

der angewandten Chemie empfangen, doch jede Unterstützung wird auch ihren Lohn finden. Nur Schulen mit den nötigen Anschauungsmitteln sind in der Lage, den Hochschulen und Betrieben junge Leute zu schicken, die eine Grundlage zum Aufbau der praktischen Chemie, ein Verständnis für Wirtschaftsfragen und einige im praktischen Leben wirklich verwertbare Kenntnisse mitbringen. Jetzt ist die Zeit, in der die Schule manche Umwandlung durchmacht, möge sie für die Schulchemie zu einer Verbesserung werden. Der Lehrer für Chemie muß die Verbindung mit den Betrieben suchen, und wenn er dort Verständnis findet, dann wird unsere Jugend, auf der Deutschlands Wiederaufbau, Gesundheit und Entwicklung beruht, den Vorteil haben und ganze Arbeit wird geleistet werden. [A. 172.]

Die bemerkenswerten Arbeiten der Jahre 1916–1920 aus dem Gebiete der Lederindustrie.

Von R. LAUFFMANN.

(Eingeg. 24.9. 1921.)

In dem nachfolgenden Bericht sind nur diejenigen Arbeiten angeführt, die in theoretischer oder praktischer Hinsicht besonders bemerkenswert sind. Für die übrigen Arbeiten der in Betracht kommenden Zeit sei auf den früheren Referatenteil der Zeitschrift für angewandte Chemie und auf das Chemische Zentralblatt verwiesen.

Die Haut, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten bei den vorbereitenden Arbeiten zur Gerbung.

W. Moeller (Collegium 1916, S. 16) hat eingehende mikroskopische, optische und ultramikroskopische Untersuchungen der feinen und feinsten Elemente der Haut- und Lederfaser ausgeführt, indem er dabei von der Anschauung von Nägeli über den Bau organisierter Substanz ausging, wonach in dieser die Moleküle zu Micellen und diese zu Mecerellarverbänden zusammentreten und letztere dabei außer anderen Formen fibrillenförmige Körper bilden können. Moeller kam bei seinen Untersuchungen zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen:

Die Hautfasern sind in der Hauptsache zu wenigen Hautbündeln vereinigt. Jede Hautfaser besteht aus einer größeren Anzahl und einer noch bestimmbar Menge von Fibrillenkomplexen. Jeder Fibrillenkomplex ist aus einer ungeheuren mikroskopisch nicht mehr bestimmbar Anzahl von Fibrillen zusammengesetzt, die nur auf ultramikroskopischem Wege erkennbar sind. Die mikroskopische Struktur der getrockneten, ungequollenen Rohhautfaser ist wesentlich verschieden von derjenigen der gequollenen zubereiteten Hautfaser. Die Art und Anzahl der Zwischenräume zwischen den Elementen der Rohhautfasern und der gequollenen zubereiteten Hautfaser zeigt wesentliche Unterschiede. In den Zwischenräumen zwischen den Hautelementen bewegt sich in der gequollenen Haut das Abbauprodukt derselben, die Gelatine, die ihrerseits bei den vorbereitenden Maßnahmen zum Gerben bis zur Gelatose abgebaut werden kann. Bei der Quellung in Wasser sowie in Alkalien und Säuren führen die Elemente der Hautfasern, und zwar die Fibrillenkomplexe an sich als auch die Fibrillen selbst ganz bestimmte Bewegungen aus, die in der Mikrostruktur deutlich zu beobachten sind. Bei der Entquellung der gequollenen Haut durch Wasserentziehung mittels Alkohol, Glycerin oder bestimmten Salzen treten die entgegengesetzten Bewegungserscheinungen auf, die als Schrumpfungerscheinungen bezeichnet werden. Die bei der Quellung, Entquellung oder Schrumpfung beobachteten Bewegungserscheinungen der Fibrillen stellen eine Torsion letzterer um ihre Längsachse dar. Auch die Fibrillenkomplexe können die Torsionsbewegungen ausführen und dabei die Form einer Spirale annehmen. Die Hautfaser zeigt die Eigenschaft der Doppelbrechung des Lichtes. Die Ultrastruktur der getrockneten, ungequollenen Hautfaser ist jedoch verhältnismäßig optisch leer. Erst bei der Quellung in Wasser, Alkalien und Säuren tritt in wesentlichem Maße die optische Aktivität ein.

