

Angewendetes Natriumnitrit g	Stickoxyd cc	Stickstoff g	Procente Stickstoff
0,1557	49,60	0,03110	19,97
0,1461	46,60	0,02922	20,00
0,1451	46,30	0,02903	20,01
			19,993

— ein Resultat, wie es von keiner anderen Methode übertroffen und sicher von wenig anderen erreicht wird. Da nun meine Methode zugleich eine der kürzesten ist, so sehe ich nicht ein, warum man sie zum Vortheil derjenigen von Ulsch aus den agrikulturchemischen Laboratorien ausschliessen solle.

Die Theorie des Sämischtprocesses.

Von

Dr. W. Fahrion.

Obgleich meine diesbez. Versuche (vgl. S. 172 d. Z.) noch nicht abgeschlossen sind, sehe ich mich durch einen in „Der Gerber“ No. 409 erschienenen Artikel: Ein Wink für die Degrasuntersuchung von W. Eitner, genehmigt. Weiteres darüber zu veröffentlichen. Indem ich mich darauf beschränke, die Einwände zu widerlegen, welche Eitner gegen die Oxydationstheorie vorbringt, will ich nur beiläufig bemerken, dass diese Theorie, d. h. die Annahme einer Oxydation des Thrans bei der Sämischtgerbung, schon alt ist und durch meine Versuche nur bestätigt wurde. Ausserdem bin ich auch heute noch nicht der einzige, der hierin die Ansichten Eitner's nicht theilt; so bemerkt z. B. R. Jahoda (S. 326 d. Z.), die von W. Eitner ausgesprochene Ansicht, dass der „Degasbildner“ aus Thran durch Berührung mit der Haut entstehe, entbehre jeder wissenschaftlichen Begründung.

Zunächst findet Eitner den „Degasbildner“ stets stickstoffhaltig, auch wenn er vor seiner Abscheidung aus dem Degras letzteren nach meinen Angaben durch Ausschütteln mit Äther und Wasser reinigt. Ich darf in dieser Beziehung wohl auf meine Abhandlung: Über einen im Thran vorkommenden, angeblich stickstoffhaltigen Körper (S. 446 d. Z.) verweisen. Den Misserfolg kann ich mir nur dadurch erklären, dass das Ausschütteln nicht oft genug vorgenommen und dass der ätherischen Lösung nicht die Zeit zur völligen Klärung gelassen wurde. Unmittelbar nach dem Ausschütteln ist dieselbe durch feine stickstoffhaltige Flocken stark getrübt, welche sich nur ausserordentlich langsam absetzen und auch

theilweise durch's Filter gehen, so dass man in diesem Fall wohl noch eine qualitative Reaction auf Stickstoff bekommen kann. Die Menge desselben kann aber unter keinen Umständen von Bedeutung sein. Leider hat Eitner keine quantitativen Zahlen angegeben.

Während ferner F. Simand zugibt, dass der „Degasbildner“ in Äther etwas löslich ist, erklärt ihn Eitner für vollständig unlöslich in Äther. Diese Behauptung ist mir unverständlich, denn um ihre Unrichtigkeit einzusehen, braucht man nur aus einem ganz beliebigen Thran oder Degas die betreffende Substanz das eine Mal mit Petroläther, das andere Mal mit Schwefeläther abzuscheiden (am besten nach der von mir für die Bestimmung der Oxysäuren im Leinölfirniß angegebenen Methode (S. 540 d. Z.). Man wird stets eine sehr bedeutende Differenz erhalten, welche doch nur durch einen Körper bedingt sein kann, der in Petroläther unlöslich, in Äther dagegen löslich ist. So lange die Constitution der im Thran vorkommenden ungesättigten Fettsäuren nicht vollständig aufgeklärt ist, nenne ich die mit Petroläther abgeschiedene Substanz Gesammtoxy säuren, die mit Schwefeläther abgeschiedene die feste und die Differenz beider, die in Äther lösliche, die flüssige Oxysäure. Nachstehend seien einige Bestimmungen dieser Substanzen in Thran- und Degrassorten angegeben, welche sämmtlich doppelt ausgeführt sind.

