

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Leder

Leder.

Von

Dr. Johannes Paessler,

Vorstand der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg in Sachsen.

In diesem Abschnitte sollen die Hilfsstoffe der Gerberei, soweit sie noch nicht an anderer Stelle besprochen worden sind, behandelt und die Methoden zu ihrer Bewerthung zusammengestellt werden; weiter finden jene Verfahren Erwähnung, welche die Ausübung einer gewissen Kontrolle beim Gerbereibetriebe ermöglichen; endlich soll der Gang der Untersuchung beim fertigen Produkte, dem Leder, angeführt werden¹⁾.

Hilfsstoffe der Gerberei.

Das Wasser²⁾. Für die Zwecke der Lohgerberei (Rothgerberei) soll dieses möglichst frei von kohlen-sauren Erdalkalien sein, da diese beim Auslaugen der Gerbmaterialien einen nicht unwesentlichen Verlust an Gerbstoff bedingen. In gerberischen Kreisen wird auch den einzelnen im Wasser gelösten Mineralstoffen eine grosse Bedeutung hinsichtlich der Einwirkung auf das Lederrendement, auf die Qualität des fertigen Leders u. s. w. zugeschrieben. Man überschätzt wohl in dieser Beziehung die Bedeutung der gelösten Mineralstoffe, wenigstens ist der Einfluss derselben bei den Vorarbeiten in der Gerberei und beim eigentlichen Gerbeprocess noch nicht genügend erwiesen. Vermuthlich ist die Temperatur des Wassers hierbei ein wichtigerer Faktor als die Menge der gelösten mineralischen Stoffe. Im Allgemeinen kann man sagen, dass ein Wasser mit wenig gelösten Mineralstoffen für gerberische Zwecke vortheilhafter ist, als ein an Mineralstoffen reiches Wasser:

¹⁾ Procter, Leather Industrie's Laboratory Book, 1898, London, E. u. F. N. Spon. Deutsche Uebersetzung von Dr. Paessler im Verlage von Jul. Springer befindet sich im Druck.

²⁾ F. Simand, Das Wasser in der Gerberei. „Gerber“, 1889, Bd. 15, S. 205. Vergl. auch Bd. I, S. 704. Dingl. polytechn. Journal, 1896, Bd. 299.

ferner ist für die Zwecke der Unterleddergerberei einem Wasser von gleichmässiger, niederer Temperatur, für die Zwecke der Oberleddergerberei einem Wasser von nicht zu niedriger Temperatur der Vorzug zu geben. Zweifellos ist auch der Gehalt eines Wassers an lebenden organisierten Stoffen, wie Bakterien und Hefearten, und an unorganisierten Fermenten, den sogen. „Enzymen“, von hervorragendem Einfluss auf die Qualität des Leders; doch liegen hierüber noch keine näheren Untersuchungen vor.

Wässer von hoher vorübergehender Härte (Bd. I, S. 711) können bei Verarbeitung von Häuten und Fellen, bei denen die Haarlockerung durch Aeschern oder Anschwöden erreicht worden ist, insofern schädlich wirken, als beim Wässern nach dem Haaren aus der kalkhaltigen Brühe auf dem Narben sich kohlensaurer Kalk niederschlägt, der bei den späteren Reinmachearbeiten nur schwer wieder zu entfernen ist. Diese Kalkflecke sind besonders störend bei den feineren Ledersorten, die gefärbt werden, namentlich bei Glacéleder; diese Flecke, welche man als Kalkschatten oder Schattenflecke bezeichnet, sind an den fertigen ungefärbten Fellen als matte Stellen, an den gefärbten Ledern gewöhnlich als lichtere Flecke sichtbar, da dort die Farbe weniger greift.

Wasser mit einem hohen Gehalte an organischen Stoffen ist in der Gerberei möglichst nicht zu verwenden, da ein derartiges Wasser meist auch reich an Fäulnisfermenten ist. Steht kein anderes Wasser zur Verfügung, so ist bei der Verwendung desselben grosse Vorsicht, namentlich bei der sogen. „Wasserarbeit“ (Wässern und Weichen), erforderlich; es liegt hier die Gefahr vor, dass die Einwirkung der im Wasser enthaltenen Fäulnisserreger sich auf die eigentliche Lederhaut, besonders auf den Narben, erstreckt und diese angreift. Auch am fertigen Leder sind diese Schäden noch sichtbar, welche im Reissen oder Brechen des Narbens, im Stippig-, Piquirtsein (kleinere oder grössere Punkte und Stellen, die sich auf der Narbenseite scharf markieren) etc. sich kennzeichnen. Wegen seines im Allgemeinen geringeren Gehaltes an organischen Stoffen eignet sich für Gerbereizwecke Brunnen- und Wasserleitungswasser besser als Flusswasser.

Atzkalk. Der als Haarlockerungsmittel zur Verwendung gelangende Kalk soll ein fetter, also magnesiaarmer sein. Bestimmung des Gehaltes an Ca O siehe Bd. I, S. 614.

Schwefelnatrium. Das in den Handel gebrachte Salz ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) ist von weingelber bis dunkelbrauner Farbe; die verschiedenen Handelssorten sind sehr wenig verunreinigt; als Verunreinigungen kommen inbetracht Natriumsulfat, Natriumthiosulfat und Kohletheilchen. Den Gehalt an Na_2S ermittelt man durch Titrieren der Schwefelnatriumlösung

(einmal direkt und das andere Mal nach Ausfällung des Na_2S mit Zinksulfatlösung) mit Jodlösung von bekanntem Gehalte (die Differenz der verbrauchten Jodlösungen wird auf Na_2S nach der Gleichung $\text{Na}_2\text{S} + \text{J}_2 = 2 \text{NaJ} + \text{S}$ verrechnet¹⁾) oder durch Titriren mit einer ammoniakalischen $\frac{1}{10}$ -Normal-Zinksulfatlösung unter Zuhülfenahme von Kobaltpapier (Tüpfelmethode) oder nach Simand durch Titriren einer mit Phenolphthalein versetzten Lösung mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Reaktion. Man erhält in letzterem Falle genau die Hälfte des an Schwefel als Na_2S gebundenen Natriums ($\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHS} + \text{NaOH}$). Vergl. auch Bd. I, S. 377.

Schwefelarsenverbindungen. Gelber Arsenik (Auripigment), rother Arsenik (Realgar, vom Gerber kurz „Gift“ genannt). Die in der Gerberei als Zusatz zum Aescher oder zum Schwödebrei zur Verwendung gelangenden Schwefelarsenverbindungen stellen meist ein Gemenge von rothem und gelbem Arsenik dar. Von Schroeder und Schmitz-Dumont²⁾ haben nachgewiesen, dass die Wirkung dieser Verbindungen in der Hauptsache auf eine Umsetzung derselben mit dem Kalke zu $\text{Ca}(\text{SH})_2$ zurückzuführen ist, dass also der Schwefel der wirksame Bestandtheil ist. Zur Werthbestimmung der Schwefelarsenverbindungen hat demnach eine Ermittlung des Schwefelgehaltes zu erfolgen, welche nach bekannten Methoden (Oxydation mit rother rauchender Salpetersäure und Fällung als BaSO_4) ausgeführt wird (vergl. Bd. I, S. 244).

Zur Prüfung auf gelöste Eiweisskörper im Weichwasser oder Aescher kann man das von Jolles³⁾ angegebene Verfahren sehr gut benutzen: Weich- oder Aescherbrühe wird filtrirt, mit klarer Chlorkalklösung versetzt und angesäuert, wobei die Eiweisskörper als flockiger Niederschlag ausfallen. Eitner⁴⁾ empfiehlt an Stelle des Chlorkalkes das Natriumhypochlorit.

Gerbmaterialien und Gerbeextrakte.

Ueber Gerbstoffbestimmung⁵⁾ siehe S. 560 ff.

Zur Unterscheidung der Extrakte können gewisse Merkmale dienen. Rindenextrakte besitzen im Allgemeinen einen höheren Gehalt an Asche als Holzextrakte. Die auf gewichtsanalytischem Wege und

¹⁾ Paessler, Die Untersuchung des Schwefelnatriums. Selbstverlag.

²⁾ Beiträge zur Kenntniss der chemischen Natur der „Aescher“. Dingler's polyt. Journal, 1896, Bd. 300, Heft 7.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1890, Bd. 29, S. 406.

⁴⁾ „Gerber“, 1895, Bd. 21, S. 157 u. 169.

⁵⁾ Paessler, Die Untersuchungsmethoden der pflanzlichen Gerbmaterialien. Selbstverlag des Verfassers, 1899.

nach der Löwenthal'schen Methode gefundenen Gerbstoffprocente liegen bei den Holzextrakten viel näher an einander als bei den Rindenextrakten; die Löwenthal'sche Methode kann nach dieser Richtung hin sehr gute Dienste leisten. Quebrachoholzextrakt lässt sich, wenn er rein ist, noch leicht daran erkennen (abgesehen von seinem übrigen Verhalten, wie Schwerlöslichkeit und rothe Farbe), dass auf 100 Theile wasserfreien Extrakt 80—95 Theile gerbende Substanz (nach der gewichtsanalytischen Methode) kommen. In neuester Zeit kommen auch kaltlösliche Quebrachoeextrakte auf den Markt. Sumachextrakt hat einen eigenthümlichen theeartigen Geruch; Chestnut-Oak-Extrakt (Kastanieneiche) zeigt Fluorescenz des Hautfiltrates; Mimosenrindenextrakt giebt nach Simand in sehr verdünnter klar filtrirter Lösung mit einem Tropfen Barytwasser, den man nahe der Oberfläche vorsichtig einfallen lässt, einen grünbläulichen, rasch rothbraun werdenden Niederschlag.

Talg (Unschlitt¹⁾). Ueber die Untersuchung bezüglich Reinheit siehe unter „Fette“, S. 88 ff. Der Talg für die Zwecke der Lederzuehrung soll vollständig frei von Schwefelsäure sein. Zum Schmieren der verschiedenen Oberledersorten eignet sich besser Weichtalg; für Ledersorten, wie Riemen- und Blankleder, die eingebrannt werden (Auftragen des geschmolzenen Fettes auf das zuvor erwärmte Leder), ist ein Talg mit hohem Schmelzpunkt, wie Presstalg, Schöpstalg, vorzuziehen.