In einer weiteren Arbeit (Collegium 1918, S. 137) faßt W. Moeller seine Anschauungen über die Struktur und das Verhalten der letzten Einheiten der Bindegewebsfasern (Fibrillen) folgendermaßen zusammen: Die Bindegewebsfibrille ist ein elastischer, biegsamer, weicher, fadenförmiger Kristall von ultramikroskopischer Feinheit. Die einzelnen Fibrillen sind in der Hautfaser zu Komplexen vereinigt und die Zwischenräume mit der zur Fibrillenbildung befähigten Hautsubstanz ausgefüllt. Die Fibrillenkomplexe und in geringerem Maße auch die Fibrillen sind gegeneinander frei beweglich. Die Fibrille besteht aus Micellarreihen und die einzelnen Micellen können infolge mechanischer, chemischer oder anderer Einflüsse ihre Lage gegeneinander oder im Micellarverband der Fibrille ändern. Aus dieser Lageveränderung der Micellen gegeneinander, die selbst anisotrop sind, und deren optische Achse sich bei normaler Lage in der Längsrichtung der Fibrillen befindet, erklären sich von Moeller beobachtete Veränderungen im optischen Verhalten, namentlich Umkehrung, Auftreten, Verschwinden, Verstärkung und Abschwächung der Anisotropie.

August Ewald (Zeitschrift für physiologische Chemie 1919, S. 115) hat Versuche über die Schrumpfungerscheinungen bei Bindegewebsfibrillen ausgeführt. Bei Behandlung der Bindegewebsfibrillen mit heißem Wasser beginnt die Schrumpfung bei etwa 65°, und es tritt

dabei unter Aufquellen und Glasigwerden eine Verkürzung der Fibrillen bis auf etwa ein Viertel der ursprünglichen Länge ein. Dieser Vorgang geht bei 63–68° allmählich, bei 69–70° sofort vor sich. Wenn die Fibrillen mit schwacher Säurelösung ($\frac{1}{1000}$ HCl) vorbehandelt wurden, so beginnt die Schrumpfung schon bei 46–50° und geht bei höheren Temperaturen von 60–70° rascher vor sich. Sie beträgt dann wie bei den unbehandelten Fibrillen etwa ein Viertel der ursprünglichen Länge. Wenn die Fibrillen mit Säure unter Zusatz von Kochsalz, so daß die Schwellung vermieden wird, oder mit konzentrierteren Säuren (2% ige Salzsäure, 4% ige Salpetersäure), die keine Quellung mehr hervorbringen, vorbehandelt und dann mit Kochsalz und schließlich mit reinem Wasser ausgewaschen werden, so stimmt das Verhalten der Faser bei der Schrumpfung mit dem der unbehandelten Faser fast völlig überein. Durch Vorbehandlung mit schwachen Alkalilösungen ($\frac{1}{100}$ ige), die eben noch Quellung hervorrufen, wird der Schrumpfungsvorgang gefördert; doch tritt bei nachträglicher Behandlung mit kaltem Wasser eine Wiederverlängerung der Fasern ein, die beträchtlicher ist als bei den frischen oder anders vorbehandelten Fibrillen. Chromsäure erhöht die Schrumpfungstemperatur sehr stark und bewirkt eine Fibrillenverkürzung um zwei Drittel der ursprünglichen Länge. Bei Vorbehandlung mit Tannin wird die Schrumpfungstemperatur um etwa 20° erhöht, der Schrumpfungsgrad jedoch nicht verändert. Bei Vorbehandlung mit Formaldehyd beginnt bei 87° langsam Schrumpfung und bei 93° rasche Schrumpfung, wobei eine Kürzung der Faser bis auf ein Drittel der ursprünglichen Länge eintritt. Die geschrumpfte Faser dehnt sich beim Einlegen in kaltes Wasser sofort auf zwei Drittel der ursprünglichen Länge aus und schnurrt dann schon bei 69° wieder auf ein Drittel der ursprünglichen Länge zusammen. Bei längerem Liegen in kaltem Wasser erreichen die Fasern vollkommen die ursprüngliche Länge und Form.