	Gesamt- Oxysäuren Proc.	Feste Oxysäure Proc.	Demnach von den Gesamt- oxysäuren in Äther löslich Proc.
Heller Fischthran . . .	0,74	0,31	58,1
Dampfmedicinalthran . . .	3,24	0,80	75,3
Sehr alter Robbenthran . . .	4,21	1,70	59,6
Dorschleberthran . . .	0,98	0,19	80,6
Sämisich-Moëllon daraus (wasserfrei)	15,09	4,72	68,7
Thunfischthran . . .	2,26	0,59	73,9
Sämisich-Moëllon daraus (wasserfrei)	12,06	3,86	68,0

Aus obigen Zahlen ergibt sich, dass, wie dies auch zu erwarten ist, das Verhältniss der flüssigen zur festen Oxysäure in verschiedenen Thranen verschieden ist und sich auch bei der weiteren Oxydation in ein und demselben Thran ändert. Kein Zweifel dürfte aber mehr daran sein, dass man, wie ich schon in meiner ersten Abhandlung erwähnte, zu niedrige Zahlen erhält, wenn man nach dem Vorschlag Simand's (Der Gerber No. 391) den „Degasbildner“ statt mit Petroläther mit Schwefeläther abscheidet.

Bei der Bestimmung der Oxysäuren können Irrthümer aus dem Grunde entstehen, weil die flüssige Oxysäure bei längerem Erwärmen, wahrscheinlich in Folge Anhydridbildung¹⁾, in Äther theilweise unlöslich wird. Wenn man daher die mit Petroläther abgeschiedenen Gesammttoxysäuren längere Zeit bei 100° trocknet oder zum Zweck der Reinigung wiederholt mit heißem Wasser behandelt, so gelingt es nicht mehr, ihnen die ganze Menge der ursprünglich vorhandenen flüssigen Oxysäure durch Äther zu entziehen. In Folge dessen muss die Bestimmung der Gesammttoxysäuren und der festen Oxysäure stets in zwei getrennten Operationen vorgenommen werden.

Endlich erhielt Eitner bei der Behandlung von Thran mit Salpetersäure ein Product, das sich von dem „Degrasbildner“ hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass es in Alkohol nicht vollständig löslich ist. Dies ist sehr leicht möglich, denn bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Thran entstehen je nach der Concentration der Säure, der Höhe der Temperatur und der Dauer der Einwirkung verschiedene und schliesslich auch solche Oxydationsproducte, welche in Alkohol unlöslich sind. Nimmt man aber die Säure nicht zu concentrirt und steigert die Temperatur nicht zu hoch, so kann man sehr gut zu Oxydationsproducten gelangen, welche in Alkohol vollständig löslich sind und auch in ihren sonstigen Eigenschaften der aus Degras abgeschiedenen Substanz sehr nahe kommen, wenn nicht vollständig damit übereinstimmen.

Auch die Gründe, welche Eitner für seine Hauttheorie aus der Praxis anführt, erweisen sich bei näherer Betrachtung als nicht stichhaltig. Er sagt zunächst: Wenn der Sämischtprocess auf einer Oxydation des Thrans beruht, so müsste es möglich sein, mit allen jenen Fettstoffen, welche die Bildung von Oxyfettsäuren in grösserer Menge begünstigen, Sämischtleder und Degras zu erhalten. Dies ist auch der Fall. Ich habe entsprechend vorbereitete Hautblösse zum Zweck der Überführung in Leder mit Leinöl behandelt und es gelang mir, bei genügend langer Einwirkung und sorgfältiger Überwachung des Prozesses ein Product zu erzielen, welches dem Sämischtleder in seinen Eigenschaften ziemlich nahe kommt. Auch beim Einwalken in sämischtgares Leder wird das Leinöl, ebensogut wie der Thran, oxydiert und man kann auf diese Weise zu Producten gelangen, welche an Oxysäuren reich

¹⁾ Auf diese Eigenschaft der Oxysäuren haben beim Leinöl Bauer und Hazura schon vor mehreren Jahren hingewiesen; vgl. d. Z. 1888, 456.

sind und, mit Wasser emulgirt, ganz vorzügliche Lederschmiermittel bilden²⁾. Von dem gewöhnlichen Degras unterscheidet sich dieser Leinöldegras hauptsächlich dadurch, dass seine Oxysäuren nicht fest und zwar in Petroläther unlöslich, in Schwefeläther dagegen vollständig löslich sind.

