

## Fortschritte auf dem Gebiete der Gerberei-Chemie und -Technik.

Von Prof. Dr. O. GERNGROSS.

Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Charlottenburg.

(Eingeg. 3. Februar 1928.)

## Inhalt:

Einleitung. — I. Chemie der Proteine. — II. Kollagen und Glutin. — III. Physikalische Chemie der Proteine und der Haut. — IV. Struktur der Haut. Arbeiten in der Wasserwerkstatt, insbesondere Äschern und Beizen. a) Äschern. b) Beizen. — V. Vegetabilische Gerbstoffe und Gerbung. Künstliche Gerbstoffe. a) Neue pflanzliche Gerbmaterialeien. b) Konstitution der pflanzlichen Gerbstoffe. c) Künstliche und synthetische Gerbstoffe. d) Gerbstoff-Analyse. e) Gerbverfahren. f) Theorie der vegetabilischen Gerbung. — VI. Mineralische Gerbungen. a) Allgemeines über Mineralgerbung, Eisengerbung. b) Chromgerbung. c) Theorie der Chromgerbung. d) Entgerbung von Chromleder. — VII. Trocknung und Zurichtung.

Ohne Frage gehörte die Gerberei trotz ihrer wirtschaftlichen Bedeutung noch zu einer Zeit, in der die organische Chemie glänzende wissenschaftliche und technische Triumphe feierte, zu den von der Forschung vernachlässigten Gebieten. „Wenige gewerbliche Zweige unter denjenigen, die durch ihre Produkte als erste Lebensbedürfnisse hervorragende Bedeutung besitzen, sind so sehr außerhalb der wissenschaftlichen Kenntnisnahme geblieben, wie dies bei der Gerberei der Fall ist.“ Diese Worte des großen Vorläufers moderner Gerbereiforschung, Friedrich Knapp<sup>1)</sup>, besaßen noch bis in das erste Jahrzehnt unseres Jahrhunderts volle Geltung.

Heute beobachten wir im Gegenteil, daß die neue Entwicklung, welche die Forschung genommen hat, der Gerbereiwissenschaft und -technik günstig ist. Das Interesse der Chemie zielt heute nicht wie in jener glänzenden Epoche auf Zergliederung und Aufbau vorwiegend kristallchemisch erfaßbarer Farbstoffe, Heilstoffe und Bestandteile der Naturstoffe. Es widmet sich den hochmolekularen Produkten selber. Während früher z. B. die Eiweißchemie hauptsächlich bei den niederen kristallisierten einheitlichen Spaltprodukten, Aminosäuren und Polypeptiden, die für die Lederchemie zunächst praktisch ohne Bedeutung waren, stehen blieb, erfaßt sie mit den ihr jetzt zur Verfügung stehenden Erkenntnissen und physikalisch-chemischen Methoden das Protein in der Form, in der es mit dem Gerbstoff das Leder bildet, und gewinnt dadurch unmittelbare Bedeutung für technische Vorgänge. Ebenso zieht die Gerbstoffchemie, welche noch lange nicht einmal das „kristallinische Vorstadium“ wie die Proteinchemie überwunden hat<sup>2)</sup>, bereits Nutzen aus der modernen Entwicklung der Chemie hochmolekularer Stoffe. Auch der Prozeß der Gerbung selber ist vorwiegend durch die kolloidchemische Betrachtungsweise erst neuerdings ein in seiner Wesenheit faßbares Problem geworden. Zu alldem gesellt sich das immer mehr ansteigende Interesse, das herstellende und verbrauchende Großindustrie dem „Synthetischen Gerbstoff“, der spät und bescheiden an die Seite der synthetischen Farbstoffe getreten ist, widmet; und endlich hat die neue Bahnen wandelnde, gewaltigen Umfang annehmende Lackindustrie, in enger Fühlung mit der Lederindustrie arbeitend, sich bei der Verbesserung und Veredelung gewisser Ledersorten bereits Heimatrechte erworben.

So entstanden in Deutschland, als sichtbarstes Zeichen der Bedeutung, die man in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft der Wechselwirkung von Forschung und

Lederindustrie beimißt, nach dem Kriege neben der älteren, wohl bekannten Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie und der Deutschen Gerberschule in Freiberg in Sachsen 1920 in Darmstadt an der Technischen Hochschule ein besonderes Gerbereichemisches Institut<sup>3)</sup> und 1922 in Dresden das Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung<sup>4)</sup>.