Japantalg (Fischtalg) ist ein Nebenprodukt der Thrangewinnung (die ganzen Fische werden macerirt und warm gepresst; der daraus gewonnene Thran setzt bei niedriger Temperatur den Fischtalg ab). Derselbe soll nicht viel oder keine leimartigen, von der Darstellung herührenden Substanzen enthalten. Zur Bestimmung derselben erwärmt man 20 g mit ca. 150 ccm Petroläther, filtrirt durch ein gewogenes, zuvor getrocknetes Asbestfiltrirröhrchen, wäscht den Rückstand öfter nach, trocknet und wägt. Es kommen 6%, auch mehr dieser Nichtfette vor, je weniger davon, desto besser verwendbar ist Japantalg.

Thran. Die Thrane finden eine umfangreiche Verwendung als Lederschmiermittel. Man hat in der Hauptsache folgende Thrane zu unterscheiden:

1. Speckthrane, aus dem Speck der Seesäugethiere: Robbenthrane, Walthrane.
2. Leberthrane aus den Lebern von Fischen: Dorschthran, Eishaileberthran = Haakjarringthran.
3. Fischthrane, durch Pressen der ganzen Fische gewonnen: Häringsthran, Sardellenthran (Japanthran), Sardinenthran etc.

¹⁾ Schmitz-Dumont, Beiträge zur Untersuchung der Lederfette. Dingl. polyt. Journal, 1895, Bd. 296, Heft 9—11.

4. Thrane aus Abfällen.

Der Farbe der Thrane nach unterscheidet man im Handel dunkle, braune, braunblanke, blanke und hellblanke Thrane.

Die verschiedenen Thrane sind nur sehr schwer mit Sicherheit von einander zu unterscheiden. Von allen Farbenreaktionen der Thrane, die hierzu in Vorschlag gebracht worden sind, ist folgende allein, die halbwegs sichere Unterscheidungsmerkmale bietet: Giebt man einige Tropfen Thran auf ein Uhrglas und lässt mittels eines Glasstabes vom Rande einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zufließen, den man sogleich verrührt, so tritt bei Speckthranen eine gelbbraune bis braune, bei den Leberthranen, mit Ausnahme des Haakjarringsthranes, eine rothbraune Färbung auf; letzterer wird dagegen intensiv methylviolett; nach einiger Zeit werden die Thrane missfarbig. Man kann auch die Thrane in der 6—8fachen Menge CS_2 in einem Probirgläschen lösen und einige Tropfen etwas verdünnte H_2SO_4 (90%) zugeben, ohne zu schütteln. Auf dem Wege, den die einzelnen H_2SO_4 -Tropfen genommen, färbt sich der CS_2 in den oben angegebenen Farben, besonders schön gelingt die Reaktion beim Haakjarringsthran. Schüttelt man die mit H_2SO_4 versetzte Lösung und lässt die Probirgläschen über Nacht stehen, so färbt sich bei Dorschleberthranen der CS_2 schön kirschroth. Robbenthrene zeigen nur eine gelbliche Färbung mit schwachem röthlichen Scheine. Sehr schön gelingt die Reaktion bei lichten Thranen. Alte Haakjarringsthrane zeigen die methylviolette Farbenreaktion nicht mehr; der Thran und die CS_2 -Lösung färben sich durch H_2SO_4 rothviolett bis rothbraun wie bei den Leberthranen. Die unter 3. und 4. aufgeführten Thrane werden mit konzentrierter H_2SO_4 dunkelbraun und missfarbig.

Die Dichte der Thrane bei 15°C . schwankt von 0,914 (Thran aus Abfällen) bis 0,935 (Thunfisch-, Sardellenthran); der Brechungsexponent (mit Abbe's Refraktometer bestimmt) von 1,471—1,481, im Allgemeinen entspricht der grösseren Dichte der grössere Brechungsexponent. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt zwischen 10 und 38°C ., den Thranen mit grösserer Dichte entspricht gewöhnlich auch ein höherer Schmelzpunkt der Fettsäuren. Die Fettsäuren der Fischthrane haben gewöhnlich einen über 30°C . liegenden Schmelzpunkt.

Die Thrane werden zuweilen mit Harzölen oder mit Mineralölen (Vaselinölen) oder einem Gemisch beider verfälscht. Die Bestimmung der Dichte und des Brechungsexponenten eines Thranes kann als qualitativer Nachweis von derartigen Verfälschungen dienen. Harzöle, welche hier in Betracht kommen (nämlich nicht zu dünnflüssige), haben ein spec. Gewicht von 0,980—0,996, der Brechungsexponent liegt bei 1,532—1,552, bei Vaselinölen liegen diese Zahlen zwischen 0,890 bis

0,910 beziehungsweise 1,490—1,509. Durch Harzöl wird das spezifische Gewicht und der Brechungsexponent erhöht; Vaselineöl setzt das spezifische Gewicht herunter und erhöht den Brechungsexponent. Das Verfälschen von Thranen mit Harz- und Vaselineölen wird gewöhnlich mit einem beträchtlichen Procentsatze vorgenommen, so dass der Nachweis sehr leicht ist. Durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes und Brechungsexponenten eines verfälschten Thranes kann man innerhalb gewisser Grenzen (10—15%) auch einen Schluss ziehen, wieviel ein Thran davon enthält.

Kann aus dem spezifischen Gewichte und dem Brechungsexponenten nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob ein Thran verfälscht ist oder nicht, so schreitet man zu der qualitativen Verseifungsprobe, die übrigens immer angezeigt ist (10 g Thran, 3 g Na OH in 5 ccm H_2O und 40—50 ccm Alkohol gelöst und am Rückflusskühler verseift). Die Seife löst sich, wenn erheblichere Menge an Verfälschungsmitteln vorhanden war, nicht vollständig in alkoholhaltigem Wasser (1:15); ist wenig, besonders von Vaselineöl, beigemischt, so ist die Lösung ziemlich klar. Man zerlegt alsdann mit verdünnter HCl oder H_2SO_4 und wäscht die Fettsäuren etc. auf dem Filter mit heissem Wasser aus, löst einen Theil derselben in der 3—4fachen Menge Alkohol, worin sich, wenn eben mit wenig Vaselineöl etc. verfälscht war, alles lösen wird (ist viel davon zugesetzt, so ist durch die angegebene Alkoholmenge nicht alles in Lösung zu bringen), und versetzt bis zur schwach alkalischen Reaction mit NH_3 ; es entsteht eine entschiedene Trübung, wenn selbst nur einige Procente an Unverseifbarem im Thrane enthalten sind, und es zeigen sich nur einzelne Flocken oder die Lösung bleibt klar, wenn der Thran rein war. Verdünnt man die getrübe Seifenlösung mit dem gleichen Volumen Wasser, so scheiden sich die unverseifbaren Oele nach längerer Zeit an der Oberfläche in Tröpfchen ab.

Will man das Unverseifbare quantitativ bestimmen, so wird eine abgewogene Menge des Thranes (10 g) mit 5 g KOH, welches in einigen ccm H_2O gelöst worden ist, und 50 ccm Alkohol in einem Kölbchen am Rückflusskühler verseift, wozu $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, bei schwer verseifbaren Thranen $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden Zeit erforderlich ist. Hierauf giesst man die Glycerinseife nach Verdünnen mit ca. 50 ccm Wasser in einen Scheidetrichter, wäscht das Kölbchen mit ca. 100 ccm Petroläther, welcher keine über 70° C. siedenden Bestandtheile enthalten darf, unter tüchtigem Umschütteln nach; alsdann wird das Ausschütteln vorgenommen. Dreimaliges Ausschütteln mit je 75—100 ccm genügt vollkommen. Beim erstmaligen Ausschütteln empfiehlt es sich, die Flüssigkeiten nur durch leichtes, anhaltendes Umschwenken zu mischen, um die Entstehung von Emulsionen zu vermeiden. Trotzdem treten bei dem nachfolgenden

energischen Schütteln ab und zu noch Emulsionen auf; durch Zugabe einiger cem heissen Alkohols lässt sich dann schnelle Scheidung der emulgirten Flüssigkeiten herbeiführen. Die Petrolätherauszüge werden vereinigt und zur Entfernung von gelöster Seife dreimal mit etwa dem fünften Theile des Petroläthervolumens entsprechenden Mengen Wasser während je 5 Minuten gut durchgeschüttelt, alsdann wird auf dem Wasserbade der Petroläther abdestillirt. Der Rückstand des Unverseifbaren wird ohne Verlust mit einer kleinen Menge Petroläther in ein gewogenes Kölbchen übergespült und nach Abdunsten des Lösungsmittels bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was in $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde erreicht ist. Die Resultate nach dieser Methode sind sehr befriedigende.

Auch folgendes Verfahren liefert genaue Zahlen: 10 g Thran werden wie oben verseift, in Wasser gelöst, der grösste Theil des überschüssigen Alkali mit HCl abgestumpft und mit Baryumchlorid oder Calciumchlorid in geringem Ueberschusse in der Kälte die Baryt- bzw. Calciumseife gefällt. Diese wird auf einem Filter mit Hülfe der Wasserluftpumpe abgesaugt, mit verdünntem kaltem Alkohol (1:20) ausgewaschen und im Vakuumexsikkator auf Fliesspapier vollständig getrocknet. Die getrocknete Seife wird im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit chemisch reinem, wasserfreiem, frisch destillirtem Aceton 6 Stunden lang extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aceton bleibt Unverseifbares und etwas Wasser zurück; man löst ersteres in wenig Petroläther und trennt im Scheidetrichter; im Uebrigen verfährt man dann in bekannter Weise.

