

Die Vorgänge bei der Gerbung. II<sup>1)</sup>.

Von Dr. W. MOELLER.

(Nach einem am 2. Dezember 1921 im Hamburger Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrage.)

(Eingeg. 14./2. 1922.)

Die Vorgänge, die sich beim Zusammenbringen gerbender Stoffe mit der Haut abspielen, sind außerordentlich verwickelter Natur.

Von ausschlaggebender Bedeutung, zwar nicht für die Auslösung des Gerbvorganges selbst, sondern für die zu erzielenden Resultate, ist die Zustandsform der zum Gerben verwendeten Rohmaterialien, nämlich der Gerbstoffe oder Gerbmaterien und der tierischen Haut. Zu alten Zeiten wurden zwar beide Stoffe in der allerprimitivsten Form für diesen Prozeß vorbereitet, jedoch die moderne Lederfabrikation stellt außerordentlich hohe Ansprüche an das Endprodukt in Form von Ledern der verschiedensten Art. Die Herstellung der Gerbstofflösungen für den vegetabilischen Prozeß wird heute meistens in den modern eingerichteten Gerbextraktfabriken aus zahlreichen Produkten pflanzlicher Herkunft vorgenommen, während die mineralischen Gerbmittel oder deren Lösungen von den großen Lederfabriken aus den hierfür in Frage kommenden Salzen, z. B. aus Bichromat, Chromalaun, Eisensalzen usw. durch einfache chemische Behandlung zubereitet werden. Über die Zustandsform der verschiedenen Gerbstofflösungen, sei es vegetabilischer oder mineralischer Art, herrscht nun absolut noch keine Klarheit unter den Theoretikern. Die eine Richtung nimmt an, daß die gerbenden Verbindungen in wässriger Lösung elektrolytisch dissoziiert sind, und in dem Zustande, wie sie mit der Haut in Berührung kommen, chemisch reaktionsfähig sind. Viele Umstände, auf die ich noch weiter unten zurückkommen werde, sprechen aber dafür, daß die Gerbstoffteilchen nicht nur nicht dissoziiert sein müssen, um den größtmöglichen Effekt zu erzielen, sondern im Gegenteil, in möglichst hohem Grade assoziiert. Die Erforschung aller dieser Zustände der verwendeten gerbenden Substanzen ist nach der einen Richtung hin Gegenstand der synthetischen Chemie, nach der anderen Richtung der kolloidchemischen und physikalischen Chemie. Allen verwendeten gerbenden Systemen scheint aber als wesentlichstes Merkmal der kolloide Zustand in wässriger Lösung als Haupteigenschaft zuzukommen. Eine scheinbare Ausnahme hiervon machen einige Gerbmittel, die weniger in praktischer, wohl aber in theoretischer Hinsicht von Bedeutung sind. Unter diesen sind es besonders die Formaldehyd- und Chinongerbung, die Gegenstand eingehender Untersuchungen der theoretischen Gerbereichemie sind und auch für die Zukunft bleiben werden. Die scheinbar einfache Zusammensetzung des Formaldehydes und des Chinons ist gar zu verlockend, besonders für die rein chemische Betrachtungsweise des Gerbvorganges, um als Grundlage für die Theorie der Gerbung zu dienen. Es ist demnach ganz verständlich, daß besonders in den letzten Jahren die Formaldehyd- und Chinongerbung Gegenstand eingehender theoretischer Erörterungen waren. Dabei hat man jedoch von vielen Seiten übersehen, daß sowohl eine Formaldehyd- als auch Chinonlösung in dem Zustande, wie sie zum Gerben dient, keineswegs eine so einfache Zusammensetzung besitzt, als es den Anschein hat. Formaldehyd und Chinon in wässriger Lösung sind vielmehr so labile Verbindungen, die zu so verschiedenartigen Umsetzungen, besonders bei katalytischen Einflüssen, neigen, daß im Moment ihres Zusammenstreffens mit der Hautblöße sehr komplizierte Umwandlungen als sehr wahrscheinlich angenommen werden müssen und sich zum Teil sogar direkt nachweisen lassen<sup>2)</sup>. Es ist demnach nicht von der Hand zu weisen, daß auch bei der Formaldehyd- und Chinongerbung die hochmolekularen Polymerisations- und Kondensationsprodukte eine wesentliche Rolle spielen.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Vorgänge bei der Gerbung sind ferner die Zustandsbedingungen des zweiten Rohstoffes bei der Lederfabrikation, nämlich der Haut. Der Gang, den die Rohhaut bei der Entnahme vom tierischen Körper bis zur Hautblöße im Moment des Zusammenbringens mit der Gerbstofflösung durchmacht, ist von so schwerwiegender Bedeutung für das Zustandekommen eines praktisch brauchbaren Resultates, daß bedeutende praktische Gerber noch heute auf dem Standpunkt stehen, daß das Endresultat in qualitativer und quantitativer Hinsicht gesichert erscheint, sobald die Vorbereitung der Haut zum Gerbprozeß in zweckentsprechender Weise vor sich gegangen ist; d. h. also, derjenige Teil des Gesamtvorganges der Gerbung, der die Vorbereitung der Haut zum Gerbprozeß betrifft, ist der wesentlichste Teil, und auch die theoretische Gerbereichemie ist sich über die Wichtigkeit dieser Frage vollständig im klaren. Es ist zwar richtig, daß auch die rohe Haut, in unvorbereitetem Zustande mit Gerbstofflösungen zusammengebracht, Gerbstoff aufnimmt, jedoch ist es aus-