An bedeutenden, die ganze Leder-Chemie und -Technik umfassenden Büchern der neueren Zeit sind vor allem das schöne Werk von H. R. Procter „The Principles of Leather Manufacture“<sup>5)</sup>, ferner J. A. Wilson „Die moderne Chemie in der Lederfabrikation“<sup>6)</sup>, dann das enzyklopädistische „Handbuch für die gesamte Gerberei“ von A. Wagner und J. Paessler<sup>7)</sup> zu nennen. Ferner sei eine kolloid-chemische Betrachtung der gesamten Gerberei in Liesegangs „Kolloidchemischer Technologie“<sup>8)</sup> erwähnt. Riesenhaft ist die Flut der Literatur, die unmittelbar und mittelbar zur Gerbereichemie in Beziehung steht und sich in die verschiedenen Fach- und sonstigen Zeitschriften ergießt, so daß bei einer zusammenfassenden Darstellung nur das prinzipiell Wichtigste in enger Auswahl berücksichtigt werden kann.

Die wirtschaftliche Bedeutung der Lederindustrie im heutigen Deutschland erläutern die folgenden kurzen statistischen Angaben, aus denen man erkennt, daß die

Tabelle 1.  
Deutsche Einfuhr- u. Ausfuhrstatistik über Häute (Felle) u. Leder.  
Häute und Felle.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr
	in Doppelzentner	in Millionen Mark	in Doppelzentner
1926	1 269 553	233,600	383 289
1925	1 501 487	303,600	73 169
1913	2 537 424	473,600	705 998

## Leder.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	in Doppelzentner	in Millionen Mark	in Doppelzentner	in Millionen Mark
1926	91 492	72,714	152 828	212,215
1925	51 418	104,900	120 890	205,800
1913	93 852	68,500	251 535	243,200

<sup>1)</sup> E. Stiasny, „Die Aufgaben eines Forschungsinstitutes für die Lederindustrie“, Collegium 1920, 499.

<sup>2)</sup> M. Bergmann, „Vortrag, gehalten zur Einweihung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Lederforschung am 26. 9. 1922“, Collegium 1922, 313.

<sup>3)</sup> H. R. Procter, „The Principles of Leather Manufacture“, second edition, 688 Seiten, London 1922.

<sup>4)</sup> J. A. Wilson, „Die moderne Chemie in ihrer Anwendung in der Lederfabrikation“, Deutsche Ausgabe, übersetzt von Dr. Hermann Löwe, 404 Seiten, Leipzig 1925.

<sup>5)</sup> A. Wagner u. J. Paessler, „Handbuch für die gesamte Gerberei und Lederindustrie“, 2 Bände, 1293 Seiten, Leipzig 1925.

<sup>6)</sup> O. Gerngross, „Gerberei“, in Liesegang, „Kolloid-Chemische Technologie“, S. 901 bis 938, Leipzig 1927.

<sup>1)</sup> Friedrich Knapp, „Natur und Wesen der Gerberei und des Leders“, (München 1858); Collegium 1919, 133.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, Collegium 1924, 413.

Lederproduktion noch lange nicht den Vorkriegsstand erreicht hat, wenngleich ein Teil der durch Gebietsabtretung verlorengegangenen Betriebe im heutigen Reichsgebiete wieder aufgebaut worden sind.

Die Lederindustrie rangiert hinter Elektrotechnik, Farben, Fahrzeugen, Kürschnerwaren, Kautschukwaren, also an 6. Stelle in den Exportindustrien<sup>9)</sup>.

### I. Chemie der Proteine.

Die Erkenntnis, daß säureamidartig verbundene Aminosäuren und weiche Aminosäuren — ca. 25 Individuen — in den Proteinen enthalten sind, die den Gerbereichemiker besonders interessieren (Kollagen, Glutin, Keratin, Elastin), hat die Gerbereichemie als sicheren Besitz übernommen<sup>10)</sup>. Ihr kommt es aber nun darauf an, zu beurteilen, wie diese Stoffe zu den hochmolekularen, kolloiden Gebilden zusammengesgeschlossen sind, welche allein gerberisch in Betracht kommende Reaktionen zeigen. Wir müssen bekennen, daß wir über die Konstitution der Proteine in diesem Sinne nichts Bestimmtes wissen, und daß die Forschung in neuester Zeit wohl völlig neue Wege weisen, aber keine sicheren Ziele erreichen konnte.