Der Gehalt der Thrane an Oxyfettsäuren (Simand bezeichnet dieselben als Degrasbildner) schwankt von 0,1—6%. Den Thranen mit höherem spec. Gewicht und grösserem Brechungsexponenten entspricht im Allgemeinen auch ein höherer Gehalt an Oxyfettsäuren. Aeltere Thrane besitzen in der Regel ebenfalls einen höheren Gehalt an diesen Säuren. Ueber die Bestimmung der Oxyfettsäuren siehe unter „Degras“.

Die Asche der Thrane, wenn überhaupt welche vorhanden, soll möglichst eisenfrei¹⁾ sein, da sonst die damit behandelten Leder eine Missfarbe annehmen.

Ein Zusatz von Baumwollsamensöl zu Thranen bewirkt vermöge des hohen Schmelzpunktes seiner Fettsäuren (34—38° C.) eine beträchtliche Erhöhung desjenigen der Fettsäuren eines damit versetzten Thrans; da nun im Allgemeinen die Thrane mit hohem Schmelzpunkte der Fettsäuren neben hohem spec. Gewicht auch einen beträchtlichen Gehalt an Oxyfettsäuren aufweisen, den Baumwollsamensöl nicht enthält, so wird

¹⁾ Simand, Ueber eisenhaltige Thran- und Degrassorten. „Gerber“, 1890, Bd. 16, S. 205.

man nach Simand aus niedrigem Oxyfettsäuregehalt, geringem spec. Gewichte, wenn nicht älteres Baumwollsamönl verwendet wurde, dabei hohem Schmelzpunkte der Fettsäuren auf die Anwesenheit von Baumwollsamönl schliessen können. Die Hauptverfälschungsmittel der Thrane bleiben aber immer die Harz- und Vaselineöle.

In Gemischen verschiedener Thrane ist es mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln und Methoden nicht möglich, mit Sicherheit die einzelnen Bestandtheile anzugeben.

Der grönländische Dreikronenthran ist eine Mischung verschiedener Sorten Thran, hauptsächlich Robbenthran und Haifischthran, zuweilen auch Walthran. Der schwedische Dreikronenthran ist ein Gemisch verschiedener Robbenthrene und Fischthrane.

Ein Thran, der als Lederschmiermittel Verwendung findet, soll keine zu hohe Jodzahl besitzen, da er sonst infolge von Oxydationsvorgängen ein Ausharzen des Leders veranlasst (näheres hierüber unter „Degras“). Thrane mit hoher Jodzahl verlieren durch längeres Kochen vor der Verwendung die Neigung zum Ausharzen.

Unter Seelöwenthran versteht man nach Simand Harzöle (gewöhnlich ordinärster Sorte, spec. Gewicht 0,996), die mit 10—30 % eines intensiv riechenden Thranes zur Herstellung des Thrangeruches versetzt werden.

Vaselineöle, Mineralöle¹⁾, die in der Lederindustrie als Surrogat Verwendung finden, sollen bei 15° C. nie eine Dichte unter 0,900 haben, beim Abkühlen auf tiefere Temperaturen (—10°) während 1—2 Stunden nur dickflüssig werden und auf keinen Fall beträchtliche Mengen von Paraffin ausscheiden; sie müssen frei von Schwefelsäure sein; man bestimmt dieselbe durch Ausschütteln mit warmem Wasser und Glasperlen. Verfälschungen mit Harzölen erkennt man an der höheren Dichte und dem höheren Brechungsexponenten.

Moëllon, Degras. Man verstand darunter ursprünglich ein nur bei der Sämischerberei aus Thran gewonnenes Abfallsprodukt, welches einen mit Wasser emulsionirten oxydirten Thran darstellt und welches in der Lederindustrie als Lederschmiermittel Verwendung findet; aus guten Produkten darf sich das Wasser selbst bei längerem Stehen nicht abscheiden. Dieses Abfallsprodukt enthält Wasser (etwa 8—20 %) und 5—20 % eines stickstofffreien (nicht stickstoffhaltigen, wie Simand annahm), diesen Hilfsstoff charakterisirenden, sich beim Sämischerprocesse bildenden Körpers, den Simand²⁾ als „Degrasbildner“, Jean³⁾ als

¹⁾ Simand, Ueber Vaselineöle als Lederschmiermittel. „Gerber“ 1890, Bd. 16, S. 193.

²⁾ Simand, Zur Degrasanalyse. „Gerber“ 1890, Bd. 16, S. 243.

³⁾ Jean, Moniteur scientifique, Bd. 15, S. 889.

„harzartige Substanz“ bezeichnete. Fahrion¹⁾ hat nachgewiesen, dass derselbe aus „Oxyfettsäuren“ besteht (beim Sämischproceſſe gehen durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft die ungesättigten Fettsäuren bezw. deren Glyceride in Oxyfettsäuren über), und bezeichnet ihn kurz als „Oxysäuren“. Diese Oxyfettsäuren, bezw. deren Glyceride, befähigen den Thran, sich mit Wasser in sehr vollkommenem Maasse zu emulsioniren; diese Eigenschaft ist es, welche bedingt, dass der Moëllon und Degras beim Schmieren des Leders sehr leicht in dasselbe eindringt. Der Moëllon und Degras lassen sich also als wässerige Emulsionen von theilweise oxydirtem Thran definiren. Moëllon und Degras werden im Allgemeinen um so besser sein, d. h. in einer um so besseren Emulsion sich befinden, je höher der Gehalt an Oxyfettsäuren ist; doch ist nach Fahrion hier eine Grenze gesetzt; bei zu weitgehender Oxydation des Thraneſ beim Sämischproceſſe (also bei einem hohen Gehalte an Oxyfettsäuren) gehen aus der Haut auch stickstoffhaltige Substanzen in das Produkt über; dasselbe erhält dann ein syrupartiges, gelatinöſes Aussehen und dringt infolgedessen nur langsam und unvollständig in das Leder ein.

Moëllon oder Degras hat stets eine wesentlich niedrigere Jodzahl als der Thran, aus welchem er hervorgegangen ist; es hängt dies nicht nur mit der beim Sämischproceſſe erfolgten Oxydation der ungesättigten Fettsäuren, sondern auch mit einer Polymerisation derselben zusammen. Diese Erniedrigung der Jodzahl ist insofern von Bedeutung, als dadurch dem Thrane, bezw. dessen Umwandlungsprodukten, die Neigung, nachträglich im Leder sich zu oxydiren und Ausharzungen zu veranlassen, benommen wird. Nach Fahrion soll die Jodzahl eines Moëllon bezw. Degras (auf wasserfreie Substanz berechnet) möglichst nicht über 100 liegen²⁾.

Der beim Sämischproceſſe umgewandelte Thran wird entweder durch starkes Auspressen der mit Thran gewalkten Felle gewonnen (das dabei erhaltene Produkt wird dann als „Moëllon“ bezeichnet; französische oder Pressmethode), oder durch Behandlung mit einer Lösung von kohlen-sauren Alkalien aus dem Leder ausgewaschen und in eine dünne Emulsion (Afterlauge, Urläuter) übergeführt, aus welcher alsdann mit H_2SO_4 der „Degras“ (Weissgerber-Degras) ausgeschieden wird (deutsche Methode). Sehr häufig findet auch eine Kombination beider Methoden statt. Der Moëllon ist immer mehr oder weniger flüssig, der Weissgerberdegras ist

¹⁾ Fahrion, Die Theorie des Sämischproceſſes, „Zeitschrift f. angew. Chemie“ 1891, H. 6, 15 u. 22. Zur Kenntniſſ der Thrane und des Degras. „Chem.-Ztg.“ 1893, S. 521 ff.

²⁾ Fahrion, Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode. „Chemik.-Ztg.“ 1891, No. 98, 1892 No. 49.

konsistenter infolge eines Gehaltes an Seife (auf wasserfreies Produkt bezogen 3—4 %) und an Lederfasern. Im Handel werden diese Bezeichnungen nicht mehr streng auseinander gehalten.

Wasserbestimmung im Moëllon und Degras. Nach Fahrion werden 2—3 g in einem Platintiegel ohne Deckel abgewogen und das Wasser wird direkt mit einer kleinen Bunsenflamme, die man vorsichtig unter dem Tiegel hin und her bewegt, weggekocht. Der Punkt, bei welchem alles Wasser fort ist, zeigt sich durch ein leises Knistern und ein kleines Rauchwölkchen an und kann bei einiger Uebung sehr genau beobachtet werden. Der Wassergehalt schwankt bei den Produkten nach französischer Methode von etwa 8—20 % und bei den Weissgerberdegrasarten von etwa 20—40 %; über 30 % ist jedoch schon nicht mehr als normal zu bezeichnen.

Aschebestimmung. Man verwendet hierzu die zur Wasserbestimmung benutzte Substanz, verbrennt und verascht dieselbe vorsichtig in bekannter Weise im Platintiegel. Die Aschenmenge beträgt beim Degras nach der Pressmethode einige hundertstel Procente, bei Weissgerberdegras bis zu 3 %. Die Asche von Moëllon besteht zum grössten Theile aus Kalk, bei Weissgerberdegras neben Sulfaten aus beträchtlichen Mengen Calciumkarbonat (von Kalkseife herrührend). Degrasasche darf kein Eisenoxyd (herrührend von Eisenseife) enthalten.

Bestimmung der in Petroläther unlöslichen Substanzen (Seife, Lederfasern, Schmutz etc.): Diese Methode ist unter „Japantalg“ beschrieben worden.

Bestimmung des Unverseifbaren: Diese Methode ist unter den „Thranen“ aufgeführt worden.