Wenn demnach zur Erzeugung von Sämischtleder nicht gerade unbedingt Thran nothwendig ist, so findet die Thatsache, dass seit langer Zeit ausschliesslich Thrane für diesen Zweck angewendet wurden, ihre einfache Erklärung in deren chemischer Zusammensetzung. Nur die Thrane liefern bei der Oxydation eine feste Oxyfettsäure, welche außer in Petroläther auch in Äther unlöslich ist. Die ungesättigte Fettsäure, aus welcher diese Oxysäure entsteht, ist für die Thrane charakteristisch und findet sich in keinem anderen Fett. Über ihre Zusammensetzung kann ich noch keine endgültigen Angaben machen, doch ergibt sich aus den bis jetzt erhaltenen Resultaten mit Sicherheit, dass ihr Wasserstoffgehalt niedriger ist, als bei allen bis jetzt bekannten ungesättigten Fettsäuren und dass sie demnach mehr als drei doppelte Bindungen enthält. Dies erklärt die grosse Oxydationsfähigkeit der Thrane und macht die letzteren zur Sämischtgerbung in hervorragendem Maasse geeignet, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass hiebei der festen Oxysäure noch eine besondere Rolle zufällt. Es ist also ganz natürlich, dass, wie Eitner anführt, in der Crown- und Fettgarlederfabrikation eine Fettcomposition um so besser wirkt, je mehr sie Thran enthält.

Auch die Annahme, dass die Oxysäuren sich nur in statu nascendi mit der Hautfaser zu Sämischtleder verbinden, halte ich vollständig aufrecht. Wenn Eitner dagegen anführt, dass es möglich sei, mit dünnem, französischem Moëllon Sämischtleder zu erzeugen, so erklärt sich dies einfach daraus, dass der betreffende Moëllon nicht hoch oxydiert ist, sondern noch viel ungesättigte Fettsäuren enthält, welche bei ihrer Oxydation den Sämischtprocess veranlassen. Ich fand dies durch die Analyse eines französischen Lackleder-Moëllons bestätigt. Der selbe enthielt (wasserfrei) nur 6,69 Proc. Gesammt- und 0,64 Proc. feste Oxysäuren und hatte die Jodzahl 117,0 (darüber später). Als Hautblösse damit behandelt wurde, war eine, wenn auch langsame gerbende Einwirkung nicht zu erkennen. Dass diese aber nicht durch die schon vorher in dem Moëllon

²⁾ Bekanntlich findet auch das gewöhnliche, unoxydierte Leinöl bei seinen Ledersorten Verwendung als Schmiermittel.

enthaltenden Oxsäuren bedingt wird, geht aus der Zusammensetzung des Moëllons hervor, welcher von der theilweise gegerbten Haut abgepresst wurde. Derselbe enthielt statt 6,69 8,63 Proc. Gesammtoxsäuren und die Jodzahl war auf 97,3 gesunken. Zur Bestimmung der festen Oxsäure reichte die Substanz nicht.

Wenn Eitner des Weiteren meint, durch die obige Annahme würde ja die Wirkung des Degas als Schmiermittel illusorisch, so ist mir dieser Einwand nicht ganz klar. Es ist doch entschieden zweierlei, ob man Thran auf Hautblösse, oder aber oxydirten Thran, Degas, auf fertig gegerbtes Leder einwirken lässt, in welchem die Hautfaser schon eine Verbindung mit Eichenrinden- oder einem anderen pflanzlichen Gerbstoff eingegangen ist. Während im ersten Fall der Thran am besten wirkt, welcher in Folge eines hohen Gehalts an ungesättigten Fettsäuren die grösste Oxydationsfähigkeit hat — tragen Thranen kann bekanntermaassen durch Kupfersalze nachgeholfen werden —, ist es bei der Verwendung des Degas als Schmiermittel gerade umgekehrt. Hier wird eine chemische Einwirkung, eine weitere Oxydation nicht gewünscht, sie wird sogar gefürchtet, weil sie sich in ihren letzten Consequenzen in dem bekannten Process des Ausharzens äussert. Der genügend oxydirte Moëllon wirkt auf das Leder nur mechanisch. Während letzteres durch das unoxydirte Fett Geschmeidigkeit erhält, verleiht ihm das oxydirte Fett (die Glyceride der Oxsäuren) die eigentliche „Nahrung“, den milden und vollen Griff.