H. Seymour-Jones (J. Soc. Leath. Trades' Chem. vom Sept. 1917 bis Nov. 1918) behandelt ebenfalls die Histologie der Haut. Die unterste Schicht der Epidermis, die an den Narben grenzende Schleimschicht, besteht aus länglichen, senkrecht zur Narbenschicht gerichteten Zellen (Säulenzellen), die am unteren Ende gezähnt sind und in entsprechende Zählungen des Narbens einpassen. Die Oberschicht der Epidermis besteht aus trockenen abgestorbenen Zellen, die aus der Schleimschicht unter chemischer Umwandlung und Formveränderung entstehen. Der Narben der Lederhaut besitzt eine glänzende Oberfläche. Diese, die nach dem Enthaaren der Haut mit Kalk zum Vorschein kommt, wird wahrscheinlich durch die Säulenzellen der untersten Schicht der Schleimschicht verursacht, die nach der Zerstörung beim Äschern auf dem Narben eine Abscheidung eines schleimigen, aus einem Kalksalz des Mucins bestehenden Stoffes zurücklassen. Als Narbenmembran wird derjenige Teil der Lederhaut bezeichnet, der am fertigen Leder sich häufig losschälen läßt. Die Narbenmembran besteht aus den Endungen des darunterliegenden Fasergewebes. Unter der Narbenmembran befindet sich die aus Bindegewebsfasern bestehende Faserbündelschicht, die zahlreiche elastische Fasern enthält, die die Bindegewebsfasern begleiten, umschließen und zu Bündeln vereinigen. Die elastischen Fasern endigen in der Narbenmembran und verleihen letzterer die Elastizität. Die Faserbündelschichten enthalten ferner zahlreiche Fettdrüsen, Schweißdrüsen und Haarmuskeln, wodurch die Eigenschaften dieser Schichten mit bestimmt werden. Das Fasergewebe der Lederhaut wird als „Treppengewebe“ bezeichnet, weil die Fasern in zahlreichen Stufen von der unteren Grenzfläche aus nach oben geradlinig, spiralförmig oder gekrümmt aufsteigen. Ein Auflösen von Faserbündeln in einzelne Fasern wird in der Lederhaut nicht beobachtet. Die Faserbündel bestehen aber aus feineren Fasern und diese wiederum aus noch feineren Fibrillen bis zur Spindelzelle, aus der die einzelnen Fibrillen aufgebaut sind. Faserbündel, Fasern und Fibrillen sind von einer transparenten Hülle umgeben, die Sarcolemma genannt wird und wahrscheinlich jenen Stoff darstellt, der vielfach als Corin, Intercellularsubstanz usw. beschrieben und bezeichnet wurde. Das Sarcolemma scheint die Aufgabe zu haben, die Fasern einschließlich der feinsten Fibrillen zu stützen, so daß seine Erhaltung durch Konservierung der Haut und während der Verarbeitung letzterer wichtig ist.

W. Moeller (Collegium 1917, S. 1) fand bei Untersuchungen über das Verhalten der im Bindegewebe der Haut vorkommenden „Mastzellen“ nach Entfernung vom Körper und bei den vorbereitenden Arbeiten zur Gerbung, daß dabei aus den Mastzellenkörnern mucoidähnliche Stoffe entstehen und meint, daß die von Rollet und van Lier aus der Haut isolierten und als Interfibrillarsubstanz angesehenen mucoidähnlichen Stoffe nicht ursprünglich vorhanden waren, sondern bei der Vorbereitung der Haut aus Zellenbestandteilen entstanden sind. Mit Bezug auf die Interfibrillarsubstanz nimmt Moeller an, daß diese im wesentlichen nicht in der Rohhaut enthalten ist, sondern erst bei den vorbereitenden Arbeiten zur Gerbung dadurch entsteht, daß ein Teil der Fibrillen der Haut durch das Äschern, Schwellen und Beizen angegriffen wird und in Form einer kolloiden Lösung die Zwischenräume zwischen den Fibrillen der Haut ausfüllt.

In einer Arbeit zur biologischen und chemischen Vorgeschichte der Haut und Blöße kommt W. Moeller (Collegium 1918, S. 105) zu folgenden wichtigsten Ergebnissen über das Elastin der Haut und dessen Beziehung zum Gerbprozeß und zur Lederbildung: Der Gehalt der Haut an elastischen Fasern hängt von dem Alter und der Ernährungsweise der Tiere ab, ist jedoch entgegen früheren Annahmen nicht gering, sondern beträchtlich. Die Substanz der elasti-

schen Fasern, das Elastin, unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften ganz wesentlich von der kollagenen Bindegewebssubstanz. Die elastische Faser ist gegen Säuren wesentlich widerstandsfähiger als die kollagene Faser und auch gegen kochendes Wasser im Gegensatz zu letzterer sehr beständig. Diese erhöhte Widerstandsfähigkeit erklärt Moeller dadurch, daß die elastische Faser im Organismus eine Art Ankerung wahrscheinlich durch Fett oder eiweißartige Stoffe erfahren hat, zumal sie mit Bezug auf ihre Eigenschaften und ihr Lichtbrechungsvermögen Ähnlichkeit mit der sämischgaren Lederfaser hat. Durch Trypsin und durch Enzyme gewisser Bakterien, wie sie z. B. beim Gerbprozeß in Betracht kommen, sowie durch Pepsin wird das Elastin aufgelöst, während die kollagene Bindegewebssubstanz dagegen sehr beständig ist. Beim Äschern bleibt das Elastin als solches erhalten, doch findet dabei eine gewisse Entgerbung der elastischen Fasern statt, so daß diese der kollagenen Bindegewebssubstanz ähnlicher werden. Beim Beizen wird dagegen das Elastin vollkommen gelöst und entfernt. Die dabei sich bildenden Spaltungsprodukte des Elastins wirken peptisierend und zersetzend auf die Verbindungen des Kalkes mit der Hautsubstanz. Außerdem wird durch die Entfernung des Elastins eine weitgehende strukturelle Veränderung der Haut hervorgerufen. Das Fehlen oder Vorhandensein der elastischen Fasern oder des Elastins ist daher von großer Bedeutung für die Lederherstellung und die Art des erzeugten Leders. Bei der Blöße für Unterleder soll das Elastin zwar entgerbt werden, aber wie die übrige Hautsubstanz möglichst vollständig erhalten bleiben, da die beim Herauslösen des Elastins entstehenden Lücken sich niemals wieder so ausfüllen lassen, daß ein für Unterleder genügend festes Gefüge erhalten wird. Andererseits darf das Elastin gegenüber der kollagenen Substanz nicht in einer zu großen Menge vorhanden sein, weil die entgerbte unelastische Faser niemals so viel Gerbstoff aufnimmt wie die kollagene Bindegewebssubstanz, wodurch die Ausbeute und Festigkeit des Leders beeinträchtigt wird. Auch bei Häuten für Oberleder wirkt ein zu großer Gehalt an elastischen Fasern insofern ungünstig, als nach dem Entkalken und Beizen durch Entfernung des Elastins zu große Zwischenräume und Lücken entstehen und daher ein loses Leder mit geringem Rendement erhalten wird.