Bestimmung der Oxyfettsäuren (nach Fahrion): 10 g Degras werden mit beiläufig 7 g Aetzkali, welches in etwa 10 ccm H_2O gelöst und mit etwa 50 ccm Alkohol versetzt worden ist, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren verseift. Ist der Alkohol vollständig vertrieben, so wird der Schaleninhalt in etwa 100 ccm heissem Wasser gelöst, in einen Scheidetrichter gespült und die Seife durch 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Theil H_2SO_4 und 4 Theile H_2O) zersetzt. Nach dem Erkalten wird mit Petroläther, welcher keine über 70° siedenden Bestandtheile enthalten darf, 5 Minuten kräftig durchgeschüttelt. Hat sich nach mehrstündigem Stehen der Petroläther klar von dem Wasser getrennt, so lässt man letzteres unten ablaufen, wobei sich die Oxyfettsäuren an die Gefässwandungen anlegen. Man kann alsdann den Petroläther, ohne dass Oxyfettsäuren mitgerissen werden, durch die obere Oeffnung des Scheidetrichters abgiessen. Man wäscht die Oxyfettsäuren noch mehrmals mit kleinen Mengen Petroläther, löst sie in heissem Alkohol, verdampft die filtrirte

Lösung in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade und bringt die Schale nach 1 stündigem Trocknen bei 105° C. zur Wägung.

Mineralsäure. Reagirt der Degras stark sauer, so kocht man 25 g desselben mit 200 ccm H₂O, lässt erkalten, trennt die beiden Schichten mittels eines Scheidetrichters, ermittelt in einem Theile der wässerigen Schicht die Natur der Säure (meist Schwefelsäure) und titrirt einen anderen aliquoten Theil mit Normallauge.

Freie Fettsäuren. Man ermittelt die Säurezahl in üblicher Weise und rechnet alsdann auf Procente Oelsäure um (unter Berücksichtigung eines event. Gehaltes an Mineralsäure).

Dichtebestimmung des wasserfreien Degras nach Simand. Man erwärmt den Degras vorsichtig auf 105° (wie bei der Wasserbestimmung) bis zur Entfernung des Wassers, behandelt den Rückstand nach dem Erkalten mit Petroläther (letzteren muss man zur Entfernung von Seife mit HCl-haltigem Wasser ausschütteln; die HCl entfernt man durch Waschen mit Wasser) und filtrirt; nach Abdestilliren des Petroläthers erhält man die Fette des Degras. Dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur stets flüssig und nur einige scheiden erst nach längerer Zeit feste Bestandtheile ab. Mit dem Gehalte an Oxyfettsäuren steigt das specifische Gewicht sehr rasch, der Brechungs-exponent weniger. Simand theilt folgende hierauf bezügliche Beispiele mit:

| | Spec. Gew. | Oxyfettsäuren | Brechungs- exponent | Schmelzpunkt der Fettsäuren | Asche |
|----|------------|-----------------------|------------------------|--------------------------------|---------|
| 1. | 0.9603 | 16.65 % | 1.474 | 30.5—31° C. | 0.078 % |
| 2. | 0.9749 | 18.53 % | 1.480 | 33.5—34° C. | 0.025 % |
| 3. | 0.9785 | 18.39 % | 1.478 | 34.5—35° C. | 0.062 % |
| 4. | 0.9915 | 23.83 % ¹⁾ | 1.486 | 34—34.5° C. | 0.019 % |

Die bei 2 und 4 zur Fabrikation verwendeten Thrane hatten das spec. Gew. 0,9269 bezw. 0,9294, enthielten 1,18 % bezw. 1,47 % Oxyfettsäuren; der Schmelzpunkt der Fettsäuren lag bei 31—31,5° C.

Eitner²⁾ hat auch Untersuchungen nach dieser Richtung hin ausgeführt.

Seit einer Reihe von Jahren werden künstliche Degras hergestellt, welche nicht mit Hülfe des Sämischprocesses, sondern durch Oxydation von Thran (durch Einleiten von Luft in der Wärme oder mit Hülfe anderer Oxydationsmittel) und nachherige Emulsion mit Wasser erzeugt worden

¹⁾ Diese Zahlen rühren von einer Probe einer böhmischen Degrasfabrik her und sind die höchsten, die Simand je gefunden.

²⁾ Der „Gerber“, 1893, Bd. 19, S. 243 u. 257.

sind. Wenn derartige Produkte aus gutem Rohmaterial hergestellt und genügend oxydirt und emulsionirt sind, so sind sie eben so gut verwendbar und ebenso werthvoll als natürlicher Moëllon und Degras.

Ausser diesen kommen im Handel eine grosse Anzahl mit billigen Fetten vermischte Produkte vor. Man geht hierbei von einem natürlichen oder von einem künstlichen Degras aus und giebt diesem Zusätze von Thran, Talg, Palmkernfett, Kokosfett, Wollfett, Vaseline, Vaselineölen, Harzölen, Kollophonium u. dergl. mehr.

Ein beträchtlicher Zusatz von Talg erhöht den Schmelzpunkt der Fettsäuren, ein solcher von Kokos- oder Palmkernfett die Verseifungszahl, welche bei normalem Degras (bezogen auf wasserfreie Substanz) etwa ebenso hoch oder etwas höher wie bei Thranen liegt.

Vaseline, Vaselineöle und Harzöle werden in dergleichen Weise wie bei Thranen bestimmt.

Zur Bestimmung des Wollfettes¹⁾ werden 5—6 g Degras in üblicher Weise verseift, die Fettsäuren aus der Seifenlösung abgeschieden und mit Aether behandelt. Diese Aetherlösung wird im gewogenen Kolben abgetrieben, der Rückstand mit der 1½ fachen Menge Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, mit Wasser versetzt und zur Entfernung der Essigsäure mehrmals mit Wasser ausgekocht; man trocknet nachher und löst die acetylirten Fettsäuren, den Essigsäure-Cholesterylester etc. in der 15 fachen Menge Alkohol (75—150 ccm) in der Kochhitze auf und kühlt wieder ab. Es scheidet sich der in der Kälte sehr schwer lösliche und beinahe vollständig wieder ausfallende Essigsäure-Cholesterylester ab, welcher abfiltrirt, noch zweimal aus der 15 fachen Menge Alkohol umkrystallisirt (zur möglichst vollständigen Entfernung des Vaselineöles) und alsdann in Aether gelöst wird; der Aether wird abdestillirt und der Rückstand gewogen. Wollfett liefert im Mittel aus unter sich allerdings sehr stark differirenden Zahlen (9,59 — 18,71 %) 14,05 % Cholesterinester. Multiplicirt man das Gewicht des Esters mit 7, so erhält man in ganz roher Annäherung den Wollfettgehalt.

Ein Gehalt an Wollfett ist nach Simand an der glänzenden Oberfläche des erstarrten Fettes oder, wenn dieses nicht erstarrt, an der glänzenden, nicht krystallinischen Oberfläche der nach dem Verseifen abgeschiedenen Fettsäuren kenntlich. Auch tritt, namentlich beim Reiben auf der Handfläche, der charakteristische Geruch des Wollfettes hervor.

Zur Bestimmung des Kolophoniums (Harz) wird die von der Ermittlung des Unverseifbaren herrührende Seifenlösung mit Salzsäure zerlegt und ausgewaschen; die abgeschiedenen Harz- und Fettsäuren werden in Alkohol gelöst und die Lösung wird auf ein bestimmtes Vo-

¹⁾ Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Auflage, S. 313.

lumen gebracht. In einem aliquoten Theile wird durch Eindampfen die Menge der Harzsäuren und Fettsäuren und in einem anderen die Menge der Harzsäuren nach v. Hübl und Stadler¹⁾ bestimmt. Das Silbersalz beider wird mit Aether extrahirt; es löst sich harzsaures Silber, welches man mit Salzsäure zerlegt.

Alaun und schwefelsaure Thonerde, welche in der Weissgerberei, sowie auch zum Klären von Gerbebrühen in der Lohgerberei Verwendung finden, sollen eisenfrei sein. Die Prüfung auf Eisenverbindungen erfolgt in bekannter Weise (vgl. Bd. I. S. 557).

Konservirte Eidotter (Fasseier). Die bei der Albuminfabrikation abfallenden Eidotter werden mit Kochsalz oder Borax konservirt und für die Zwecke der Glacé- und Kidleidergerberei in Fässern in den Handel gebracht. Man hat auch versucht²⁾ sie auszutrocknen, doch scheint dieses Verfahren zu kostspielig gewesen zu sein, denn es hielt sich dieses Präparat nicht lange auf dem Markte. Die Zusammensetzung war auf wasserfreie Substanz bezogen²⁾.

| | |
|-------------------------------|---------|
| Eieröl | 61·61 % |
| Phosphorsaures Salz | 3·62 % |
| Chloride | 1·45 % |
| Eiweisskörper | 33·32 % |

Die im Handel vorkommenden Fasseier schwanken nach Simand im Wassergehalte, der durch Trocknen von 5 g bei 100 — 105° erhalten wird, zwischen 46 und 53 %; der Kochsalzgehalt, der durch Einäschern der getrockneten 5 g, Auslaugen und Titriren mit $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung bestimmt wird, liegt zwischen 10 — 15 %; sonstige Asche ist 1,5 — 2,5 % vorhanden. Von ätherlöslichen Stoffen (Eieröl), auf wasser- und asche-freie Substanz bezogen, kommen 58—62 % vor.

Fasseier mit einem angenommenen Wassergehalte von 50 % und 15 % reinem Na Cl, worin 0,7—0,8 % natürlich vorkommende Chloride inbegriffen, sollen daher folgende Zusammensetzung haben:

| | |
|--------------------------------------|-------|
| Wasser | 50 % |
| Na Cl | 15 % |
| Andere Aschenbestandtheile | 2 % |
| Eieröl | 20 % |
| Eiweisskörper | 13 % |
| | 100 % |

Die konservirten Eidotter müssen von schöner, orangegelber Farbe und ganz gleichmässig, der Geruch muss angenehm sein.

¹⁾ Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Auflage, S. 222.

²⁾ „Der Gerber“, 1875. Bd. 1, No. 32.

Kontrolle beim Gerbereibetriebe.

