend erwies sich aber die wässrige Lösung von Hexaharnstoff-Chromchlorid, da eine Wirkung des Wassers auf die gerbende Substanz erforderlich ist, was in dieser Lösung nicht der Fall ist, weil sie nicht hydrolysiert ist und deshalb neutral reagiert

VII. Ueber die Rolle der Säuren bei den verschiedenen Gerbverfahren.

Es ist durchaus beachtenswert, daß alle Gerbverfahren, die praktische Bedeutung erreicht haben, in saurer Lösung ausgeführt werden, wobei die Rolle, die die Säure in diesen Prozessen spielt, vorläufig unerklärt bleibt. Es muß ausdrücklich betont werden, daß das Verhalten sowohl der organischen, als der anorganischen Säuren gegenüber Haut und Gelatine recht gut erlernt ist, wovon zum Teil bereits oben die Rede war, zum Teil aus der allgemeinen Chemie der Proteine bekannt ist: Syntoninbildung, Bindung von NH_2 -Gruppen usw. Einige Säuren, wie z. B. Trichloressigsäure (s. o.), wirken als Eiweißkoagulatoren überhaupt schädlich auf die tierische Haut. Aus diesem Grunde wird bekanntlich jeder Säureüberschuß aus der zu gerbenden Haut sorgfältig ausgewaschen.

Nur die Formalingerbung wird in der Praxis in alkalischer Lösung ausgeführt¹⁾. Wie wir bereits gesehen haben, verhält sich Formaldehyd gegenüber Aminosäuren und somit auch gegenüber den Proteinen und der tierischen Haut, wie gegenüber inneren Anhydriden; es wird nämlich die Carboxylgruppe in Freiheit gesetzt, weshalb die genannten Körper in Gegenwart von Formaldehyd an Stelle der ursprünglichen neutralen Reaktion auf Phenolphthalein eine saure Reaktion aufweisen. Es ist somit anzunehmen, daß die Anwesenheit des Alkalis eben den Zweck hat, die durch das Formaldehyd hervorgerufene saure Reaktion zu neutralisieren.

¹⁾ Orloff, loc. cit. 125.

VIII. Desinfektion und Konservierung der tierischen Häute.

(Beiträge zur Kenntnis der physiologischen
Eigenschaften der Gerbstoffe.)

Wir haben bereits gesehen, daß man in der Chromophotographie von der „Gerbung der Gelatineplättchen“ usw. spricht, da die Wirkung der Chromsalze auf Gelatine in Gegenwart des Lichtes in Wirklichkeit nur einen Spezialfall der Gerbungsprozesse repräsentiert. Das eben Gesagte gilt auch, wie sich leicht zu überzeugen ist, von der Desinfektion und Konservierung der Häute.

Die antiseptischen Eigenschaften des Formaldehyds sind wegen ihrer intensiven Wirkung auf die tierische Haut nur mit großer Vorsicht auszunutzen: so bringt man die Häute zum Schutze derselben gegen Fäulnis nur auf ganz kurze Zeit, etwa 15 bis 20 Minuten, in eine 0,2prozentige Lösung von Formalin¹⁾. Es ist also klar, daß die Konservierung der Häute in einer Formalinlösung vorgenommen wird, deren Konzentration der der Gerbebrühe gleichkommt und daß der Unterschied der Prozesse nur in der Wirkungsdauer, nicht aber in dessen Charakter besteht.

Von noch größerer Bedeutung ist die Verwendung des Formalins für die Zwecke der Desinfektion und speziell in der Lederindustrie, falls es sich um die Verarbeitung von auf pathogene Bazillen verdächtigen Häuten handelt. In solchen Fällen bedient man sich einer 2,5prozentigen Lösung. In solchen Lösungen werden selbst die Keime des „bacillus anthracis“ getötet, da unter dem Einfluß des Formaldehyds das Zellgewebe derselben erhärtet, d. h. es wird gerbt²⁾.

Die Heilwirkung des Tannins und speziell seine adstringierenden Eigenschaften beruhen, wie wir sahen, auf seinem eigentümlichen Verhalten gegen Proteine, sowie speziell gegen Gelatine und Haut. Hierauf beruht auch die Anwendung des Tannins als eines Universalgegengifts: die gegenwärtige Toxikologie hält Tannin für ein Gegen-

¹⁾ Orloff, loc. cit. 125.