In einer weiteren Arbeit erörtert W. Moeller (Collegium 1917, S. 7) die Ursachen der Entstehung von Salzflecken und führt diese auf einen sowohl im lebenden als auch im toten Organismus vor sich gehenden physiologischen Gerbvorgang zurück, der sowohl durch anorganische wie durch organische Stoffe hervorgerufen werden kann. Als anorganische Salzfleckenbildner kommen in erster Linie Eisenhydroxyd und Schwefel in Betracht. Es handelt sich jedoch hierbei seltener um eine unmittelbare Wirkung dieser Stoffe, sondern meistens um Salzflecken mycogenen Ursprungs, wobei die Erreger in den zahlreichen Bakterienarten zu suchen sind, die in ihrem Organismus Eisenhydroxyd oder molekularen Schwefel in Form von Tröpfchen aufspeichern und beim Absterben diese Stoffe als Salzfleckenbildner zurücklassen. Organische Salzfleckenbildner histogenen Ursprungs sind die zu den Huminstoffen gehörigen Melanine, die wahrscheinlich aus den Mastzellenkörnern stammen. Die Entstehung der Salzflecken ist daher nach Moeller durch Entfernung der histogenen Salzfleckenbildner und durch Verhütung der Gerbung durch die auf histogenem und mycogenem Wege entstehenden gerbend wirkenden Stoffe zu vermeiden. Dieser Zweck wird, da in alkalischen Lösungen Gerbvorgänge nicht stattfinden, durch Zusatz eines Alkalis zum Konservierungsmittel für die Haut erreicht, wodurch sich auch die Erfahrung der Praxis erklärt, daß ein Zusatz von Soda zum Häutesalz der Entstehung der Salzflecken entgegenwirkt.

F. W. Tilley (I. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 131) hat die zur Desinfektion der mit Milzbrandsporen behafteten Häute vorgeschlagenen Verfahren, insbesondere die Verfahren von Seymour-Jones und von Schattenfroh nachgeprüft. Bei dem ersten Verfahren wurde die ursprünglich vorgeschlagene Stärke der Desinfektionsflüssigkeit (1:5000 Sublimat + 1% Ameisensäure) als nicht genügend wirksam befunden. Bei größerer Konzentration (1:2500 Sublimat + 1% Ameisensäure) wurde eine genügende Wirksamkeit erreicht, bei den mit Schwefelnatrium vorbehandelten Häuten jedoch nur dann, wenn das Schwefelnatrium nicht früher als eine Woche nach Ausführung der Desinfektion angewandt wird. Das Verfahren von Schattenfroh unter Verwendung von 2% Salzsäure und 10% Kochsalz bei 48stündiger Einwirkung erwies sich in jedem Falle als wirksam. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit günstigen Ergebnissen von Gegenbauer und Reichel, sowie Hilgermann und Marman, aber in Gegensatz zu den Befunden von Sevcik, der bei dicken Häuten keine genügende Wirkung erreichte. Es ergab sich weiter, daß weder das Verfahren von Seymour-Jones, noch dasjenige von Schattenfroh einen schädlichen Einfluß auf die Haut oder das Leder ausübt. Mit Bezug auf die Wirksamkeit anderer Desinfektionsmittel wurde gefunden, daß eine 2½%ige Formaldehydlösung sowohl gegenüber Milzbrandsporen, als auch anderen Organismen, eine 5%ige Phenollösung dagegen schon bei den nicht sporenbildenden Organismen nicht genügend, bei Milzbrandsporen aber praktisch gänzlich unwirksam ist. Andererseits zeigte sich, daß die mit einer 2½%igen Formaldehydlösung behandelten Häute derart verändert werden, daß sie sich nicht mehr gerben lassen, daß dagegen mit Phenol vorbehandelte Häute keine schädliche Veränderung erleiden. Bei Versuchen mit einer Mischung von Sublimat und Kochsalz erwies sich diese nicht so wirksam als Sublimat allein.