Man bedient sich der Brühenmesser zur vergleichenden Bestimmung der Stärke von Gerbebrühen (aussergewöhnliche Brühen, wie z. B. die der Eintreibfarben, lässt man ausser Betracht, weil bei denselben wegen der starken Anhäufung der Nichtgerbstoffe es nicht gut möglich ist, aus der Stärke einen Schluss auf den Gerbstoffgehalt ziehen zu können). Man verwendet hierzu die gebräuchlichen Aräometer aus Glas oder Metall, entweder solche mit einer beliebigen Gradeintheilung oder mit der Gradeintheilung nach Baumé, oder solche, bei welchen je ein Theilstrich (ein Grad) einem Unterschied von 0,001 im specifischen Gewicht entspricht (z. B. 25° am Brühmesser = 1,025 spec. Gewicht). Die letzteren Grade bezeichnet man in England und Amerika als Barkometer-Grade (den Brühmesser selbst als Barkometer); Eitner nennt dieselben Grade-Eitner. Aus den Ablesungen des Brühmessers einen Schluss auf den Gerbstoffgehalt zu ziehen, ist nur bei frischen und bei solchen Brühen möglich, die aus gleichartigen Materialien hergestellt sind; bei gebrauchten Brühen ist ein Vergleich zulässig, wenn dieselben eine gleiche Behandlung erfahren haben (im Allgemeinen wird man bei Brühen ein und desselben Farbenganges aus den Graden auf den relativen Gerbstoffgehalt schliessen und diese Brühen miteinander vergleichen können; bei Brühen aus verschiedenen Gerbereien und aus verschiedenen Farbengängen ist dies aber meist nicht gut möglich).

Gerbstoffbestimmung in Brühen.

Die Methode von Meerkatz¹⁾, bei welcher die in jeder Gerbebrühe vorhandene Säure mit Baryumkarbonat neutralisirt und der Gerbstoff, wie bei den Gerbmaterialien, in üblicher Weise nach der gewichtsanalytischen Methode bestimmt wird, ist nach Bartel¹⁾ nicht anwendbar. Paessler²⁾ führt an, dass man bei der Bestimmung des Gerbstoffes in sauren Brühen den praktischen Bedürfnissen ziemlich entsprechende Resultate erhält, wenn man die Gerbebrühen, die nach der gewichtsanalytischen Methode analysirt werden sollen, zur möglichsten Entfernung der Säure zunächst zur Trockne verdampft, nochmals mit Wasser aufnimmt und eindampft und dies noch ein zweites Mal wiederholt,

¹⁾ Zur Bestimmung des Gerbstoffes in Sauerbrühen. Dingl. polyt. Journ. 1891, Bd. 280, H. 10.

²⁾ Zur Analyse der sauren Gerbebrühen. Dingl. polyt. Journ. 1895, Bd. 295, H. 6.

worauf in heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt und in bekannter Weise analysirt wird.

Weiss¹⁾ schlägt vor, die Brühen nach gewichtsanalytischer Methode zu analysiren, aber bei den Rückständen (Gesamt-Rückstand und Nichtgerbstoff) die Menge der Säure zu bestimmen (s. unter Säurebestimmung) und dieselbe alsdann in Abzug zu bringen; säurefreier Rückstand minus säurefreie Nichtgerbstoffe ergibt die Menge der gerbenden Substanz. Es wird hierdurch vermieden, dass die von dem Hautpulver absorbirte Säure als Gerbstoff bestimmt wird.

Säurebestimmung in Gerbebrühen.

Die in den Gerbebrühen durch Gärung²⁾ aus den Nichtgerbstoffen hervorgehenden Säuren bestehen, wie Wladika³⁾ nachgewiesen hat, vorzugsweise aus Essigsäure und Milchsäure, von welchen die erstere mit Wasserdämpfen flüchtig, die letztere nichtflüchtig ist (es ist jedoch hierbei daran festzuhalten, dass Milchsäure zum grössten Theile flüchtig ist, wenn man eine milchsäurehaltige Flüssigkeit zur Trockne verdampft, dass sie aber nicht flüchtig ist, wenn man diese Flüssigkeit nur etwas concentrirt oder wenn man längere Zeit während des Kochens Wasserdämpfe durchleitet; in den letzten beiden Fällen ist die Essigsäure dagegen vollständig flüchtig). Zur Säurebestimmung in Gerbebrühen dienen folgende Verfahren:

1. Verfahren von Procter⁴⁾. Diese einfache Methode beruht darauf, dass man aus einer Bürette zu der klar filtrirten Brühe solange Kalkwasser von bekanntem Gehalte zufließen lässt, bis eine bleibende Trübung von Kalktannat entsteht. Die Brühen dürfen nicht zu dunkel sein; sie müssen in solchen Fällen verdünnt werden. Die Kohlensäure, welche in den meisten, namentlich in nicht zu alten Brühen vorhanden ist, wird, soweit sie nicht beim Schütteln entweicht, mit titirt. Man kann die Kohlensäure durch Zugabe von Kochsalz und starkes Schütteln vor dem Titiren entfernen.

2. Verfahren von Kohnstein und Simand⁵⁾. a) Bestimmung der flüchtigen organischen Säure (Essigsäure). 100 ccm Gerbebrühe werden unter öfterem Nachfüllen von destillirtem Wasser auf 300 ccm destillirt und 100 ccm davon mit Natron- oder Barytlösung titirt. Die Stärke derselben wählt man so, dass 1 ccm annähernd

1) „Gerber“, 1895, Bd. 21, S. 63 u. 64.

2) Andreasch, Gärungserscheinungen in Gerbebrühen. „Gerber“, 1895, 1896 u. 1897.

3) „Gerber“, 1890, Bd. 16, S. 3, 15, 28 u. 61.

4) Sitzungsber. der chem. Gesellschaft in Newcastle on Tyne, 27. März 1879.

5) Dingl. polyt. Journ. 1885, Bd. 256.

0,020 g Essigsäure entspricht. Die gefundene Säuremenge wird naturgemäss auf Essigsäure gerechnet.

b) Bestimmung der Gesamtsäure bezw. der nichtflüchtigen organischen Säure (Milchsäure). 80—100 ccm Brühe werden mit 3—4 g reinem frisch geglühtem Mg O zur vollständigen Entfernung des Gerbstoffes etc. und zur Absättigung der freien Säuren einige Stunden unter häufigem, tüchtigem Schütteln behandelt, oder besser nach Simand¹⁾ nach dem Zugeben von Mg O bis zum beginnenden Kochen erhitzt. In der kalten, filtrirten Lösung, die beinahe farblos ist und gerbstofffrei sein muss, bestimmt man nach Entfernung des Kalkes gewichtsanalytisch die gelöste Magnesia, welche den gesammten in der Brühe enthaltenen freien Säuren entspricht. Die Differenz aus Gesamtsäuren und den flüchtigen Antheilen derselben, die nach a) ermittelt worden sind, rechnet man auf Milchsäure um. Die in den Gerbebrühen enthaltenen Mengen Magnesia können vernachlässigt werden, wenn 100 ccm derselben nur 0,050 g $Mg_2P_2O_7$ oder weniger ergeben.

c) Bestimmung der Schwefelsäure. Hat man auf diese Rücksicht zu nehmen (Schwefelsäure wird den Brühen in manchen Gerbereien zugesetzt, wenn die zur Verwendung gelangenden Gerbmaterien nicht die zum genügenden Schwellen bezw. Aufgehen der Häute erforderliche Säure erzeugen), so dampft man 10—50 ccm des Magnesiafiltrates (vergl. b), je nach dem Gehalte an H_2SO_4 ein, glüht zur Zerstörung von organischen Substanzen, durchfeuchtet mit kohlenensäurehaltigem Wasser und bringt zur Trockne. Man trennt das aus den Salzen der organischen Säuren gebildete $MgCO_3$ vom $MgSO_4$ durch Filtration und bestimmt im Filtrate nach Entfernung des Kalkes die der H_2SO_4 entsprechende Magnesiamege. Das auf dem Filter bleibende $MgCO_3$ (welchem $CaCO_3$ beigemischt sein kann) löst man in HCl und ermittelt die den organischen Gesamtsäuren entsprechende Magnesia. Hat man eine Korrektur wegen der in den Gerbebrühen gelöst befindlichen Magnesia anzubringen, so wird sie bei Gegenwart von H_2SO_4 zu gleichen Theilen auf diese und die Milchsäure vertheilt. Ein Inlösungsbleiben von $MgCO_3$ in den CO_2 -haltigen Brühen ist nicht zu befürchten, wenn einerseits, wie angegeben, tüchtig geschüttelt oder aber bis zum beginnenden Kochen erhitzt wird. Das verwendete Mg O soll kein Ca O enthalten, man findet sonst die Säuremenge zu gering; hat man kein anderes Mg O zur Verfügung, so bestimmt man sich durch einige Versuche mit gewogenen Mengen den Fehler.

Diese Kohnstein-Simand'sche Methode der Säurebestimmung liefert bei genauer Einhaltung der Vorschriften wohl zuverlässige Re-

¹⁾ „Gerber“, 1888, Bd. 14, S. 39 u. 53.

sultate, ist aber für die Betriebskontrolle viel zu umständlich und zeitraubend, weswegen für diesen Zweck der folgenden Methode entschieden der Vorzug zu geben ist.

3. Verfahren nach Koch¹⁾. Man misst 25 ccm der klar filtrierten Brühe in ein Erlenmeyer-Kölbchen und versetzt mit 25 ccm Gelatinelösung (zur Herstellung derselben löst man 5—6 g reinste Gelatine in 1 Liter heissem Wasser auf und filtriert die Lösung nach dem Erkalten). Es muss sich hierbei der Niederschlag gut und rasch in Form von Flocken absetzen; ist dies nicht der Fall, so muss man die Ausfällung des Gerbstoffes mit einer verdünnteren Gelatinelösung ausführen (bei schwachen Gerbebrühen genügt meist eine Gelatinelösung von 2 g pro l). Der Niederschlag wird alsdann abfiltriert und von dem Filtrate werden 25 ccm mit Barytlösung von bekanntem Gehalte bis zu einem Punkte titriert, wo ein intensives Dunkelwerden eintritt, beziehungsweise bei Fichtenbrühe eine grüne Farbe auftritt. Durch einen blinden Versuch ist zu bestimmen, wieviel Barytlösung die meist sauer reagierende Gelatinelösung zur Neutralisation bedarf; bei dem eigentlichen Versuche ist dann eine entsprechende Korrektur anzubringen. Die Gesamtsäure wird als Essigsäure angegeben.