geschlossen, ein solches Produkt als Leder zu bezeichnen, da es nicht im geringsten auch nur eine von denjenigen maßgebenden physikalischen Eigenschaften besitzt, die ein Produkt, das auf Leder Anspruch erhebt, besitzen muß. Es würde zu weit führen, hier auf alle Einzelheiten der vorbereitenden Stadien der Haut bis herunter zur Hautblöße einzugehen, und ich kann hier nur kurz darauf hinweisen, daß die wesentlichsten Momente in der hydrolytischen Aufspaltung und Auflösung solcher Eiweißstoffe in der Haut beruhen, die für bestimmte Arten von Leder selbst entweder wertlos oder nachteilig sind. Für einige Lederarten, z. B. Oberleder, ist es nämlich absolut notwendig, daß derjenige strukturierte Eiweißkörper in möglichst vollständiger und reiner Form erhalten wird, der an sich überhaupt die Ledersubstanz mit dem Gerbstoff bildet, und das ist das sogenannte Kollagen, welches sich in vielen wesentlichen Punkten in physikalischer und chemischer Beziehung von allen sogenannten echten Eiweißstoffen unterscheidet. Es besitzt im Gegensatz zu den echten Eiweißsubstanzen große Reißfestigkeit, die es selbst bei hohem Druck und Zerteilung in Form von Goldschlägerhäutchen von der Dicke  $\frac{1}{100}$  mm nicht verliert. Für andere Lederarten, z. B. Unterleder, sind gerade diejenigen Eiweißkörper wichtig, die sich neben dem Kollagen in der Haut vorfinden. Die vorbereitenden Maßnahmen der für diese Lederarten bestimmten Häute laufen daher auf größtmögliche Schonung sämtlicher Eiweißbestandteile hinaus. Das ist z. B. bei dem Elastin der Fall, welches eines von denjenigen Eiweißbestandteilen in der Haut darstellt, deren Erhaltung in den für Unterlederarten bestimmten Häuten von großer Bedeutung ist<sup>3)</sup>.