Ferner sagt Eitner: Wenn es bei dem Umwandlungsprocess des Thrans in Degas nur auf die grösstmögliche Berühring mit Luft ankäme, so müsste es möglich sein, Degas herzustellen, wenn man den Thran mit anderen Körpern als Haut, welche eine grosse Oberfläche wie diese bilden, jedoch stickstofffrei sind, in gleicher Weise behandelt. Dies ist nun auch der Fall und zwar in vollem Umfang. Eitner hat Baumwollgarn, Holzwolle und Asbest mit Thran getränkt und dadurch letzteren oxydirt. Über die erhaltenen Producte geht er mit der kurzen Bemerkung weg, sie seien weder Degas, noch können sie überhaupt mehr als Schmiermittel verwendet werden. Letzteres erklärt sich einfach daraus, dass die Producte in Folge zu weit fortgeschritten Oxydation zu dick geworden sind. Warum hat aber Eitner in diesen Producten den „Degasbildner“ nicht bestimmt? Er würde gefunden haben, dass die Menge desselben bedeutend zugenommen hat.

Einen der obigen Versuche habe ich in folgender Weise wiederholt. Es wurden gleichzeitig Stücke von Sämischtleder und ein grösseres Stück Baumwolltricot mit demselben Fischthran vollkommen durchtränkt und an der Luft liegen gelassen. Schon am zweiten Tag war an dem veränderten Geruch zu bemerken, dass eine starke Oxydation im Gange war. Nach 4 Tagen wurden sowohl die Lederstücke als das Tricot in kleine Stücke zerschnitten und mit Äther ausgelaugt. Die ätherischen Lösungen wurden in bekannter Weise gereinigt. So erhielt man schliesslich zwei Producte, welche in Aussehen, Geruch und sonstigen Eigenschaften vollständig übereinstimmten: gelbrothes, syrudpicktes Öl, leicht löslich in Äther, löslich in Petroläther, theilweise löslich in Alkohol. Nur war das mittels Baumwolle erhaltene etwas dünnflüssiger. Die Analyse ergab:

	Gesammt- oxsäuren	Feste Oxsäure
Fischthran	0,50	0,26
Moëllon daraus mit Sämischtleder	18,24	8,78
- Baumwolle	23,38	7,52

Beim innigen Vermischen mit etwa 20 Proc. Wasser lieferten beide Producte hellgelbe, bleibende Emulsionen, welche in Geruch und Aussehen nicht zu unterscheiden waren und beim Schmieren auf lohgares Leder gleich vorzüglich wirkten.

Ein weiterer hauptsächlicher Beleg dafür, dass die Gewinnung von Degas aus Thran und Sämischtleder ein reiner Oxydationsprocess ist, zu welchem irgend eine stickstoffhaltige Substanz nicht erforderlich ist, sei in Folgendem gegeben. Bei der Oxydation legt sich der Sauerstoff an die doppelten Bindungen der ungesättigten Fettsäuren an. Es ist daher zu erwarten, dass das entstehende Product, der Moëllon, eine bedeutend niedrigere Jodzahl haben wird, als der entsprechende Thran, indem ja die Hübl'sche Jodzahl ein Maass für die Menge der ungesättigten Fettsäuren bildet. Ferner ist zu vermuten, dass, analog wie beim Trocknen des Leinöls, welcher Process von Mulder und später von Hazura und Bauer eingehend studirt wurde, auch beim Degasprocess die Menge der freien Fettsäuren zunimmt. Beides trifft nun zu, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

	Freie Fettsäuren	Jod- zahl
Dorschthran	8,6	143,0
Sämischt-Moëllon daraus	15,4	59,5
Fischthran	13,6	191,1
Moëllon daraus mit Sämischtleder	18,7	96,9
- Baumwolle	19,9	116,1