Will man die Gesamtsäure trennen in flüchtige und nichtflüchtige, so bringt man 100 ccm der Brühe in ein mit einem Liebig'schen Abflusskühler verbundenes Kölbchen; die Brühe wird zum Sieden erhitzt und das Destillat in einem 300 ccm fassenden Messkolben aufgefangen. Nach der Konzentration auf ca. $\frac{1}{3}$ des Volumens wird auf das ursprüngliche Volumen von 100 ccm aufgefüllt und von Neuem destilliert. Man fährt so fort, bis man 300 ccm Destillat hat. 100 ccm desselben (entsprechend 33,3 ccm Brühe) werden mit Phenolphthaleïn als Indikator mit Barytlösung titriert. Die flüchtige Säure wird als Essigsäure angegeben. Die nichtflüchtige Säure ergibt sich aus der Differenz von Gesamtsäure und flüchtiger Säure; man rechnet dieselbe auf Milchsäure um.

In der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg²⁾ wird die Bestimmung der Gesamtsäure, bzw. die Erkennung des Neutralisationspunktes beim Titrieren in der Weise ausgeführt, dass der Niederschlag überhaupt nicht abfiltriert wird und dass unter Benutzung eines sehr empfindlichen Lackmuspapiers getüpfelt wird. Zur Trennung von Essigsäure und Milchsäure werden 100 ccm der Brühe im Wasserdampfstrom am Abflusskühler destilliert, und zwar so, dass unter Einengung der Brühe bis auf ca. 20 ccm im Zeitraume von einer Stunde

¹⁾ Dingler's polyt. Journ., 1887, Bd. 264, 265, 267; 1888, Bd. 269.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem., 1899, H. 27. — Deutsche Gerberzeitung 1900, No. 50 ff.

300 ccm Destillat erhalten werden; das letztere, bezw. ein aliquoter Theil, wird unter Zusatz von Phenolphtaleïn titirt.

4. Verfahren nach Simand. Hierbei wird der Gerbstoff mit Spodium entfernt und die Lösung alsdann titirt. 50 ccm Brühe von dem spec. Gew. 1,004—1,005 (stärkere Brühen werden verdünnt) werden mit 5 g frischgeglühtem, reinem, von Aschenbestandtheilen etc. befreitem Spodium am Rückflusskühler 5 Minuten zum Kochen erhitzt. Nach dem Abkühlen und Ausspülen des Kühlers wird filtrirt und mit kochendem Wasser auf 500 ccm nachgewaschen. Sollte etwas feines Spodium durchgehen, so filtrirt man, nachdem man vorher zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure am Wasserbade auf nahe 100° erwärmt, abgekühlt und zur Marke aufgefüllt hat, und titirt 200 ccm = 20 ccm Brühe mit Phenolphtaleïn als Indikator mit einer Natron- oder Barytlösung, von welcher 1 ccm annähernd 0,01 g Essigsäure entspricht; die Endreaktion ist in der nahezu farblosen Lösung sehr deutlich. Jedes Spodium nimmt jedoch etwas Säure auf und hält es trotz guten Auswaschens zurück; man bestimmt für jede frische Parthie Spodium diesen durch eine Konstante auszugleichenden Fehler, welcher nach Simand auch ganz vernachlässigt werden kann.

Von allen den vier Verfahren verbindet die Koch'sche Methode eine grosse Einfachheit mit einer grossen Genauigkeit, welche beide Vorzüge zugleich die anderen Verfahren nicht besitzen.

Die Trennung der Gesamtsäure in flüchtige (Essigsäure) und nicht-flüchtige (Milchsäure) ist insofern von praktischer Bedeutung, als Milchsäure ein beträchtlich grösseres Schwellungsvermögen als Essigsäure besitzt (Schwefelsäure schwellt noch stärker, beeinträchtigt aber die Haltbarkeit des damit geschwellten Leders, wenn nicht mit grosser Vorsicht gearbeitet wird).

Kohlensäure schwellt auch, wenn auch nur sehr wenig; da ferner nur in nicht zu alten Gerbebrühen Kohlendioxyd (infolge Spaltung von Zucker durch Hefen) in beträchtlichen Mengen sich vorfindet, so ist die Menge derselben zur Erkennung von guten, gärenden zum Unterschiede von abgestandenen Brühen zu benutzen. Zur Bestimmung derselben wird nach Simand aus 100 ccm frisch geschöpfter Brühe (selbstverständlich nicht filtrirt) durch Kochen die CO_2 ausgetrieben und in einem vorgelegten Peligot-Apparat, der mit ammoniakalischer BaCl_2 -Lösung beschickt ist, aufgefangen. Der ausgeschiedene BaCO_3 wird unter möglichstem Luftabschluss auf ein gewogenes Filter gebracht, gewaschen und bei 105° C. getrocknet. Simand theilt mit, dass neun aufeinander folgende gesunde Sohllederfarben bei einer derartigen Untersuchung enthielten:

| | |
|--------|--|
| No. 1. | CO ₂ = 0,183 g pro 100 ccm Brühe. |
| - 2. | - = 0,163 - - - - - |
| - 3. | - = 0,143 - - - - - |
| - 4. | - = 0,144 - - - - - |
| - 5. | - = 0,108 - - - - - |
| - 6. | - = 0,164 - - - - - |
| - 7. | - = 0,138 - - - - - |
| - 8. | - = 0,150 - - - - - |
| - 9. | - = 0,150 - - - - - |

Untersuchung von Leder¹⁾.

Probeentnahme. Zur Erzielung eines richtigen Durchschnittsmusters soll man nicht nur ein einziges beliebiges Stück aus einer Haut, sondern mehrere Stücke, die von verschiedenen Stellen, wie vom Kern, Hals und vom Bauch, und aus mehreren Häuten, herrühren, verwenden. Die einzelnen Theile einer Haut unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (namentlich infolge der ungleichen Stärke) nicht unwesentlich. Für die Analyse muss das Leder zunächst in kleine Stücke geschnitten und alsdann auf einer geeigneten Mühle zu einem wolligen Pulver vermahlen werden. Ist das Vermahlen bei sehr stark gefetteten Ledern oder in anderen Ausnahmefällen nicht möglich, so muss das Leder auf jeden Fall in möglichst kleine Stücke geschnitten werden.

Untersuchung des lohgaren Leders²⁾.

Wasserbestimmung. 10 g des gemahlenden Leders werden im Trockenschrank bei 100—105° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Zusammensetzung des Leders wird, wenn es nicht ausdrücklich anders verlangt wird, nach dem Vorschlage von Schroeder's³⁾ auf den durchschnittlichen Wassergehalt, welcher der betreffenden Lederart als Jahresmittel zukommt, umgerechnet. Diese Jahresmittel sind von von Schroeder festgestellt worden; der durchschnittliche Wassergehalt der ungefetteten Leder (Sohlleder, Vacheleder, Brandsohlleder) beträgt 18,00% und derjenige der gefetteten Leder (Riemenleder, Zeugleder, Blankleder, Geschirrlleder, Oberleder) ist abhängig von dem Fettgehalte des Leders und kann nach folgender Formel berechnet werden:

¹⁾ Paessler, Die Untersuchungsmethoden des lohgaren Leders. Selbstverlag des Verfassers, 1897.

²⁾ Der Gang der Untersuchung wurde zuerst veröffentlicht in der Arbeit: von Schroeder und Paessler, Finden während des Gerbprocesses Hautzersetzungen statt? Dingler's polyt. Journal, 1893, Bd. 289.

³⁾ von Schroeder, Untersuchungen über den Wassergehalt des lufttrocknen lohgaren Leders. Dingler's polyt. Journal, 1894, Bd. 293.

$$W = \frac{1800(100 - F)}{8200 + 18(100 - F)},$$

wobei W den durchschnittlichen Wassergehalt und F den Fettgehalt in der Ledertrockensubstanz bedeutet.

Zur Beurtheilung des Wassergehaltes von lufttrocknem Leder, welches eine normale Lagerung gehabt hat, gilt Folgendes:

Wenn der durchschnittliche Wassergehalt des ungefetteten lohgaren Leders mit 18% angenommen werden muss, so wird derselbe in der trocknen und warmen Jahreszeit bis auf etwa 15,50% heruntergehen, in der feuchten kalten Jahreszeit dagegen etwa bis auf 20,50% steigen, so dass die Schwankung im Laufe des Jahres rund $\pm 2,50\%$ beträgt. Für das gefettete Leder ergeben sich die durchschnittlichen Wassergehalte aus dem Fettgehalte der Ledertrockensubstanz; die Schwankungen sind im Allgemeinen im Laufe des Jahres etwas geringer und betragen etwa $\pm 2\%$.

Bei Ledern, die bei hoher Temperatur getrocknet werden, wie bei den österreichischen Terzen, liegt der Wassergehalt gewöhnlich niedriger, da diese Leder auch bei längerem Lagern nicht wieder den Wassergehalt anderer Leder erreichen.

Bestimmung der Mineralstoffe (Asche). 10 g Leder werden in der Platinschale vorsichtig und vollständig verascht, event. unter Zuhilfenahme von Ammonnitrat. Der Mineralstoffgehalt normaler Leder (bezogen auf lufttrockne Substanz) schwankt etwa zwischen 0,25 und 1,60% und liegt bei geschwitzten Ledern naturgemäss niedriger als bei gekälkten. Ein Gehalt von 1,20% deutet meist auf schlechte Durchführung der Reinmachearbeiten (ungenügende Entfernung des aus dem Aescher herrührenden Kalkes) oder auf eine Appretur des Leders mit Mineralstoffen (Thon oder dergl.) und eine solche von über 1,60% bereits auf eine Beschwerung mit Mineralstoffen hin. Im Falle von Beschwerden wird diese Grenze meist wesentlich überschritten, so dass zuweilen ein Mineralstoffgehalt von 20% gefunden wird. In solchen Fällen giebt eine qualitative Untersuchung der Asche Aufschluss über die Art der Beschwerung, woran sich dann die quantitative Bestimmung anzuschliessen hat. Von mineralischen Beschwerungsmitteln kommen namentlich inbetracht: Chlorbaryum, Baryumsulfat (erst im Leder durch Umsetzung gebildet), seltener Kochsalz, schwefelsaure Magnesia, Bleisalze (salpetersaures oder essigsaures Blei).