J. Paessler und H. Sluyter (Ledertechnische Rundschau, 1918, S. 17) haben eingehende Untersuchungen über die Zusammensetzung von Rohkipsen und anderen trockenen Wildhäuten ausgeführt. Der Wassergehalt derartiger Häute schwankt zwischen 13,0–20,1%. Der Aschengehalt schwankt auch bei Häuten derselben Art ziemlich stark. Als niedrigster Aschengehalt wurde 1%, als höchster 8,7% gefunden, doch dürfte der natürliche Aschengehalt der trockenen Haut kaum 2% übersteigen. Höhere Mineralstoffgehalte weisen auf eine Sorte North-Western (trocken gesalzen), ferner Dacca-Kipse, die zu den belegten Kipsen zählen, eine Sorte Chinahäute und Sallaverryhäute. Die Mineralstoffe bestehen bei den trocken gesalzenen North-Westernkipsen in der Hauptsache aus Natriumsulfat (Glaubersalz), Magnesiumsulfat (Bittersalz) und Kochsalz, im übrigen aus geringen Mengen von erdigen Stoffen und Gips, bei belegten Kipsen im wesentlichen aus Natriumsulfat und außerdem aus Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Kochsalz und erdigen Stoffen, bei Chinahäuten aus erdigen Stoffen, Kochsalz und geringen Mengen von Gips, bei Sallaverryhäuten in der Hauptsache aus Kochsalz und im übrigen aus geringen Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat und erdigen Stoffen. Von sonstigen Wildhäuten zeigten Transparent-Chinahäute den niedrigsten Mineralstoffgehalt, Dakarhäute, Daressalam und Mombossa höhere und Abessinier und Häute von der Goldküste den höchsten (bis 6,1%) Mineralstoffgehalt. Die Mineralstoffe bestehen bei der Mehrzahl dieser Häute vorwiegend aus Kochsalz, im übrigen aus geringen Mengen von Calciumsulfat (Gips), Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde, also aus erdigen Bestandteilen. Der Fettgehalt von trockenen Häuten ist meist gering. Höhere Fettgehalte zeigen solche Häute, die entweder von Natur fettreicher sind oder schlecht entfleischt oder zur Erhöhung des Gewichtes mit Fett eingeschmiert, also beschwert wurden. Es wurden fast durchweg niedrige Fettgehalte von meist 0,5–2% gefunden, wobei letzterer Wert nur in wenigen Fällen überschritten wurde. Höhere Fettgehalte wurden namentlich bei einer Haut von North-Western-Kipsen (5,2%), bei zwei Agra-Kipsen (7,1% und 9,6%), einer Mombassahaut (4,1%), zwei Häuten von der Goldküste (4,1% und 6,3%) und vor allem bei drei Chinahäuten (13,2, 20,3 und 21,1%) gefunden.

M. C. Lamb (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 602) behandelt ausführlich das Wässern und Weichen der Häute. Frische Häute werden durch Wässern von Blut und Schmutz, gesalzene Häute außerdem von dem zur Konservierung verwendeten Salz befreit. Trockene und trocken gesalzene Häute müssen eine besondere Behandlung erfahren, um sie möglichst vollkommen wieder in den der frischen Haut eigentümlichen Zustand der Weichheit und Geschmeidigkeit überzuführen. Die früher zur Beschleunigung des Weichvorganges vielfach angewandte faule Weiche, d. h. Weichwasser, das schon für eine größere Anzahl Häute verwendet wurde, wirkt, da eine derartige Flüssigkeit mit Fäulnisregnern und Zersetzungsprodukten der Haut überladen ist, schädlich und sollte vermieden werden. Dagegen können die Häute nach vorheriger Weiche in Wasser zur Beschleunigung der Weichwirkung gelinde auf dem Baum bearbeitet oder kurze Zeit im Faß gewalkt werden, wobei in letzterem Falle jedoch keine Erhitzung stattfinden darf. Zur Verstärkung der Weichwirkung werden auch chemisch wirkende Mittel, und zwar meist alkalische wie Ätzalkalien, Schwefelnatrium und Natriumkarbonat, seltener Säuren wie Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Ameisensäure benutzt. Auch Alkalibisulfit und -sulfat können zum Weichen Verwendung finden.