Was die Bestimmung der Jodzahl betrifft, so kam an der Wiener Versuchsstation

Meerkatz (Gerber No. 359 S. 181) seinerzeit zu dem Resultat, dass diese Bestimmung für die Thiane nutzlos sei, weil je nach dem angewandten Jodüberschuss ganz verschiedene Resultate erhalten werden. Das Letztere ist vollkommen richtig und gilt für alle trocknenden Öle, wofür ich nur auf die kürzlich erschienene Arbeit von Holde verweise (S. nächstes Heft). Wenn man indessen immer unter genau denselben Bedingungen arbeitet, so erhält man sehr gut brauchbare Vergleichswerte von genügender Übereinstimmung.

Die freien Fettsäuren wurden bestimmt, indem 1 bis 2 g Substanz in 20 cc Äther und 10 cc Alkohol gelöst und die Lösung mit wässriger $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge und Phenolphthalein titriert wurde. Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurde das Resultat auf Ölsäure umgerechnet.

Um die Thatsache, dass die „gerbende Substanz“ in den Thranen schon fertig gebildet vorkommt und die Menge derselben bei längerem Stehen fortwährend zunimmt, erklären zu können, nimmt Eitner an, die Vermehrung werde durch die Anwesenheit einer „Eiweissubstanz, welche man als Fischleim bezeichnet“, bedingt. Wenn man die Thiane im frischen Zustand erhitzte, so coagulire jene Substanz und die Vermehrung des „Degrasbildners“ bleibe alsdann unwesentlich. Eine Mitwirkung der Luft sei bei dieser Vermehrung ausgeschlossen. Die Thatsache, dass die Hautblössen sich beim Verwalken auf Degas nach und nach auflösen und verschwinden, gebe eine weitere, auch dem Nichtpractiker einleuchtende Erklärung des Entstehens des Degas.

Am wenigsten glücklich gewählt dürfte der letztere Beweisgrund sein, denn dass das Verschwinden der Hautblössen kein chemischer, sondern ein rein mechanischer Prozess ist, liegt in der Natur der Sache. Durch das oft wiederholte Einwalken, das Eindringen des Thrans in die Poren der Haut bez. des Leders, die Oxydation des Thrans und den nachherigen sehr starken Druck beim Auspressen muss naturgemäss der Zusammenhang der Hautfasern mehr und mehr gelockert werden, so dass solche mit in den Degas übergehen. Bei der Analyse findet man ja auch jene „Hautfragmente“ als mechanische Beimengung im Degas vor, wie schon Jean zeigte (vgl. Benedikt, Analyse der Fette S. 155).

Aber auch die andere Behauptung Eitner's, dass die Zunahme der „gerbenden Substanz“ ohne Mitwirkung der Luft nur durch die Anwesenheit einer eiweissartigen Substanz veranlasst werde, kann ich

durch eine Reihe von Versuchen widerlegen. Ich will davon nur einige mittheilen, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	Gesamt- oxyäuren Proc.	Feste Oxyäure Proc.	Jodzahl	Freie Fettsäuren Proc.	Gewichts- Veränderung Proc.
Fischthran	0,50	0,26	191,1	13,6	—
- 10 Tage auf einem Uhrglas der Luft ausgesetzt . .	2,34	0,75	183,1	13,8 + 1,05	
Fischthran, 10 Stunden auf 120° erhitzt . .	3,94	0,82	170,2	13,5 — 0,98	
Dampfmedicinalthran	3,24	0,80	149,3	3,2	—
6 Stunden auf 120° erhitzt	4,73	1,23	137,3	3,3 — 0,80	

Der angewandte Fischthran, welcher sich wegen seiner hohen Jodzahl besonders zu solchen Versuchen eignet, war vollständig klar und gab bei wiederholter sorgfältigster Prüfung auf Stickstoff (mit Natronkalk, durch Schmelzen mit Natrium und nach Kjeldahl) stets ein negatives Resultat, enthielt also keinerlei Eiweissubstanzen. Dennoch hatte durch blosses Stehenlassen an der Luft auf einem flachen Uhrglas in einer etwa 1 mm dicken Schicht der Gehalt an „Degrasbildner“ nach 10 Tagen um mehr als das Dreifache zugenommen. Diese Zunahme war begleitet von einer Verminderung der Jodzahl, sowie von einer Erhöhung des Gewichts in Folge Sauerstoffabsorption, denn, dass der Thran aus der Luft Stickstoff aufnimmt, ist doch wohl nicht anzunehmen!