Die Anschauungen über den elementaren Bau, über die Struktur des Leders und über die Vorgänge bei der Lederbildung, wie ich sie vor einer Reihe von Jahren zunächst an Hand umfangreicher mikroskopischer und ultramikroskopischer Untersuchungen<sup>4)</sup> entwickelt habe, waren auf eine ältere Theorie über die Struktur und Zusammensetzung organisierter Kolloide begründet, die vor mehr als 60 Jahren zuerst der große Botaniker v. Nägeli<sup>5)</sup> aufgestellt hat. Diese Theorie, die unter dem Namen „Micellartheorie“ in der neueren Kolloidforschung eine bedeutende Rolle spielt, war lange Zeit bei der Mehrzahl der Forscher auf anderen Gebieten der Kolloidchemie abgelehnt worden und wird auch heute noch stark bekämpft. In der exakten Forschung hat diese Theorie bisher überhaupt keine Bedeutung erlangt. Zuerst war es Gaidukow<sup>6)</sup>, der auf Grund seiner ultramikroskopischen Untersuchungen über die Gespinnstfasern auf die Micellarhypothese von v. Nägeli zurückgriff. In der Folge haben sich zahlreiche Forscher auf dem Gebiete der organisierten Cellulose- und Eiweißkörper mit der Anwendung dieser Theorie auf die genannten Stoffe beschäftigt. — In der Literatur über die Lederforschung findet man die Theorie von v. Nägeli kaum erwähnt. Nur ganz flüchtig führt Jettmar<sup>7)</sup> die v. Nägelische Theorie mit Bezug auf die Quellungsvorgänge der Haut an, ohne sich allerdings der Zusammenhänge und der Bedeutung der Theorie für die gesamte Lederchemie bewußt zu sein. Verfolgt man aber die neueren Anschauungen in der Kolloidchemie, so findet man, daß hervorragende Forscher die v. Nägelische Micellartheorie als Arbeitshypothese für das besondere Gebiet der Kolloidchemie, speziell der Eiweißkörper, in Anwendung bringen. Daß nebenbei von bedeutenden Forschern die v. Nägelische Theorie auch heute noch weiter bekämpft und abgelehnt wird, kann diese Entwicklung in der Anwendung nicht aufhalten. Man braucht nur die allerneuesten kolloidchemischen Arbeiten, besonders auf dem Gebiete der Struktur-forschung, zu verfolgen, um die Brauchbarkeit der Anwendung der v. Nägelischen Theorie von den verschiedensten Seiten unabhängig voneinander bestätigt zu finden.

In der von mir vertretenen Auffassung über die Bedeutung der Micellarhypothese von v. Nägeli gehe ich auch noch einen wesentlichen Schritt weiter, da sich nach meiner Anschauung die Theorie der Gerbung gar nicht von der Theorie der Struktur und dem elementaren Aufbau des zur Anwendung gelangenden Eiweißkolloides trennen läßt. Die ausführliche Darstellung dieser Beziehungen habe ich in umfangreichen Arbeiten niedergelegt<sup>8)</sup>. In dem vorliegenden Vortrag soll insbesondere auf die Entwicklung der v. Nägelischen Micellartheorie und ihre Bedeutung für die Lederforschung im allgemeinen aufmerksam gemacht werden, um so mehr, da es nicht ausgeschlossen erscheint, daß einstmals die Micellarhypothese v. Nägelis die Grundlage für die allgemeine Chemie der strukturierten Kolloide geben

<sup>3)</sup> Die Beziehungen des Elastins zu den Gerbvorgängen von W. Moeller, Collegium 1918, S. 105 u. 125.

<sup>4)</sup> Haut und Leder, Collegium 1916, Nr. 549, 557, S. 16/349 (Sonderabdruck).

<sup>5)</sup> Nägeli, Stärkekörner, 1858; Botan. Mitt. I, 183. Theorie der Gärung, S. 121—138, München 1879.

<sup>6)</sup> Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie, Jena 1910, S. 65 u. 67.

<sup>7)</sup> Praxis und Theorie der Ledererzeugung, Berlin 1901, S. 30.

<sup>8)</sup> Die Elementarstruktur der Lederfaser, Collegium 1918, Nr. 577—584; Haut und Leder, Collegium 1916, Nr. 549—557.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die erste einleitende Arbeit: „Die Vorgänge bei der Gerbung, I“, Ztschr. angew. Chemie 33, I, 221/223 [1920].

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu die Polemik Gerngroß-Moeller, Collegium 1920, Nr. 597. Ztschr. f. Leder- u. Gerbereichemie 1, S. 54—64, 1921. „Der Einfluß der Cannizzaroschen Reaktion auf die Aldehydgerbung.“