J. T. Wood und D. J. Law (J. Soc. Chem. Ind. 1916, S. 585) führten Untersuchungen aus über die Wirkungen des Kalkes beim Haarlockern. A. Schlichte (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1915, Nr. 11) hatte gefunden, daß auch in einem sterilen Kalkächer das Haar nach 13 Tagen leicht entfernt werden kann, die Mitwirkung von Bakterien und Enzymen daher nicht nötig ist. Nach Bennett ist dagegen die Haarlockerung in der Hauptsache durch die Wirkung der im Äscher enthaltenen Enzyme und Bakterien und daneben auch durch die chemische Wirkung des Kalkes bedingt. Wood und Law wiederum fanden bei einem Versuche, wobei ein nach dem Verfahren von Seymour-Jones sterilisiertes Kalbfell in einen mit sterilisiertem Kalk und 0,1% Schwefelnatrium angestellten Äscher gebracht wurde, daß ein derartiger steriler Äscher schon nach 56 Stunden eine geringe Haarlockerung hervorbringt. Die haarlockernde Wirkung des praktisch angewandten Äschers führen Wood und Law zurück 1. auf das durch Bakterienwirkung auf das Haar und auf gewisse Bestandteile der Haut entstehende Ammoniak, 2. auf die Wirkung gewisser durch Bakterien erzeugter, schwach proteolytischer Enzyme, 3. auf Schwefelverbindungen, die durch die Einwirkung des Kalkes auf den im Haar enthaltenen Schwefel gebildet werden. Alle diese drei Umstände, von denen jeder für sich Haarlockerung herbeiführen könnte, sind in der Praxis zusammen wirksam.

G. J. Rosenthal (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1916, S. 463) kam bei Untersuchungen über die Bestandteile einiger Häutearten (Kalb-, Ziegen-, Lamm- und Hundefelle) und über Veränderungen, die diese beim Weichen, Äschern und Beizen erfahren, zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen: Die Haut von verschiedenen Körperteilen zeigt eine verschiedene Zusammensetzung. Im Rückenteile finden sich mehr mucoide Stoffe wie in anderen Teilen der Haut. Beim Weichen, Äschern und Beizen gehen Gewebstoffe verloren. Beim Beizen wird Elastin aufgelöst. Beim Weichen und im Beginn des Äscherns wird Wasser von der Haut aufgenommen. Im späteren Ver-

$\frac{n}{16}$ KOH 39, $\frac{n}{16}$ NaOH 25, $\frac{n}{16}$ NH₄OH 1477. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß entgegen der gewöhnlichen Annahme zwischen der Wasserstoffionen- oder Hydroxylionenkonzentration und der Schwellwirkung bestimmte Beziehungen nicht bestehen, da nach diesen Werten die Milchsäure elfmal so wirksam als die Salzsäure und das Ammoniumhydroxyd fast sechzigmal so wirksam als das Natriumhydroxyd erscheint. Dagegen wurden bei Durchführung der Versuchsreihen frühere Untersuchungsergebnisse und die Erfahrungen der Praxis bestätigt gefunden, daß die Schwellung mit der Konzentration der Säurelösung bei schwachen Säuren stetig steigt, bei starken Säuren dagegen zunimmt und dann abnimmt.

Weitere Versuche, die Laughlin zusammen mit Ralph E. Porter (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1920, S. 557) ausführte, betreffen die schwellende und entzschwellende („verfallen machende“) Wirkung von Milchsäure, Essigsäure, deren Kalksalzen, Gallussäure und Pyrogallussäure auf geäscherte und enthaarte Haut sowie den Einfluß dieser Stoffe bei Gegenwart von Gerbstoffen. Es wurde gefunden, daß die Milchsäure eine bedeutende, Essigsäure dagegen keine oder nur eine geringe Schwellwirkung hat. Beide Säuren mildern die adstringierende Wirkung der Gerbstoffe. Gallussäure hat eine starke, entzschwellende Wirkung, vermindert die Schwellwirkung von Milchsäure und besonders von Essigsäure und schwächt die adstringierende Wirkung mancher Gerbstoffe. Ähnlich wie Gallussäure verhält sich Pyrogallussäure. Calciumlaktat und noch mehr Calciumacetat hat eine entzschwellende Wirkung und vermindert die Schwellwirkung von Milchsäure und Essigsäure sowie die adstringierende Wirkung mancher Gerbstoffe. Die Verfasser erörtern die praktische Anwendung ihrer Untersuchungsergebnisse und schlagen vor, für die Betriebskontrolle zur Beurteilung der Schwellwirkung der Brühen diese mit derjenigen von Milchsäurelösungen bestimmter Konzentration zu vergleichen.