Wie vorauszusehen, war die Vermehrung des „Degrasbildners“ noch beträchtlicher, als der Thran 10 Stunden lang in einer Porzellanschale in einen auf 120° erhitzten Trockenschrank gestellt wurde. Eine Gewichtszunahme ist hier natürlich nicht zu erwarten, indem dieselbe durch den Verlust an flüchtigen Stoffen übertroffen wird. Der Thran hatte sich durch das Erhitzen dunkler gefärbt, von einer Ausscheidung einer krümligen Masse war jedoch keine Spur zu beobachten. Nur an den Rändern war etwas Thran verharzt.

Um aber eine etwaige Mitwirkung von Eiweissstoffen von vornherein auszuschliessen, wurde zu einem weiteren Versuch ein sogenannter Dampfmedicinalthran angewendet. Dieser wird, bevor er in den Handel kommt, mit Wasserdampf behandelt, wodurch etwa vorhandene Eiweissstoffe coagulirt und bei der nachherigen Klärung beseitigt würden. Der Thran stellt ein vollkommen klares, hellgelbes Öl dar und, wie aus der Tabelle

zu ersehen, war auch hier nach 6ständigem Erhitzen auf 120° der Gehalt an „Degrasbildner“ gestiegen, die Jodzahl gesunken.

Um zu zeigen, dass auch beim Degras-process Sauerstoffaufnahme stattfindet, habe ich 2 gewogene Stücke Sämischleder mit den beiden vorerwähnten Thranen getränkt, wieder gewogen, 5 Tage an der Luft liegen gelassen und abermals gewogen. Die Gewichtsvermehrung betrug bei dem Fischthran 9,65, bei dem Dampfmedicinalthran 7,47 Proc. des angewandten Thrans.

Wie schon angeführt, könnte ich noch eine Reihe weiterer Beispiele mittheilen, welche sämmtlich dasselbe Resultat lieferten. Indessen dürften die obigen genügen, um wiederholt zu zeigen, dass der sog. „Degrasbildner“ eben nichts anderes ist, als ein Oxydationsproduct der ungesättigten Fettsäuren des Thrans, und dass somit die von mir vorgeschlagene Bezeichnung Oxsäuren die richtigere ist.

Zu verwundern ist nur, dass man an der Wiener Versuchsstation nicht schon früher darauf aufmerksam wurde, welche bedeutende chemische Veränderung die Thrane durch blosses, längere Zeit fortgesetztes Erhitzen erleiden. Wenn Eitner in seiner ersten Abhandlung sagt (Gerber No. 382 S. 171), dass der Thran in früherer Zeit vor seiner Verwendung in der Lohgerberei immer ausgekocht wurde, „weil man aus Erfahrung wusste, dass der gekochte Thran ein besseres Lederschmiermittel abgibt und dass er weit ungefährlicher in Bezug auf das Ausharzen ist, als ungekochter Thran“, so trifft dies vollständig zu und jene Erfahrung findet ihre nachträgliche wissenschaftliche Begründung darin, dass eben der Thran durch das Auskochen theilweise oxydirt und dadurch in seiner Zusammensetzung dem Moëllon ähnlicher wird.

Nachdem ich nun glaube, die Einwände Eitner's gegen die Oxydationstheorie genügend beleuchtet zu haben, veranlasst mich ein weiterer Theil des Eitner'schen Artikels, zum Schluss auf die Fabrikation von „Kunstdegras“ etwas näher einzugehen. Da, wie Eingangs erwähnt, die Ansicht, dass der Thran bei der Sämisichgerbung oxydirt werde, alt ist, so wurden schon vor längerer Zeit Versuche gemacht, Degras durch anderweitige Oxydation von Thran herzustellen. Chemische Agentien, wie Salpetersäure, chromsaure oder unterchlorigsaure Salze u. dgl. sind von vornherein ausgeschlossen, weil die entstehenden Nebenproducte, welche auf das Leder schädlich einwirken würden, nicht vollständig zu entfernen sind. Ausserdem sind so dargestellte Producte stets