Zunächst wurde der älteren Anschauung<sup>11)</sup> widersprochen, daß die Proteine polypeptidartig verkettete Riesenmoleküle seien, deren gewaltige Ausmaße — Molekulargewichte von wenigstens 10 000 — die typische Kolloidalität dieser Stoffe erklärte. Molekulargewichtsbestimmungen von Gelatine in Phenol<sup>12)</sup> ergaben die Zahl 350, für Gliadin 440, von Seidenfibroin in Resorcin<sup>13)</sup> noch niedrigere Werte. Damit im Einklang schienen röntgenographische Untersuchungen an Seidenfibroin<sup>14, 15)</sup> zu stehen, die das „Molekulargewicht“ eines regelmäßig sich wiederholenden Elementarkörpers von 250 bis 330 lieferten und von Kollagen<sup>16)</sup>, dessen kleinste strukturell selbständig aufzufassende Atomgruppen-Einheit auf die Zahl 685 schließen ließ. Aus solchen Befunden wurde gefolgert<sup>16)</sup>, daß wahrscheinlich am Aufbau der kristallisierten Hauptsubstanz dieser Proteine nur wenige, in den „Elementarbausteinen“ zusammengefaßte Aminosäuren beteiligt seien und daß die fast alle Aminosäuren umfassenden Abbauprodukte, die man z. B. in der Gelatine bei besonders gut durchgebildeter quantitativer Hydrolyse<sup>17)</sup> fand, nur gleichsam Verunreinigungen darstellten.

Aber die niedrigen kryoskopisch gefundenen Molekulargewichte hielten exakten Messungen<sup>18)</sup> an Gelatine, Zein, Casein und Gliadin, bei welchen die Phenollösungen durch Calciumchlorid wasserfrei gehalten wurden, nicht stand. Es ergaben sich Molekulargewichte über 10 000, und auch von anderer Seite wurde jetzt durch Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit der in Kresol gelösten Gelatine gegen Kresol ein hohes Molekulargewicht bestätigt<sup>19)</sup>. Auch die oben angeführten Berechnungen des niederen Molekulargewichtes der „Mikrobausteine“

auf Grund der Röntgenbilder haben sich bei Kollagen als nicht stichhaltig erwiesen<sup>20)</sup>.

Über die Natur der Komplexe, welche die Aminosäuren bei der Hydrolyse liefern, wurde die originelle Hypothese vorgetragen, daß es sich um kondensierte, heterocyclische Ringsysteme von pyrrol- bzw. indolartigem Charakter handle<sup>21)</sup>. Viel weitergehende experimentelle Bearbeitung und Stütze fand die Theorie, daß die Aminosäuren vorwiegend zu diketopiperazinartigen Ringsystemen<sup>22)</sup> zusammengesgeschlossen seien, die auch in den röntgenographischen Befunden eine Stütze erhalten zu haben schien<sup>23)</sup>. Außer der Auffindung von Diketopiperazinen unter Eiweißspaltprodukten<sup>24)</sup>, deren sekundäre Bildung aus Aminosäuren durch Ringschluß allerdings behauptet<sup>25)</sup>, aber widerlegt wurde<sup>26)</sup>, sprach für die besondere Bedeutung dieser ringförmigen Aminosäureverknüpfungen im Proteinmolekül die Farb-reaktion mit Pikrinsäure und Sodalösung<sup>27)</sup>, welche Diketopiperazine und Proteine zeigten<sup>28)</sup>, ferner das analoge Verhalten von Proteinen und Diketopiperazinen beim Hypobromitabbau<sup>29)</sup>. Ein weiterer, sehr überzeugender Beweis für diese Auffassung, der auch gerberisch interessant ist, wurde durch die mit alkalischer Bleilösung bequem nachprüfbare Beobachtung erbracht, daß Cystin und Cystinpolypeptide<sup>30)</sup> nur langsam in alkalischer Lösung Schwefel abspalten, während die cystinhaltigen Diketopiperazine ebenso wie Proteine, z. B. Wolle, leicht und rasch ihren Schwefel unter Bildung von Bleisulfid verlieren<sup>31)</sup>.