²⁾ Ebenda.

gift bei Vergiftungen sowohl mit Salzen der schweren Metalle als mit vegetabilischen Giften¹⁾. Zieht man aber die gerbenden und adstringierenden Eigenschaften des Tannins in Betracht, so liegt die Annahme nahe, daß das Tannin auch gegen animalische Gifte als Antidot wirken kann; es sollte nicht schwer fallen, letzteres einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Von Interesse erscheint auch die Prüfung des Tannins als Gegen- gift gegen Formaldehyd, da beide Körper nach dem Befund von Aveng²⁾ miteinander eine Verbindung geben, deren stöchiometrische Verhältnisse noch nicht aufgeklärt wurden, und zwar aus begreiflichen Gründen (s. o.).

Auf das Formalin als konservierendes Mittel zurückkommend, muß bemerkt werden, daß seine Anwendung in der Lederindustrie wohl am Platze ist und das erstrebte Ziel gut erreicht. Was aber die von Tunicliffe und Rosenheim³⁾ gemachten Versuche der Anwendung von „formalinisierter Milch“ (1:5000) zur Nahrung von Kindern anbetrifft, so müssen dieselben als ungeeignet betrachtet werden, denn obgleich die Versuche keine schlimmen Folgen hatten, lassen sie die Unschädlichkeit des Formaldehyds nicht beweisen. Es würde im Gegenteil vielleicht auch anzunehmen sein, daß in den Verdauungsorganen eine Regenerierung des an die Eiweißstoffe der Milch gebundenen Formaldehyds stattfinden kann. Es sei übrigens bemerkt, daß die Schädlichkeit des Formaldehyds für den menschlichen Organismus, namentlich bei dessen Verwendung zur Konservierung von Nahrungsmitteln, seinerzeit der berühmte Physiologe Ludwig⁴⁾ vorausgesehen hat.

Nach den Angaben von Krawkow⁵⁾ tötet Formalin den „bacillus anthracis“ bereits bei einer Konzentration von 1:500000, während bei einer Konzentration von 1:5000 dessen Keime getötet werden. Somit sind die oben für die Zwecke der Konservierung und Desinfektion angegebenen Grenzen mit ausreichendem Vorrat gewählt.

¹⁾ D. Kossorotow, Lehrbuch der Toxikologie (St. Petersburg 1911), 65 (russisch).

²⁾ Aveng, Chem. Centralbl. 1898, I, 641.

³⁾ D. Kossorotow, loc. cit. 80.

⁴⁾ Ludwig, Zeitschr. f. Nahrungsm. u. Hyg. 8, 194; zitiert nach Orloff, loc. cit. 137.

⁵⁾ Krawkow, Grundl. d. Pharmakologie (St. Petersburg 1918), russisch.

Die Wahl eines Gegengiftes gegen Formaldehyd beruht ebenfalls auf seinem Verhalten gegenüber den Proteinen als Derivaten des Ammoniaks (s. o.). In diesen Fällen werden nämlich empfohlen: verdünnte Ammoniaklösungen, besonders Ammoniumazetat, auch Milch und Eiweißwasser, durch deren Trinken das Vomieren unterhalten wird ¹⁾. Es ist also klar, daß hier die Proteine der Milch und speziell das Kasein ihre Wirkung auf das Formaldehyd in der bereits geschilderten Weise ausüben. So wird es auch begreiflich, daß auch Gelatine (Gelee) bei Formalinvergiftungen gute Dienste leisten kann. In allen diesen Fällen gibt Formaldehyd mit den betreffenden Proteinen Verbindungen, die offenbar „Protaldehydammoniate“ (s. o.) repräsentieren