dunkel gefärbt und zeigen nicht den angenehmen Moëllon-, sondern einen mehr oder weniger schlechten Geruch. Es bleibt somit für die Oxydation nur die Luft oder der Sauerstoff übrig. Eitner behauptet allerdings, dass auf diesem Wege eine nennenswerthe Veränderung des Thrans nicht zu erreichen sei und stützt sich dabei auf einige Versuche (Gerber No. 382 S. 170), aus denen hervorgehen soll, dass der Thran weder beim Erwärmen, noch bei der Behandlung mit Luft oder Sauerstoff wesentlich verändert werde. Zwar hatte in allen diesen Fällen das spec. Gewicht zugenommen, doch wurde dies einfach durch Entweichen flüchtiger Stoffe erklärt. Auch der Gehalt an „Degrasbildner“ hatte sich, wenn auch unbedeutend, vermehrt und zwar beim einfachen Erhitzen auf 150 bis 160° um 0,12, beim Behandeln mit Luft um 0,30 und endlich beim Behandeln mit Sauerstoff um 0,35 Proc. Von dieser Vermehrung wurde jedoch gar keine Notiz genommen. Dass sie nicht beträchtlicher war, hat verschiedene Ursachen. Zunächst wurde zu den Versuchen ein Thran benutzt, der selbst schon sehr hoch oxydirt war, indem er 6,59 Proc. „Degrasbildner“ enthielt. Die weitere Oxydation wird aber naturgemäss immer schwieriger, je mehr Oxydationsprodukte vorher schon vorhanden sind. Ferner fehlte bei den Versuchen die feine Vertheilung, die Darbietung einer möglichst grossen Oberfläche an die Luft oder den Sauerstoff und schliesslich wurden dieselben eben nicht lange genug fortgesetzt. Nachdem, wie oben gezeigt wurde, der Thran schon bei längerem Stehen an der Luft und noch mehr beim Erwärmen sich oxydirt, so ist gar nicht einzusehen, warum nicht durch geeignete Behandlung mit Luft ein hochoxydirter Thran darzustellen sein sollte. Dies ist nun auch in Wirklichkeit sehr gut möglich. Villon erwähnt in seinem Buch: „Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux“ S. 250 mehrere diesbezügliche Verfahren³⁾, unter anderen auch ein der Firma Schill & Seilacher patentierte. Das letztere ist allerdings nicht ganz richtig beschrieben und auch hier kann nicht der Ort zu einer eingehenden Schilderung sein. Nur so viel sei erwähnt, dass der erwärmte Thran mit Hilfe von gepresster

³⁾ In jüngster Zeit war auch von „elektrischem Degras“ die Rede. Der Thran soll dabei durch Luft, welche mittels starker elektrischer Funken ozonisiert wurde, oxydirt werden. Ein Muster von angeblich elektrischem Degras, das mir unter die Hände kam, enthielt indessen viel Hautfragmente, war also nicht oder jedenfalls nicht vollständig auf obigem Wege hergestellt.

Luft ausserordentlich fein vertheilt und gleichzeitig oxydirt wird. Die Resultate waren ganz gut, und um nur ein Beispiel anzuführen, gebe ich nachstehend die Zusammensetzung eines Thrans, sowie die des entsprechenden, nach dem obigen Verfahren daraus gewonnenen (wasserfreien) Moëllons.

		Thran	Moëllon
Gesammtoxysäuren . . .	Proc.	1,10	18,20
Feste Oxyäure	-	0,27	7,23
Freie Fettsäuren	-	7,2	11,6
Jodzahl		185,4	119,2

Wie man sieht, ist die Oxydation des Thrans sehr weit vorgeschritten und wurden denn auch die nach obiger Methode dargestellten Degras in der Praxis sehr günstig beurtheilt. So schrieb z. B. Eitner selbst am Schluss eines Artikels in No. 308 des „Gerber“ S. 150, dass das nach der Methode Schill & Seilacher erhaltene Product in seinen Eigenschaften dem Sämischem Moëllon sehr nahe komme und dass er mit demselben Schmierversuche angestellt habe, welche zu seiner vollsten Zufriedenheit aus gefallen seien. Interessant ist ferner, dass Eitner in demselben Artikel nicht nur das Ausharzen als Folge einer Oxydation anerkennt, sondern auch von „völlig oxydirtem Natur-Moëllon“ sowie von einer Oxydation „ausserhalb des Sämischemprocesses“ spricht, dass er mithin damals der Oxydationstheorie lange nicht so schroff gegenüberstand wie heute.