Zudem konnte noch gezeigt werden, daß einfache Diketopiperazine mit ungesättigter Seitenkette, z. B. Methylen-diketopiperazin, eine ausgesprochene Neigung zur Bildung polymerer Produkte aufweisen. Durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säuren werden diese Stoffe in ihrem strukturellen Aufbau so umgewandelt, „daß sie jetzt in vielen wesentlichen Punkten große Ähnlichkeit mit den natürlichen Proteinen haben“<sup>32)</sup>. Sie lösen sich kaum mehr molekulardispers in Wasser und Alkohol, adsorbieren Gerbstoffe und Farbstoffe. Das monomolekulare Methylen-methyl-diketopiperazin reagiert mit Formaldehyd, indem es auf je 6 kohlenstoffatome je 1CH<sub>2</sub>O aufnimmt und sich dabei in einen Stoff mit gelatineähnlichen Eigenschaften verwandelt<sup>33)</sup>. Alle diese Eigenschaften wurden als Beweis gedeutet für die Fähigkeit speziell der Diketopiperazine, sich zu hochmolekular assoziierten Gebilden, wie die Proteine es sind, zu vereinigen. Die Annahme sehr großer „Hauptvalenzmoleküle“ wäre demnach keine notwendige Voraussetzung der Eiweißchemie<sup>34)</sup>.

<sup>9)</sup> R. O. Herzog u. W. Jancke, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2187 [1926]; vgl. auch H. Mark, ebenda 59, 2999 [1926].

<sup>10)</sup> N. Troensegaard, Ztschr. physiol. Chem. 112, 87, 137 [1923]; N. Troensegaard u. E. Fischer, ebenda 142, 35 [1925]; Ztschr. angew. Chem. 38, 623 [1925].

<sup>11)</sup> W. S. Ssodikow u. N. D. Zelinsky, Biochem. Ztschr. 136, 241 [1923]; E. Abderhalden, Naturwiss. 12, 716 [1924]; ebenda 13, 999 [1925]; M. Bergmann, ebenda 12, 1155 [1924]; ebenda 13, 1045 [1925]; P. Karrer u. Ch. Gränacher, Helv. chim. Acta 7, 763 [1924].

<sup>12)</sup> R. O. Herzog u. W. Jancke, Ztschr. angew. Chem. 34, 385 [1921]; R. O. Herzog, ebenda 35, 697 [1922]; R. Brill, a. a. O.

<sup>13)</sup> E. Abderhalden, Ztschr. physiol. Chem. 128, 119 [1923]; E. Abderhalden u. E. Komm, ebenda 132, 1 [1924]; Ssodikow u. Zelinsky, a. a. O.

<sup>14)</sup> P. Brilg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1887 [1923].

<sup>15)</sup> E. Abderhalden u. E. Schwab, Ztschr. physiol. Chem. 140, 254 [1925].

<sup>16)</sup> T. Sasaki, Biochem. Ztschr. 114, 64 [1921].

<sup>17)</sup> E. Abderhalden u. E. Komm, Ztschr. physiol. Chem. 139, 181 [1924].

<sup>18)</sup> St. Goldschmidt u. Ch. Steigerwald, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1350 [1925]; St. Goldschmidt, Ztschr. physiol. Chem. 165, 149 [1927]; St. Goldschmidt, E. Wiberg, F. Nagl u. K. Martin, LIEBIGS Ann. 466, 1 [1927].

<sup>19)</sup> E. Fischer u. O. Gerngroß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1485 [1909].

<sup>20)</sup> M. Bergmann u. F. Stather, Collegium 1926, 249; F. Stather, ebenda 545.

<sup>21)</sup> M. Bergmann, Naturwiss. 1925, 1047; M. Bergmann, A. Mielekeley u. E. Kann, LIEBIGS Ann. 445, 17 [1925].

<sup>22)</sup> M. Bergmann, Collegium 1926, 464.

<sup>23)</sup> M. Bergmann, Gerber 52, 195 [1926]; Chem. Ztbl. 1927, I, 2520.