wird, wie sie heute schon Ducleaux<sup>9)</sup> anwendet. Bekanntlich hat P. v. Weimarn<sup>10)</sup> in seinen grundlegenden Arbeiten die Theorie aufgestellt, daß ein Unterschied zwischen amorphen und kristallinen Körpern dem Wesen nach nicht existiert, sondern daß auch die kleinsten submikroskopischen Teilchen kristallinische Struktur besitzen müssen. Diese Anschauung entspricht im allgemeinen derjenigen von v. Nägeli, der dem Micell kristallinische Struktur zuschrieb. Der Beweis für das Vorliegen des kristallinischen Charakters bei den meisten, bisher für amorph gehaltenen Körpern ist durch die neueren Forschungen der Röntgenuntersuchungen nach dem Laueschen Prinzip bestätigt worden. In einer sehr interessanten Arbeit „Über einige fundamentale Begriffe in der Kolloidchemie“ nimmt Zsigmondy<sup>11)</sup> ausführlich Stellung zu der v. Nägeli'schen Theorie und weist in einer längeren Abhandlung auf die Bedeutung dieser Theorie für die allgemeine Kolloidchemie hin. Zsigmondy zitiert dabei die wesentlichsten Punkte der Originalabhandlungen von v. Nägeli über seine Micellarhypothese, wie ich sie auch in meinen größeren Arbeiten wiedergegeben habe. Zsigmondy kommt nach ausführlicher Besprechung zu dem Schluß, daß durch die neueren Untersuchungen der Röntgenmethode die Richtigkeit der v. Nägeli'schen Theorie voll und ganz bestätigt wurde. Zsigmondy stellt die Frage: „Sind v. Nägeli's Grundannahmen zulässig?“ und kommt zur Bejahung der drei Fragen über die Natur kolloider Lösungen, der Faserstoffe und über die Natur der kolloiden Auflösung oder des Zerfalls der Micellarverbände in einzelne Micellen. Gerade mit Bezug auf die letzte Frage ist die Stellungnahme Zsigmondys zu der v. Nägeli'schen Theorie von großer Bedeutung, weil sie weitgehende Analogien für die bei der Hautsubstanz vorliegenden Verhältnisse in sich birgt, speziell mit Bezug auf den Quellungs Vorgang. Ich führe die Schlußfolgerungen Zsigmondys<sup>12)</sup> hier nochmals wörtlich an: „Wir kommen so zu der jetzt schon ziemlich allgemein anerkannten Vorstellung der Flüssigkeitshüllen, deren Aufspaltung den Quellungs- und Lösungsvorgang begünstigt und die Zusammenlagerung zu größeren Micellen erschwert. Auch hier ergibt sich kein Widerspruch von v. Nägeli's Vorstellungen. Die wesentlichsten Begriffe Nägeli's lassen sich zusammenfassend kurz in folgender Weise definieren:

1. Unter Micell im weiteren Sinne ist ein Molekülkomplex der zerteilten Materie zu verstehen, der von Dispersionsmitteln nicht durchdrungen ist.
2. Micell im engeren Sinne ist ein kristallinisches, ultramikroskopisches Teilchen der zerteilten Materie.
3. Micellverbände entstehen durch Zusammenlagerung der Micellen zu ultramikroskopischen, in einzelnen Fällen auch mikroskopischen Gebilden.
4. Je nach Art der Zusammenlagerung bilden die Micellverbände ultramikroskopische oder mikroskopische, mit Dispersionsmitteln durchsetzte Teilchen oder auch ultramikroskopische oder mikroskopische Kolloidkristalle („Kristalloide Nägeli's“).“

Vergleicht man diese Äußerungen und im Zusammenhang damit noch die weiteren Schlußfolgerungen von Zsigmondy mit den in der v. Nägeli'schen Micellarhypothese zugrunde gelegten Anschauungen, so wird man die weitestgehenden Analogien in diesen Auffassungen bestätigt finden. Aber nicht nur Zsigmondy stellt sich auf den Boden der Micellarhypothese von v. Nägeli, soweit die Kolloidchemie der Faserstoffe in Frage kommt, sondern verschiedene andere Forscher in der neueren Kolloidchemie haben sich dieser Auffassung bereits angeschlossen und auch experimentelle Beweise für die Richtigkeit der Micellartheorie von v. Nägeli erbracht.