Bestimmung des Fettgehaltes. 20 g Leder werden im Soxhlet'schen Extraktionsapparat 3—4 Stunden mit CS_2 extrahirt; die Menge des Fettes wird dann in bekannter Weise ermittelt. Die Bestimmung

des Fettgehaltes hat auch bei nicht gefettetem Leder zu erfolgen, weil dieses von Natur aus Fett, sogen. Blössenfett, enthält.

Der Fettgehalt der ungefetteten Leder schwankt etwa innerhalb der Grenzen 0,20—1,20%; bei den nach neuerem System gegerbten Vacheledern, die meist schwach abgeölt (mit Leinöl oder Thran) sind, geht er zuweilen bis auf 3% hinauf.

Bestimmung des Auswaschverlustes bezw. des Gehaltes an auswaschbarem Gerbstoff und an Nichtgerbstoff. Jedes Leder enthält eine gewisse Menge an Stoffen (Gerbstoff und Nichtgerbstoff), die durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt werden können und die wir unter der Bezeichnung „Auswaschverlust“ zusammenfassen. Zur Bestimmung derselben wird das extrahirte und von CS₂ befreite Lederpulver in den Koch'schen Extraktionsapparat (siehe unter „Gerbmateriale“) eingefüllt; nachdem dasselbe ca. 12 Stunden mit Wasser eingeweicht gestanden hat, erfolgt die Extraktion bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 1½—2 Stunden auf genau 1000 ccm. 200 ccm dieses Extraktes (entsprechend 4 g Leder) werden in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und verascht; man erhält so die Menge des organischen Auswaschverlustes. Beschwerden mit löslichen Mineralstoffen, wie Chlorbaryum, Kochsalz u. s. w. werden auch auf diesem Wege nachgewiesen. 500 ccm des Extraktes (entsprechend 10 g Leder) werden zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe auf 125 ccm konzentriert und diese zur Entfernung des Gerbstoffes durch Hautpulver filtrirt (siehe unter „gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmungsmethode“). 50 ccm des Hautfiltrates werden eingedampft und in üblicher Weise behandelt; der Rückstand wird schliesslich verascht und man findet so die Menge der Nichtgerbstoffe. Der Gerbstoff ergibt sich aus der Differenz: Auswaschverlust (aschefrei) minus Nichtgerbstoffe (aschefrei).

Der Auswaschverlust ist bei den verschiedenen Lederarten sehr ungleich und beträgt bei normalen unbeschwerten Ledern (lufttrocken):

| | | |
|-----------------------------------|--------|---|
| bei Sohlleder und Vacheleder etwa | 3—20 | % |
| - Riemenleder | 3—10,5 | - |
| - Oberleder | 3—9 | - |

Leder, die mit sehr starken Brühen ausgegerbt sind, zeigen sehr grosse Auswaschverluste; man kann deswegen aus der Grösse des Auswaschverlustes einigermaassen einen Schluss auf die zur Herstellung des Leders benutzte Gerbmethode ziehen. Die grössten Auswaschverluste sind bei den norddeutschen Sohlledern, bei den englischen Vacheledern und bei den österreichischen Knopp- und Valoneenterzen zu finden.

Die Trennung des Auswaschverlustes in auswaschbaren Gerbstoff und Nichtgerbstoff führt auch zur Erkennung und zum Nachweise von

Beschwerden mit organischen Stoffen wie Zucker, Glycerin und dergl. (die am häufigsten vorkommende Beschwerde ist die mit Trauben- bezw. Kartoffelzucker). Ergiebt sich nämlich ein Vorherrschen des Nichtgerbstoffes gegenüber dem Gerbstoff (in unbeschwerten Ledern ist die Menge des auswaschbaren Gerbstoffes mindestens ebenso hoch als die Menge des Nichtgerbstoffes), so ist Beschwerde anzunehmen und man muss dann eine quantitative Zuckerbestimmung ausführen (Näheres hierüber unten bei der Zuckerbestimmung).

Bestimmung der Hautsubstanz und des gebundenen Gerbstoffes. Man macht hierbei von der Thatsache Anwendung, dass die Hautsubstanz einen bestimmten Stickstoffgehalt besitzt und dass die übrigen Bestandtheile stickstofffrei sind. Man berechnet also aus dem N-Gehalte des Leders den Gehalt desselben an Hautsubstanz; die Menge des gebundenen Gerbstoffes ist alsdann 100% minus der Summe der übrigen Bestandtheile (Wasser + Mineralstoffe + Fett + Auswaschverlust + Hautsubstanz).

Nach von Schroeder und Paessler¹⁾ beträgt der N-Gehalt der wasser-, asche- und fettfreien Hautsubstanz:

- 17,80 % bei den Blössen von Rind (Kalb, Kips), Ross und Schwein (1% N entspricht mithin 5,62% Hautsubstanz);
- 17,40 % bei den Blössen von Ziege, Hirsch und Reh (1% N entspricht mithin 5,75 % Hautsubstanz);
- 17,10 % bei den Blössen von Schaf (1% N entspricht mithin 5,85% Hautsubstanz).

Die Stickstoffbestimmung erfolgt nach der Kjeldahl'schen Methode mit 0,6 g Lederpulver.

Bei der Zusammenstellung der Analysenergebnisse empfiehlt sich die Anwendung des folgenden Schemas:

| | | |
|-----------------|----------------------------|----------|
| | Wasser | % |
| | Mineralstoffe | - |
| | Fett | - |
| Auswaschverlust | { Gerbstoff | - |
| | { Nichtgerbstoff | - |
| Ledersubstanz | { Gerbstoff | - |
| | { Hautsubstanz | - |
| | | 100,00 % |

von Schroeder hat noch die Begriffe Rendementszahl (R) und Durchgerbungszahl (D) eingeführt, welche eine bessere Beurtheilung

¹⁾ Untersuchungen verschiedener Blössen. Dingler's polyt. Journ. 1893, Bd. 287, Heft 11, 12 u. 13.

über das seitens des Gerbers erzielte Lederrendement und über die Durchgerbung (namentlich beim Vergleiche mehrerer und verschiedener Leder) gestatten als dies sonst bei der procentischen Zusammensetzung der Fall ist.

Die Rendementszahl (R) eines Leders giebt an, wieviel Theile **lufttrocknes** lohbares Leder aus 100 Theilen Hautsubstanz hervorgegangen sind.

Beispiel: Ein Leder enthält im lufttrocknen Zustande 45,00 % Hautsubstanz:

$$R : 100 = 100 : 45,00$$

$$R = \frac{100 \cdot 100}{45} = 222,2.$$

Die Durchgerbungszahl (D) eines Leders giebt an, wieviel Theile Gerbstoff 100 Theile Hautsubstanz gebunden haben.

Beispiel: Ein Leder enthält im lufttrocknen Zustande 45 % Hautsubstanz und 30 % Gerbstoff (nicht auswaschbar):

$$D : 100 = 30 : 45$$

$$D = \frac{100 \cdot 30}{45} = 66,7.$$

Nach von Schroeder und Paessler liegt D nie höher als 100, da Hautsubstanz unter den bis jetzt beobachteten Verhältnissen nicht mehr Gerbstoff als ihr eignes Gewicht aufnimmt. Bei den meisten Ledern liegt D wesentlich niedriger.

Bestimmung des Zuckergehaltes¹⁾. Der Zuckergehalt wird meist nur dann bestimmt, wenn der Auswaschverlust sehr beträchtlich ist und wenn bei demselben die Nichtgerbstoffe gegenüber dem Gerbstoff vorwiegen, so dass eine Beschwerung mit Zucker vorzuliegen scheint. Geringe, aus den Gerbebrühen herrührende Zuckermengen finden sich in den meisten normalen Ledern; nach von Schroeder kann man für die unbeschwerten Leder als Durchschnitt einen Zuckergehalt von 0,25 % annehmen, wobei Schwankungen von Spuren an Zucker bis zu etwa 1,40 % vorkommen können. Bei nachweislich beschwerten Ledern betragen die Zuckergehalte 1,50 bis 16 und noch mehr Procent.

Zur Zuckerbestimmung sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Kupferlösung, enthaltend 69,2 g reinsten Kupfervitriol im Liter.

¹⁾ v. Schroeder, Bartel u. Schmitz-Dumont, Ueber Zuckerbestimmung und über die Zuckergehalte der Gerbmateriale, Gerbextrakte, Gerbebrühen sowie des unbeschwerten lohbaren Leders. Dingler's polyt. Journal, 1894, Bd. 293, Heft 10 ff.

2. Alkalische Seignettesalzlösung, enthaltend 346 g Seignettesalz und 250 g KOH im Liter.

3. Bleiessig. 300 g essigsäures Blei werden mit 100 g reiner Bleiglätte und etwa 50 ccm H_2O gut verrieben und auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers digerirt, bis der Brei weiss geworden ist. Die Masse wird in einem Literkolben gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und nach gutem Absitzen filtrirt.