H. G. Bennett (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1920, S. 75) veröffentlicht eine Arbeit über lyotrope Einflüsse und Adsorption in der Theorie der Wasserwerkstatt. Danach ist das Volum von Gelatine- und Kollagenen in der Hauptsache bestimmt durch die im wesentlichen durch Ionenadsorption zustande kommende elektrische Ladung und durch den lyotropen Einfluß der in der Außenflüssigkeit gelösten Stoffe (vgl. auch J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1918, S. 40). Bei Neutralsalzen überwiegt die Stellung in der lyotropen Reihe. Bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien überwiegt der Einfluß der Adsorption von Wasserstoff- oder Hydroxylionen. Bei der Schwellung der Haut ist eine starke, durch OH-Adsorption verursachte Schwellung durch starke lyotrope Einflüsse gehemmt, so daß ein Zustand größerer Spannung zustande kommt, was das Kennzeichen des parallelen Zustandes ist. Beim Weichen können Zusätze zum Weichwasser entweder durch lyotropen Einfluß oder durch ihren Adsorptionseinfluß wirken. Wenn eine weiche, nicht pralle Haut angestrebt wird, so kommt es mehr auf lyotrope Einflüsse an. Die sogenannte „faule Weiche“ übt durch die darin enthaltenen Stoffe, worunter auch von Bakterien gebildete Enzyme, einen stark lyotropen Einfluß aus. Lyotropes Weichen führt zu einer Verringerung der Oberflächenspannung und zu Hautsubstanzverlust. Man muß deshalb in der Praxis mäßig lyotrop wirkende Stoffe bevorzugen und bei der Herstellung von Sohlleder, wo eine pralle Haut erzeugt und jeder Hautsubstanzverlust nach Möglichkeit vermieden werden muß, das adsorptive Weichen vorziehen. Als Weichmittel kommen Ätznatron und Schwefelnatrium in Betracht. Beim Äschen werden aus diesem Grunde für schwere Leder Schwelllächer, für leichte Leder milde Äscher verwendet, die Stoffe enthalten, die das Prallwerden verhindern, die Schwellung begünstigen und Hautsubstanz in Lösung gehen lassen. Die milde Wirkung eines Äschers wird außer durch Salze auch durch die von Bakterien abgesonderten Enzyme, ferner durch Ammoniak und Ammonsalze, ferner durch Verminderung der Hydroxylionenkonzentration hervorgerufen. Beim Beizen handelt es sich um eine Wirkung von Enzymen und Aminsäuren. Die verfallen machende Wirkung der Beize erklärt Bennett, abweichend von Wood, wonach es sich dabei um eine Entschwellung der Hautfasern zum Unterschied von der Haut als Ganzem handelt, dadurch, daß der Kompressionsgrad des Gelwassers sich ändert, was entweder durch lyotrope Einflüsse oder durch Ionenadsorption verursacht sein kann, wahrscheinlich durch beide bedingt ist.

W. R. Atkin (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1920, S. 248) untersuchte die Schwellwirkung von Lösungen einbasischer Säuren wechselnder Konzentration auf Gelatine und schließt aus seinen Untersuchungsergebnissen, daß der höchste Grad der Schwellung bei allen Säuren, selbst bei so verschiedenen wie Salzsäure und Ameisensäure, bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration auftritt und daß die Schwellung eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration der äußeren Säurelösung ist.

R. H. Marriott (J. Soc. Leath. Trad. Chem. 1921, S. 2) fand bei Haarlockerungsversuchen, die ohne und bei Gegenwart von Quecksilberchlorid ausgeführt wurden, daß die Haarlockerung nicht auf die Wirkung von Bakterien beruht, da sie auch bei Gegenwart von Quecksilberchlorid auftritt. Bei weiteren Versuchen über die haarlockernde Wirkung von Säuren, wobei Essigsäure, Essigsäure und Natriumacetat, Schwefelsäure und Pepsin-Salzsäure gemischt in Anwendung kamen, ergab sich, daß die haarlockernde Wirkung von Säuren nicht so stark ist wie die von Alkalien. Dabei zeigte sich, daß Essigsäure viel besser

wirkt wie Schwefelsäure in $\frac{n}{25}$ und $\frac{n}{50}$ Lösungen. Bei den Haar-

lockerungsversuchen mit Säuren wurde niemals Fäulnis, wohl aber ein aus Zersetzungsprodukten der Haut bestehender Schaum beobachtet und in der Flüssigkeit Alkohol und ein gelatineähnliches Protein, dagegen kein Keratin gefunden. Marriott vermutet daher, daß dabei die Säure die Schleimschicht hydrolysiert und aus Glykoproteinen Zucker abspaltet, der durch die Hefe vergoren wird. Marriott glaubt nicht, daß die Haarlockerung mit Säuren praktische Bedeutung erlangen wird, da das Enthaaren nicht genügend leicht erfolgt und da die Epidermisgebilde (Schweißdrüsen, Fettgänge) vielfach zurückbleiben und der Narben leicht lose wird.