Welche Bedeutung die Micellarhypothese von v. Nägeli in der Faserstoffchemie schon heute besitzt, geht aus einem Vortrag hervor, den vor einiger Zeit R. O. Herzog<sup>13)</sup> in der Chemischen Gesellschaft zu Breslau gehalten hat. Herzog nimmt ausführlich Bezug auf die v. Nägeli'sche Micellarhypothese, die ich bekanntlich bei meinen umfangreichen mikroskopischen Arbeiten ebenfalls als Grundlage für die Erklärung der Elementarstruktur der Lederfaser<sup>14)</sup> angewendet habe. Nach Herzog<sup>15)</sup> lassen sich die optischen und mechanischen Eigenschaften am besten aus der kristallinischen Struktur des Micells und dessen regelmäßiger Anordnung zu Micellarverbänden erklären. Eine ausführliche Darstellung dieser Beziehungen in den Lederfasern, besonders mit Bezug auf Anordnung und Verhalten der Micellarverbände, zu den optischen und physikalischen Eigenschaften, gab ich unter Berücksichtigung der genannten Theorie in ausführlicher Weise in meiner Arbeit über „Die Elementarstruktur der Lederfaser“<sup>16)</sup>. Nach Herzog muß man annehmen, daß die stäbchenförmigen Strukturelemente in den Fasern miteinander verkittet sind, entweder parallel zur Hautachse oder auch gleichsam, wie die Textilfasern im Garn, spiralförmig um die Längsachse gedreht liegen<sup>17)</sup>. Interessant ist, daß mit dem sogenannten „Reifen“ der Viscose wahrscheinlich

die Entstehung der Micellarverbände in diesen Kunstfaserstoffen verknüpft ist, wie Herzog in einer Fußnote vermerkt<sup>18)</sup>. In ähnlicher Weise habe ich bei vielen Haut- und Lederfasern die Verkittung und spiralförmige Anordnung der einzelnen stäbchenförmigen Micellen in den Micellarverbänden feststellen können und durch schematische Abbildungen erläutert. Aus dieser Form der Anordnung der Micellen und deren Lageveränderungen gegeneinander lassen sich, ähnlich wie bei den Textilfasern, viele mechanische Eigenschaften der Ledersorten herleiten<sup>19)</sup>. Es kann nicht mehr bezweifelt werden, daß durch die Einflüsse der Gerbmittel auf die Veränderung der Lage der Micellen zueinander innerhalb der Micellarverbände auch die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Ledersorten bestimmt werden.

Für die Theorie der Gerbung sind ferner die Ansichten Herzogs<sup>20)</sup> über die Natur der Bindung der Begleitstoffe in der Cellulose von Interesse. Mit Bezug auf Reaktionsträgheit ähneln auch die Faserstoffkomplexe der Bindegewebsfasern den Cellulosefasern, und eine Betätigung von Hauptvalenzen für chemische Vorgänge kann kaum in Frage kommen. Für die Begleitstoffe der Cellulose steht man, wie Herzog bemerkt, ähnlich wie bei den Legierungen, vor der Frage, ob die Komponenten eine chemische Bindung erfahren oder nur Mischkristalle bilden. Auch die Natur der beschwerten Seide, die nach Herzog als Verbindung zweier Kolloide aufzufassen ist, und die Anschauungen von Mecklenburg<sup>21)</sup> über die Vorgänge bei der Chargierung der Seide, lasse manche Analogiefälle mit der Lederbildung vermuten. Für die Lederchemie gilt demnach auch der Schlußsatz von Herzog<sup>22)</sup>: „Weder die Frage der Oxydationsschädigung der Faser, noch die der Seidebeschwerung werden sich ohne systematische Erforschung nicht nur der Bedingungen des technischen Prozesses, sondern auch der chemischen Vorgänge in der Faser endgültig lösen lassen.“