4. Lösung von Natriumsulfat. Es ist zweckmässig, diese äquivalent dem Bleigehalte der Bleiessiglösung zu machen.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden 400 ccm des Auszuges (von der Bestimmung des Auswaschverlustes herrührend) auf genau 100 ccm (entsprechend 8,000 g Leder) konzentriert. Diese 100 ccm werden in einem trocknen Gefässe zur Ausfällung des Gerbstoffes mit 10 ccm Bleiessig versetzt, unter öfterem Umschütteln 15 Minuten stehen gelassen und durch ein trocknes Filter in ein trocknes Kölbchen filtrirt (das Filtrat muss gerbstofffrei sein). Zu 50 ccm des Filtrates (entsprechend $\frac{8 \times 50}{110} = 3,637$ g Leder) setzt man 5 ccm Natriumsulfatlösung und filtrirt,

nachdem der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, durch ein trocknes Filter. Von diesem Filter werden 40 ccm (entsprechend $\frac{3,637 \cdot 40}{55} =$

2,645 g Leder) zur Zuckerbestimmung verwendet. Man bringt hierzu in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas 30 ccm Kupferlösung, 30 ccm alkalische Seignettesalzlösung und 45 ccm Wasser und erhitzt den Inhalt über direkter Flamme bis zum Sieden; man setzt alsdann das Becherglas in ein bereitstehendes, siedendes Wasserbad und giebt die obigen 40 ccm unter Umrühren hinzu; man lässt das Becherglas von dem Zusatze der zu untersuchenden Flüssigkeit ab gerechnet genau 30 Minuten im kochenden Wasserbade stehen. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen mit Hilfe der Saugpumpe abfiltrirt, zuerst mit heissem Wasser und dann zur schnelleren Trocknung mit Alkohol und endlich mit Aether ausgewaschen. Zur Verbrennung event. im Kupferniederschlag enthaltener kleiner Mengen organischer Substanz wird das Röhrchen kurz erhitzt, dann reducirt man im H-Strom, lässt in demselben erkalten und bringt schnell zur Wägung. Die dem gefundenen Kupfer entsprechende Traubenzuckermenge findet man durch Multiplikation des ausgeschiedenen Kupfergewichts mit 0,469¹⁾.

¹⁾ Bei genauen Analysen empfiehlt es sich jedoch, nicht diesen Durchschnittsfaktor zu benutzen, sondern die dem Kupfer entsprechende Zuckermenge aus der in der Originalpublikation aufgeführten Tabelle abzulesen.

Das Gesamtvolumen der alkalischen Kupferlösung und der zugesetzten Flüssigkeit soll immer 145 ccm betragen.

Zur Beurtheilung von manchen Ledersorten, namentlich von gekalkten (ob dieselben genügend kalkrein gemacht worden sind) und von solchen, die vermuthlich mit H_2SO_4 geschwellt worden sind, kann es in manchen Fällen von Interesse sein, den Gehalt an Schwefelsäure (SO_3) und an Kalk (CaO) zu bestimmen.

Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk. 20,000 g des pulverförmigen Leders werden in einen Literkolben gebracht, mit 750 ccm ca. 10%-iger Salzsäure (30 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht und 720 ccm H_2O) übergossen und 24 Stunden lang bei 30–40° C. stehen gelassen. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit genau auf 1000 ccm aufgefüllt und filtrirt. Zur SO_3 -Bestimmung werden 250 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit 25 ccm 10%-iger Sodalösung (SO_3 -frei) durchfeuchtet, zur Trockne verdampft, vorsichtig verascht und in so viel HCl gelöst, dass die Flüssigkeit nur schwach sauer ist. Die SO_3 -Bestimmung erfolgt alsdann in bekannter Weise. Zur CaO -Bestimmung werden 500 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird verascht und die Asche in verdünnter HCl gelöst. Nach Ausfällung des Eisens etc. wird der Kalk nach bekannten Methoden ermittelt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes. Ein gewogener Streifen von ca. 25–30 cm Länge und 1–1,5 cm Breite wird in einem mit $\frac{1}{2}$ ccm-Theilung versehenen und zum Theil mit Hg gefüllten Glasrohre mit Hülfe einer Nadel vollständig unter das Quecksilber getaucht, so dass man das Volumen der vom Leder verdrängten Hg -Menge bis auf $\frac{1}{4}$ ccm ablesen kann. Das specifische Gewicht wird in bekannter Weise berechnet.

Eine andere Methode, welche bei allen weichen Ledern angewendet werden muss, ist die, dass man ein genau quadratisch geschnittenes und gewogenes Stück Leder mit Hülfe einer mit Nonius versehenen Schublehre nach allen Dimensionen bis auf 0,01 mm misst. Es wird alsdann das Volumen und aus diesem und dem Gewichte das specifische Gewicht des Leders berechnet. Dasselbe wird auf den mittleren H_2O -Gehalt des Leders angegeben; es muss demnach gleichzeitig auch eine Bestimmung des H_2O -Gehaltes ausgeführt werden.

Art der Gerbung. Es ist mit Hülfe chemischer Reaktionen nicht möglich, mit Sicherheit zu unterscheiden, mit welchen Gerbmaterien ein Leder gegerbt ist. Dem Fachmann sind zur Entscheidung in derartigen Fragen äussere Merkmale, wie Farbe, Schnitt etc. maassgebend. Simand führt an, dass die Gegenwart von Fichtenrindengerbstoff in einem Leder sich mit Sicherheit nachweisen lässt; um diesen Nachweis

zu führen, behandelt man nach seinen Angaben das zu untersuchende zerkleinerte Leder mit Wasser von 60° C., bis sich keine nennenswerthen Mengen auslaugbarer Stoffe mehr lösen. Wird diese Lösung von Gerbstoff mit Hilfe von Mg O befreit (in gleicher Weise wie dies (S. 599) bei der Kohnstein-Simand'schen Methode zur Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren in Gerbebrühen beschrieben wurde), so erscheint die Flüssigkeit an der Oberfläche intensiv grün und die Farbe verschwindet, wenn aller Gerbstoff ausgefällt ist. Ist das Leder nur mit Fichtenrinde gegerbt, so zeigt sich die Flüssigkeit kurze Zeit nach dem Zugeben von Mg O und nach dem Umschütteln hellgrau bis silbergrau gefärbt, welche Färbung bald in ein Gelbbraun übergeht; ist Fichtenrinde nur zur Angerbung benutzt worden, so tritt die grüne Färbung erst nach einiger Zeit auf, nachdem schon ein mehr oder weniger gefärbter Niederschlag sich ausgeschieden hat.

Prüfung auf Durchgerbung (Essigsäureprobe). Jedes Leder soll bis ins Innere und möglichst gleichmässig durchgerberbt sein. Man überzeugt sich davon, indem man das betreffende Leder an der stärksten Stelle (an der Rückenlinie in der Schwanzgegend) anschneidet und den Schnitt mit dem Auge prüft. Eine empfindlichere Methode ist die Essigsäureprobe, für welche ebenfalls aus dem stärksten Theile ein Stück herausgeschnitten wird; man schneidet sich alsdann mehrere möglichst genau 1,5 mm starke und etwa 4 cm lange Lederschnitte, was am zweckmässigsten mit einem für diesen Zweck konstruirten, mikrotomähnlichen Lederschneideapparat¹⁾ ausgeführt wird. Diese Schnitte legt man genau zwei Stunden in 30%-ige Essigsäure (1,0412 spec. Gew. bezw. 5,85° Bé.). Satt durchgegerbtes Leder verändert sich hierbei nicht, schwillt nur wenig auf und färbt die Essigsäure bräunlich. Leder, welches nicht genügend durchgegerbt ist, quillt stark auf und zeigt, wenn man dasselbe gegen das Licht betrachtet, in der Mitte einen transparenten gelblichen Streifen.

Prüfung auf Haltbarkeit. Man hat mehrere Apparate vorge schlagen, um damit die verschiedenen Ledersorten auf Reissfestigkeit (namentlich wichtig bei Riemen- und Blankleder²⁾), auf Widerstand gegenüber Reibung (Sohlleder) und gegenüber Knickung (Oberleder) untersuchen zu können. Zur Anwendung kommen jedoch nur die Apparate zur Bestimmung der Reissfestigkeit, bei welchen gleichzeitig die Dehnbarkeit des Leders ermittelt wird. Es können für diesen Zweck dieselben Apparate verwendet werden, wie zur Prüfung von Tuchen, Seilen,

¹⁾ Zu beziehen durch Mechanikus Meissner, Freiberg i. S.

²⁾ C. Bach, Festigkeit und Dehnung von Treibriemenleder. Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing., 1884, S. 740.

Metallen und dergl. Fecken-Kirfel in Aachen hat einen derartigen Apparat speciell zur Prüfung von Leder konstruirt. Von zwei Riemenledern mit gleicher Reissfestigkeit ist dasjenige das bessere, welches die geringere Dehnbarkeit besitzt. Die Reissfestigkeit eines guten Riemenleders soll mindestens 3 kg pro qmm Querschnitt betragen. Eine Erhöhung des Wassergehaltes, sowie des Fettgehaltes erhöht im Allgemeinen die Reissfestigkeit.

Es ist sehr wichtig, dass die zur Prüfung dienenden Stücke immer von der gleichen Stelle der Häute genommen werden.

Prüfung auf Wasseraufnahme. Diese Prüfung ist von Werth bei der Untersuchung von Sohl- und Vacheleder; ein derartiges Leder wird im Allgemeinen um so besser sein, je weniger Wasser es beim Einlegen in H_2O aufnimmt. Man legt ein Stück Leder von etwa 20 g Gewicht (in einem anderen Stücke ist eine H_2O -Bestimmung auszuführen) in eine flache Schale und begiesst es mit Wasser, bis es davon bedeckt ist; man wiegt nunmehr das Leder allständig und legt es wieder ins Wasser; man setzt dies fort, bis das Maximum der Wasseraufnahme erreicht ist. Bei Beobachtung der angeführten Vorsichtsmaassregeln sind beträchtliche Auslaugungen, die das Endergebnis nachtheilig beeinflussen könnten, nicht zu befürchten. Es ist unbedingt nothwendig, dass bei der Angabe der Wasseraufnahme in Procenten der Ledermenge stets ein gleicher H_2O -Gehalt (am besten nach dem Vorschlage von Schroeder ein solcher von 18,00 %) zu Grunde gelegt wird; nur dann sind Vergleiche zulässig.

Sämischleder¹⁾ soll sich weich und tuchartig angreifen, dabei bei einem gewissen Zuge grosse Zähigkeit aufweisen.

¹⁾ von Schroeder und Paessler, Untersuchungen über Sämischleder und dessen Zusammensetzung. Dingl. polyt. Journ. 1895, Bd. 295, H. 9.