Wenn nun auch sehr brauchbare Schmiermittel nach dem obigen Verfahren zu erhalten sind, so haften dem letzteren doch in technischer Beziehung Mängel an, welche schon vor längerer Zeit dazu führten, das Verfahren vollständig zu verlassen und zu der alten Methode der Degrasgewinnung aus Thran und Sämischem Leder zurückzukehren.

Zur Geschichte des Sapocarbol, Creolin und Lysol.

In den vielfachen Besprechungen, welche die in der Überschrift genannten Desinfectionsmittel in verschiedenen Fachschriften gefunden haben, ist über den Ursprung und die Geschichte derselben nur wenig zu finden; meistens sind darüber so ungenaue Angaben gemacht, dass dadurch z. Theil ganz falsche Ansichten in die Öffentlichkeit gedrungen sind. Es dürfte deshalb interessiren, über die Entstehungsgeschichte obiger Desin-

fectionsmittel einige zuverlässige Mittheilungen zu hören.

Im Juni 1884 wurden zuerst durch die Chemische Fabrik Eisenbüttel in Braunschweig Lösungen von Seife in Theerölen und Lösungen von Kresolen in Seifen dargestellt und unter dem Namen Sapocarbol I und II als neue Desinfections- und Insekten tödende Mittel in den Handel gebracht. Sapocarbol I ist eine Lösung von Kaliseife in Kresol; es ist in Wasser in jedem Verhältniss klar löslich, ohne jedn Ausscheidung bei längerem Stehen. Sapocarbol II ist eine Lösung von Natronharzseife in Theeröl, welche mit Wasser eine starke, weisse Emulsion gibt, die wochenlang steht.

Beide Sapocarbole wurden von der Chemischen Fabrik Eisenbüttel s. Z. zum Patent angemeldet, aber trotz aller Mühe und Beschwerden einfach abgewiesen. Die erste Erwähnung des Eisenbütteler Sapocarbols geschieht von Herm. Hager (Pharm. Centr. 1884, 290).

Zur Zeit der Choleraepidemie 1884 gingen ziemlich grosse Mengen Sapocarbol nach Frankreich, allein in Deutschland vollzog sich die Einführung sehr langsam, wohl weil es verschmäht wurde, sich einer marktschreierischen Reclame zu bedienen.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Nessler wurde dann noch, besonders zur Vertilgung der Blutlaus und anderer schädlichen Insekten, aus dem Sapocarbol I und Fuselöl das „Eisenbütteler Insektengift“, „Amylocarbol“ dargestellt, welches aber, seines unangenehmen Geruches wegen, auf Widerstand Seitens der Verbraucher stiess.

Ich liess dann i. J. 1887 an Stelle des Fuselöls Petroleum als Zusatz zum Eisenbütteler Insektengift verwenden; dasselbe enthielt 20 Proc. Petroleum und war in Wasser in jedem Verhältniss klar löslich. Dieses verbesserte Eisenbütteler Insektengift empfahl ich in stark verdünnter wässriger Lösung gegen alle Pflanzenschädlinge, namentlich gegen Blutlaus und Phylloxera. Später wurde ausschliesslich das reine Sapocarbol I als Insektengift verwendet. Nach amtlich angestellten eingehenden Versuchen ist das Eisenbütteler Sapocarbol vom Königl. Preuss. Ministerium für Landwirthschaft zur Vertilgung der Blutlaus öffentlich empfohlen worden.

Schon 1885 versandte ich unter der Bezeichnung Sapocarbol pur. No. 00 an eine Reihe von Universitätshospitälern und bacteriologischen Instituten, sowie an das Kaiserliche Reichsgesundheitsamt ein neues reines Sapocarbol für chirurgische Zwecke; es