Neuerdings wird die v. Nägeli'sche Micellarhypothese auch vielfach in der ausländischen Literatur über Kolloidchemie erwähnt, besonders auch mit Bezug auf den Mechanismus der Faser- und Fibrillenbildung aus Gelen. In dem Faraday-Heft der Kolloid-Zeitschrift<sup>23)</sup> wird in verschiedenen Arbeiten hierauf Bezug genommen. So z. B. beschäftigt sich Barratt<sup>24)</sup> mit der Natur der Fibrillenbildung in Gelen und weist auf die Ähnlichkeit der Kristallbildung und Fibrillenbildung hin. Ferner sagt Barratt<sup>25)</sup>: „Die Identität der Leitfähigkeit kann nur durch die kürzlich wieder belebte v. Nägeli'sche Micellartheorie erklärt werden. Die kolloiden Teilchen sind im Sol und Gel identisch, im ersteren unabhängig und im letzteren miteinander verbunden.“ Das sind Anschauungen, wie ich sie schon seit Jahren in meinen zahlreichen Untersuchungen der Veränderungen der Struktur des Gelatinegels bei der Diffusion von Gerbstoffen, Salzlösungen und Säuren festgestellt habe<sup>26)</sup>. Auch die von Barratt angenommene Netzstruktur kann nach meinen Untersuchungen als erwiesen betrachtet werden, und die Verschiebungen in den Netzflächen führen zu den rhythmischen Erscheinungen in Gallerten, wie ich es an Hand von Gewebeflächen zu erklären versuchte. Die v. Nägeli'sche Micellarhypothese spielt schon lange in der modernen Kolloidchemie eine hervorragende Rolle, allerdings weniger hier in Deutschland, sondern mehr in Frankreich. So z. B. hat Ducleaux seine allgemeine Theorie der Kolloide<sup>27)</sup> auf das v. Nägeli'sche Micell als Grundlage aufgebaut. Die Ducleaux'sche Theorie enthält manche verwandte Züge mit der Peptisationstheorie der Kolloide, und Ducleaux erkennt die selbständige Existenz der Kolloidteilchen überhaupt nicht an, sondern stets verbunden mit einer gewissen Menge eines zweiten Teilchens in ionisiertem Zustande, welches den kolloiden Zustand des ersteren überhaupt erst ermöglicht und welches zum Teil als Intermicellarflüssigkeit in der Lösung vorhanden ist.

(Schluß folgt.)

## 1. Beschluß der Prüfungskommission der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen, Abteilung für Laboratoriumsapparate.

(Vgl. d. Bericht S. 142 u. 145 ff.)

### Laboratoriumsstative und Thermometer.

Gemäß dem Arbeitsplan der Laboratoriumsapparateabteilung (AfLa) der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen sind die von den Referenten aufgestellten Maße durch Veröffentlichung in der Vereinszeitschrift (34, 429 [1921]) und in anderen Fachzeitschriften sowie durch direkten Versand allen interessierten Kreisen zur Gegenüberstellung mitgeteilt worden. Darauf sind von vielen Seiten motivierte Gegenvorschläge eingelaufen, welche im Verein mit den Referenten den Gegenstand eingehender Beratung gebildet haben. Infolgedessen sind folgende Beschlüsse zustande gekommen:

<sup>18)</sup> L. c. S. 675.

<sup>19)</sup> Die Elementarstruktur der Lederfaser, l. c. S. 300—365.

<sup>20)</sup> L. c. S. 676.

<sup>21)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 64, 74, 84.

<sup>22)</sup> L. c. S. 681.

<sup>23)</sup> B. 28, H. 5.

<sup>24)</sup> Die Struktur der Gele, l. c. S. 217.

<sup>25)</sup> L. c. S. 218.

<sup>26)</sup> Kolloid-Zeitschr. B. 19, 206, 215 [1916]; B. 20, 257 [1917]; B. 20, 242 [1917]; B. 22, 155 [1918]; B. 23, 11 [1918]; B. 25, 67 [1919].

<sup>27)</sup> Les Colloides, Paris 1920, S. 81, 112, 113.

<sup>9)</sup> Les Colloides, Paris 1920, S. 81, 112, 113.

<sup>10)</sup> Zustände der Materie, Dresden 1910, S. 3.

<sup>11)</sup> Ztschr. f. physik. Chemie 98 [1921].

<sup>12)</sup> Ztschr. f. physik. Chemie, l. c. S. 27 und 28.

<sup>13)</sup> Über einige Fragen der Faserstoffchemie. Die Naturwissenschaften 1920, S. 673.

<sup>14)</sup> Die Elementarstruktur der Lederfaser, Collegium 1918, Nr. 577—584, S. 137—365.

<sup>15)</sup> L. c. S. 675.

<sup>16)</sup> Collegium 1918, Nr. 577—584 (Sonderabdruck).

<sup>17)</sup> L. c. S. 675.