<sup>9)</sup> Zentralverein der Deutschen Lederindustrie E. V., Berlin SW 11. „Außenhandelsstatistik der Deutschen Lederindustrie im Jahre 1926.“

<sup>10)</sup> Eine Darstellung der Eiweißchemie, vorwiegend im Sinne der älteren Forschung, enthält das in neuer Auflage erschienene wertvolle Buch von O. Kestner, „Chemie der Eiweißkörper“, 4. Aufl., 422 Seiten; Braunschweig 1925.

<sup>11)</sup> E. Fischer, „Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine“, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 530 [1906].

<sup>12)</sup> N. Troensegaard u. I. Schmidt, Ztschr. physiol. Chem. 133, 116 [1924].

<sup>13)</sup> R. O. Herzog u. M. Kobel, ebenda 134, 296 [1924]; R. O. Herzog u. E. Krahn, ebenda 290.

<sup>14)</sup> R. Brill, LIEBIGS Ann. 454, 204 [1923].

<sup>15)</sup> R. O. Herzog u. H. W. Gonell, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2228 [1925].

<sup>16)</sup> R. O. Herzog u. H. W. Gonell, ebenda 58, 2228 [1925].

<sup>17)</sup> H. D. Dakin, Journ. biol. Chemistry 44, 524 [1920].

<sup>18)</sup> Edwin J. Cohn u. J. B. Conant, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 12, 433 [1926]; Chem. Ztbl. 1926, II, 2064; Ztschr. physiol. Chem. 160, 93 [1926].

<sup>19)</sup> R. O. Herzog u. H. Cohn, Ztschr. physiol. Chem. 160, 305 [1927].

Die Kräfte, welche die Assoziation der relativ einfachen Elementarkörper bewirken, wurden im Sinne der Wernerschen Koordinationslehre als Restaffinitäten und Nebenvalenzen bezeichnet<sup>35)</sup>, wie ja schon früher ein schichtweiser Aufbau des Eiweiß aus „Großbausteinen“, die durch feinere Bindungen als Hauptvalenzen zusammengehalten werden, in Betracht gezogen wurde<sup>36)</sup>. Daß beim Aufbau der Proteine Restaffinitätsabsättigungen eine Rolle spielen können, wurde z. B. durch Bildung einer Molekülverbindung von Sarkosin-anhydrid mit Tryptophan wahrscheinlich gemacht<sup>37)</sup>.

Andererseits wurden kristallgitterartige Bindungen als aggregierende Kräfte angenommen, und es wurde gefolgert, daß die einfachen Moleküle mit dem Zusammenschluß, also im übermolekularen Zustande, ihre selbständige Existenz völlig aufgeben. Die Desaggregation der hochmolekularen Gebilde durch Auflösung angeblich schwacher Nebenvalenzen wurde abgelehnt, denn die aus Dipeptidanhydriden (Diketopiperazinen) aufgebauten hochmolekularen Modellproteine wurden durch Salzsäure, ohne wieder eine Diketopiperazinzwischenstufe zu passieren, zu Tetrapeptiden und dann zu Aminosäuren abgebaut<sup>38)</sup>.

Die Frage, wie man die große Zahl verschiedener Aminosäuren sich bei immer wiederholenden, einfachen Elementarkomplexen erklären könne, deutete man mit der Annahme von Aminosäurebeimengungen oder einer Kittsubstanz, in welcher die kristallinen Elementarkörper eingebettet sind<sup>39)</sup>, oder mit ihrer Zusammensetzung nach variierenden Komplexen<sup>40)</sup>. Sie müßten aber in Anbetracht der behaupteten reproduzierbaren niederen Molekulargewichte wenigstens einigermaßen gleiche Molekulargröße besitzen<sup>41)</sup>.

Zu anderen Ergebnissen führen Untersuchungen, welche die strukturellen Fragen der Proteinchemie im Lichte enzymatischer Forschung behandeln<sup>42)</sup>. Vor allem wird die überragende Bedeutung, welche beim Auf- und Abbau der Proteine rein aggregierende und desaggregierende, nicht hauptvalenzartige Kräfte im Sinne der organischen Strukturchemie spielen sollen, verneint. Der Umschwung der Meinungen durch diese neuesten Arbeiten wird am besten durch den Hinweis illustriert, daß das kürzlich erschienene, umfassende zweibändige Werk „Die Fermente und ihre Wirkungen“<sup>43)</sup> noch mit Nachdruck die neue Desaggregations-Hypothese vertritt, während das kurz darauf herausgekommene „Lehrbuch der Enzyme“<sup>44)</sup>, das dem gleichen Autor zu verdanken ist, die reine Desaggregation als unwahrscheinlich, oder zumindest durch primäre hauptvalenzchemische, strukturelle Änderungen eingeleitet, ansieht.