Es erübrigen nur noch einige Worte über die Metallsalze als Konservierungsmittel, wobei auch die physiologische Wirkung dieser Salze berührt werden muß, und zwar um so mehr, als ich gerade in dieser Richtung zurzeit systematisch arbeite und bereits zu einigen beachtenswerten Resultaten kam. Es versteht sich von selbst, daß alle gerbend wirkenden Metallsalze auf den Organismus schädlich wirken müssen, und man kann mit gewisser Begründung, wie wir bald sehen werden, vom Chemismus dieser Wirkung absehen, wenn man nur die Ergebnisse unserer Adsorptionsstudien in Betracht zieht. Denn es ist ohne weiteres klar, daß Metallsalze, die mit Haut resp. Gelatine eine positive, irreversible „Adsorption“ geben, unbedingt giftig sind. Es sollen nun einige besonders charakteristische Beispiele angeführt werden, und zwar: „Adsorption“ von Quecksilberchlorid mittelst Gelatine. Wie aus beistehenden Daten zu ersehen ist, liegt im gegebenen Falle wirklich eine positive „Adsorption“ vor, während beispielsweise bei NaCl , CaCl_2 und selbst ZnCl_2 eine negative Adsorption stattfindet.

Konzentration der HgCl_2 -Lösung vor der Adsorption 2,07

„ „ „ „ nach „ „ 1,29

Farbe der Verbindung des HgCl_2 mit Gelatine: Weiß,

Charakter des Prozesses: Irreversibel.

Der Versuch wurde wie üblich mit 3proz. Gelatine in Blättchen, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur (24 Stunden), vorgenommen. Es ist also klar, daß dem Prozeß im Organismus Bedingungen einer

¹⁾ Kossorotow, loc. cit. 154 u. ff.

viel intensiveren Wirkung geboten werden. Der Kontrollversuch mit einer Gelatinelösung ergab ebenfalls ein weißes Präzipitat.

Zwei fernere Kontrollversuche mit Merkuronitrat (mit Gelatine in Blättchen und Lösung) ergaben einen schwarzen Niederschlag. Wir haben somit in den beschriebenen Versuchen nicht Adsorptionen vor uns, sondern Fällungsreaktionen, die die Bildung von Merkuro- und Merkuriammonium-Verbindungen zur Folge haben: es entstehen hier mit anderen Worten Verbindungen, die wir als Merkuro- und Merkuriprotammonium-Verbindungen bezeichnen können und nicht die entsprechenden Albuminate des Quecksilbers, wie man früher annahm. Ist das aber der Fall, so muß in den beschriebenen Fällen die Bildung der entsprechenden freien Säuren stattfinden, wie das bei der Einwirkung von Merkuro- und Merkurisalzen auf NH_3 der Fall ist. So wird es uns klar, warum unter den furchtbaren Kennzeichen des Bildes der Quecksilbervergiftung auch lokale Branderscheinungen figurieren, weshalb beispielsweise dem Sublimat der Name „sublimatum corrosivum“ beigelegt wurde. Eben auf diese Säurebildung wäre vielleicht auch ein anderes, namentlich von Königer¹⁾ beobachtetes Kennzeichen der Quecksilbervergiftung, die Abnahme der Basizität des Blutes, zurückzuführen.

So gestaltet sich in großen Zügen der Chemismus der Desinfektion und Vergiftung mit Sublimat und anderen Salzen des Quecksilbers. Hiernach kann man sich natürlich auch bei der Wahl eines entsprechenden Gegengiftes orientieren, und so haben wir es wiederum mit Eiweißwasser, welches in Fülle getrunken werden soll (Eingießung), zu tun. Es ist einleuchtend, daß auch Gelatine (Gelee) hier als Gegengift am Platze sein kann. Was nun die Zweckmäßigkeit der in diesen Fällen in Vorschlag gebrachten Holzkohle²⁾ anbetrifft, so wäre mit Rücksicht auf die bekannten Sätze der Adsorptionslehre speziell diese Erscheinungsklasse einer eingehenden experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Aus all dem Gesagten läßt sich wohl folgender lehrreiche Schluß ziehen: Tannin und andere organische Stoffe, sowie die Salze der

¹⁾ Zitiert nach Kossorotow, loc. cit.

²⁾ Kossorotow, loc. cit. 159.

schweren Metalle wirken auf die Proteine und speziell die tierische Haut gerbend, weshalb sie auch die entsprechenden physiologischen Eigenschaften aufweisen, während Formalin und die Salze der schweren Metalle giftig resp. desinfizierend wirken. Deshalb dienen auch, wie wir sahen, die Eiweißstoffe als Gegengifte bei Vergiftungen mit Formalin, Sublimat usw.