Nach einem Verfahren von Luksch (D.R.P. Nr. 305808) zum Entkälken und Beizen soll die bei der Herstellung von Weinsäure, Weinhefe oder Weinstein nach der Fällung des weinsäuren Kalkes sich ergebende Abfällauge für diesen Zweck verwendet werden, wobei die Wirkung dieser Ablauge durch die Gegenwart von Pentosen, stickstoffhaltigen Körpern und anderen organischen Stoffen erklärt wird.

C. S. Fuchs (D.R.P. 313995) stellt ein Mittel zum Entkälken von Blößen aus den Ablaugen der alkalischen Aufschließung pflanzlicher Rohstoffe her, indem hieraus die Ligninsäure durch Mineralsäure ausgefällt, das neutralisierte Filtrat schwach eingedampft und dann mit einer Mineralsäure schwach angesäuert wird.

Nach R. Haberer (D.R.P. 317804) sollen zum Entkälken der Blößen die bei der Entbitterung der Lupinen abfallenden gegebenenfalls mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Stoffen neutralisierten Laugen verwendet werden.

Zur Herstellung eines Beizmittels wird nach L. R. Peyrache und O. V. Bailly (engl. Patent Nr. 120928) aus frischer Bauchspeicheldrüse durch Zerreiben letzterer zu einem Brei, Mischen mit Aceton, Filtrieren, Abpressen, Trocknen und sehr feinem Mahlen ein Pankreaspulver bereitet und dieses Pulver dann mit einem in ähnlicher Weise aus dem Schleim kleiner Därme hergestellten Pulver gemischt.

Bei einem Verfahren von J. T. Wood (engl. Patent Nr. 154103) zum Beizen und Entkälken von Häuten und Fellen mit tryptischen Enzymen wird das Enzym in Pastenform auf der Narbenseite der Haut aufgetragen, wobei die Beizwirkung durch Verdünnung der Paste mit indifferenten Stoffen wie Kaolin oder Sägemehl geregelt werden kann.

Aus dem hier in Betracht kommenden analytischen Gebiete sei noch eine Arbeit von H. G. Bennett (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1917, S. 85) über die Untersuchung von geäschelter Haut angeführt, in der die Bestimmung der Gesamtalkalinität, des Ammoniaks, der Sulfide, des Natriums, des freien und des gebundenen Kalkes beschrieben wird.

(Schluß folgt.)

Zur Kupferbestimmung in Kupferrückständen, -Krätzen und Aschen.

(Mitgeteilt von der Vereinigung selbständiger Metallanalytiker Deutschlands.)

(Eingeg. 4./10. 1921.)

Der Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute hat am 16. September d. J. in Ilsenburg als Normmethode für die Analyse von Kupferrückständen, -Krätzen und Aschen festgelegt, daß der nach dem Auskochen dieser Materialien in Säure verbleibende unlösliche Rückstand nach dem Aufschluß mit Flußsäure oder Alkalien auf seinen Kupfergehalt geprüft und dieser dem in Säure löslichen vorhandenen Kupfer hinzuaddiert werden soll, so daß in diesen Materialien alles vorhandene Kupfer zur Bestimmung gelangen soll. Falls der Auftraggeber ausdrücklich nur die Bestimmung des in Säure löslichen Kupfers verlangt, soll von der Bestimmung des im unlöslichen vorhandenen Kupfers abgesehen und nur das in Säure lösliche vorhandene Kupfer bestimmt werden.

Unter Berücksichtigung dieser Normmethode werden die Mitglieder der Vereinigung selbständiger Metallanalytiker Deutschlands in den Fällen, in denen in den genannten Materialien eine Kupferbestimmung in Auftrag gegeben wird, das gesamte vorhandene Kupfer bestimmen; in den Fällen, in denen die Bestimmung des in Säure löslichen Kupfers in Auftrag gegeben wird, nur das in Säure lösliche vorhandene Kupfer. In letzteren Fällen wird auf den Attesten vermerkt werden: „X = % Kupfer durch Säureaufschluß“. [A. 226.]

Neue Bücher.

Abderhalden, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. 4, Angewandte chem. und physik. Methoden. Teil 9, Heft 1, Berlin 1921. Verlag Urban & Schwarzenberg.

geh. M 30,—

Abderhalden, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. 1, Chemische Methoden. Teil 10, Heft 1, Kautschuk und Flechtenstoffe. Von E. Fonrobert, Wiesbaden, C. Harries, Berlin, Viktor Grafe, Wien und W. Brieger, Kopenhagen. Lieferung 20. Berlin 1921. Verlag von Urban & Schwarzenberg.

M 60,—

Beckurts, Dr. Heinr., Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. 29. Jg. 1919. Göttingen 1921. Vandenhoeck und Ruprecht.

M 26,—

Dietrich-Harries, Prof. Dr. C., Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. Bd. 1, 1. Heft. Mit 115 Textfig. und 2 Bildnistafeln. Berlin 1920. Jul. Springer.