Es kann nämlich vor allem gezeigt werden, daß selbst bei der Wirkung des als rein desaggregierend betrachteten Pepsins auf Globulin und Casein Amino- und Carboxylgruppen in einem bestimmten charakteristischen Verhältnis freigemacht, daß also hauptvalenzchemische Peptidbindungen gelöst werden<sup>45)</sup>, was mit Befunden an Thymus-Histon übereinstimmt<sup>46)</sup>. Die bahnbrechenden

Arbeiten R. Willstätters<sup>47)</sup> haben es ferner ermöglicht, sowohl das Erepsin des Pankreas<sup>48)</sup> als auch des Darmes<sup>49)</sup> von Trypsin abzusondern und nach der Wirksamkeit definierte Proteasen zu gewinnen. Sie zeigen eine außerordentlich scharf auf die chemische Konstitution des Substrates eingestellte Spezifität. So spaltet Erepsin nur einfache Polypeptide, vorwiegend Di-, Tripeptide, Trypsin hingegen nur längere Ketten, speziell wenn sie Tyrosin enthalten, ferner Peptone und Proteine<sup>50)</sup>. Da nun für den Abbau sehr vieler natürlicher Proteine die Einwirkung von rein tryptischen und rein ereptischen Fermenten genügt und diese biologischen Katalysatoren eine so feine spezifisch konstitutiv chemische Einstellung auf das Substrat haben, so wird bezweifelt, daß diese Fermente auch geeignet sein sollen, pyrrol- bzw. indolartige Ringsysteme und Diketopiperazine in Aminosäuren zu zerlegen. Ferner erweisen sich Diketopiperazine als fermentresistent<sup>51)</sup>, wogegen allerdings einzuwenden wäre, daß ja in den Proteinen die hochmolekularen Iso-Diketopiperazine vorliegen sollen<sup>52)</sup>.

Diese Arbeiten führen demnach im Gegensatz zu der Aggregationshypothese mit ihren Partialvalenzen und übermolekularen Strukturen zu einer strengeren hauptvalenzchemischen Auffassung der Proteine.

## II. Kollagen und Glutin.

Eine besondere Bedeutung besitzen diese theoretischen Fragen für den Gerbereichemiker. Das Objekt der Gerbung ist das faserige Kollagengewebe. Es gehört zu den Zielen jeder wohlgeleiteten Lederfabrikation, dieses Eiweißmaterial je nach der zu erzeugenden Ledersorte gewichts- und strukturmäßig möglichst vollkommen zu erhalten oder bewußt bis zu einem gewissen Grad aufzulockern und abzubauen, aber es niemals bis zur „Verleimung“, der Verwandlung in Glutin kommen zu lassen.

So konzentriert sich das Interesse des Gerbereichemikers besonders auf die Proteine Kollagen und Glutin und ihre Beziehungen zueinander<sup>53)</sup>. Die Verwandlung des Kollagens in Glutin bei der Verkochung zu Gelatine und Leim wurde strukturchemisch als eine innere Anhydridbildung gedeutet<sup>54)</sup>, doch wurde an ihr andererseits wohl das erstemal mit aller Klarheit die Idee der Desaggregation von „Großbausteinen“ ausgesprochen, welche ursprünglich im Kollagen durch Partialvalenzen zusammengehalten werden<sup>55)</sup>.

Die wenig bekannte historische Reminiszenz ist erwähnenswert, daß schon viel früher Kollagen und Glutin „wo nicht für isomer, doch für polymer“<sup>56)</sup> angesehen wurden. Die Vorstellung, daß das Glutin ein desaggregiertes und nicht ein hydrolytisch aufgespaltenes Kollagen sei, hat manches für sich. Die große Ähnlichkeit des Säurebindungsvermögens dieser Stoffe<sup>57)</sup>, die besonders nach Unterdrückung der Quellung bei beiden Proteinen auftritt und durch Formaldehyd alsdann quan-

<sup>47)</sup> R. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3601 [1922].

<sup>48)</sup> E. Waldschmidt-Leitz u. A. Harteneck, Ztschr. physiol. Chem. 147, 286 [1925].

<sup>49)</sup> E. Waldschmidt-Leitz u. A. Schäffner, ebenda 151, 31 [1925/26].

<sup>50)</sup> E. Waldschmidt-Leitz, W. Grassmann und H. Schlotter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1908 [1927].

<sup>51)</sup> E. Waldschmidt-Leitz u. A. Schäffner, ebenda 58, 1356 [1925].

<sup>52)</sup> M. Bergmann, A. Mikeley u. E. Kann, LIEBIGS Ann. 445, 1 [1926].

<sup>53)</sup> O. Gerngroß, „Fortschritte u. Neuerungen auf dem Gebiete von Leim und Gelatine“, Vortrag vor dem Internationalen Verein der Lederindustrie-Chemiker in Dresden 1924, Ztschr. angew. Chem. 38, 85 [1925].

<sup>54)</sup> F. Hofmeister, Ztschr. physiol. Chem. 2, 299 [1878]; R. H. Bogue, Chem. metallurg. Engin. 1 [1922].

<sup>55)</sup> E. Stiasny, Collegium 1920, 255; Science 57, 483 [1923].

<sup>56)</sup> L. Gmelin, Fortsetzung des Handbuches der organischen Chem., V. Band, „Photo u. Zoochemie“, S. 483, Heidelberg 1858.

<sup>57)</sup> H. R. Procter, Kolloidchem. Beih. 2, 259 [1911]; V. Kubelka, Collegium 1918, 364.

<sup>35)</sup> E. Abderhalden, Naturwiss. 1924, 719.

<sup>36)</sup> O. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, Braunschweig 1911, S. 77; E. Stiasny, Collegium 1920, 255; Science 57, 483 [1923].

<sup>37)</sup> P. Pfeiffer, Collegium 1920, 485.

<sup>38)</sup> M. Bergmann, Naturwiss. 12, 1160 [1924]; ebenda 13, 1049 [1925].

<sup>39)</sup> R. O. Herzog, a. a. O.

<sup>40)</sup> E. Abderhalden, Naturwiss. 12, 716 [1924].

<sup>41)</sup> O. Gerngroß, Ztschr. angew. Chem. 38, 88 [1925].

<sup>42)</sup> E. Waldschmidt-Leitz, Naturwiss. 14, 129 [1926].

<sup>43)</sup> C. Oppenheimer, „Die Fermente und ihre Wirkungen“, 5. Auflage, Leipzig 1925 u. 1927, z. B. II. Bd., S. 839.

<sup>44)</sup> C. Oppenheimer u. R. Kuhn, „Lehrbuch der Enzyme, Chemie, physikalische Chemie und Biologie“, Leipzig 1927, S. 358.

<sup>45)</sup> E. Waldschmidt-Leitz u. E. Simons, Ztschr. physiol. Chem. 156, 114 [1926].

<sup>46)</sup> K. Felix, ebenda 146, 103 [1925].

titativ in gleichem Maße verringert wird<sup>68)</sup>, die Gleichheit der iso-elektrischen Punkte von aschefreiem Hautkollagen<sup>69)</sup> und Hautgelatine<sup>70)</sup>, die außerordentliche Ähnlichkeit, welche stark gedehnte Gelatine und Faserkollagen mit gleicher Faserrichtung<sup>71)</sup> (Hühnersehne) und die Übereinstimmung, die ungedehnte iso-elektrische Gelatine und geäscherte und gebeizte Zickelblöße<sup>72)</sup> bei der Röntgenphotographie zeigen, sprechen sehr für einen sehr nahen Zusammenhang zwischen den Einzelteilen, aus denen sich Kollagen und Glutin zusammensetzen.

Ferner zeigt das Glutin (Gelatine) in wässrigen Lösungen beim Erhitzen reversible Änderungen, die auf Desaggregation und Reaggregation schließen lassen, so bei Siedetemperatur, ebullioskopisch ermittelt, ein Molekulargewicht von 900<sup>73)</sup>, bei Zimmertemperatur Molekular-Aggregatgewichte von 30 bis 40 000<sup>74)</sup>.

### III. Physikalische Chemie der Proteine und der Haut.

Die außerordentliche Bedeutung, welche beim Konservieren, Weichen, Äschern, Beizen, Pickeln und Gerben der Häute Quellungs- und Entquellungserscheinungen besitzen, hat in neuerer Zeit ein intensives Studium dieser Erscheinungen unter Zuhilfenahme physikalisch-chemischer Methoden veranlaßt. So verdankt man den Gerbereichemikern J. R. Procter und J. A. Wilson<sup>75)</sup> eine Theorie der Eiweißquellung auf Grund des Donnan'schen Membran-Gleichgewichtes<sup>76)</sup> bei Gegenwart nicht dialysierender Elektrolyte, welche es gestattet, eine quantitative Beziehung zwischen der Konzentration der angewandten Ionen und dem Grad der durch Elektrolyte veranlaßten Quellung bzw. Entquellung abzuleiten. Diese Theorie hat weit über Gerbereikreise hinaus Ansehen und Bedeutung gewonnen. Die Verhältnisse scheinen aber nicht so einfach zu liegen, wie angenommen wurde. Die besonders vielseitig studierte Säurequellung zerfällt ohne Frage in verschiedene Einzelvorgänge<sup>77)</sup>, die sich je nach den Versuchsbedingungen verschieden stark auswirken, so daß die bisherigen Ergebnisse, die bei Verwendung von Gelatine<sup>78)</sup>, Hautpulver<sup>79)</sup>, Hautstücken<sup>80)</sup>, unter verschiedenen Bedingungen gefunden wurden, nicht verallgemeinert werden dürfen<sup>81)</sup>. Gegen die Procter-Wilson'sche Theorie wurde unter anderem der Einwurf gemacht, daß das Postulat für das Donnan-Gleichgewicht, daß auf beiden Seiten der Membran sich gleiche Flüssigkeitsmengen befinden, in den betreffenden Versuchen nicht erfüllt war<sup>82)</sup>.

Ein besonderes Interesse wendet sich bei der sowohl durch Säuren wie Alkalien veranlaßten, stufenweise ver-

folgbaren Quellung bzw. Entquellung des Hautgewebes dem Punkt zu, wo minimale Quellung herrscht. Hier befinden sich die Hautkolloide in bezug auf das Vorzeichen der elektrischen Ladung im Umkehrungspunkte. Sie zeigen ein Minimum an elektrischer Ladung, was auch für die Gerbstoffaufnahme von Bedeutung ist. (Iso-elektrischer Punkt.) Er scheint bei  $p_H$  etwa 5,5 zu liegen<sup>74)</sup>, wie auch an sorgfältig erschmolzener reiner Hautgelatine kataphoretisch bestimmt wurde<sup>79)</sup>, doch ist er ohne Frage von Tiersorte und Beimengungen abhängig<sup>76)</sup>. Ein zweiter Umkehrungspunkt der  $p_H$ -Eigenschaftskurve von Gelatine und tierischer Haut, der bei etwa  $p_H = 8$  an Kalbsblöße gefunden wurde<sup>79)</sup>, war, ob er nun tatsächlich vorhanden oder nur vorgetäuscht sei<sup>77)</sup>, Veranlassung zu theoretisch interessanten Diskussionen. Er soll durch eine konstitutiv chemische Umlagerung, Tautomerie, von Glutin und Kollagen, die sowohl durch Änderung der Temperatur als auch der Wasserstoffionenkonzentration<sup>78)</sup> eintritt, verursacht sein.

Der Gerber, der praktisch mit dem „Verfallenwerden“ der Haut bei „iso-elektrischer Reaktion“ beim Entkalken zu tun hat, erkennt leicht, daß es nicht auf ein punktförmiges Einstellen der  $[H^+]$  ankommt, um den gewünschten Effekt zu erzielen, sondern daß ein recht breites Gebiet, das etwa zwischen  $p_H = 8$  und 5 liegt, wie es gerade bei den Arbeiten über die Quellung der Haut beim zweiten iso-elektrischen Punkt hervortritt<sup>79)</sup>, in Betracht zu ziehen ist<sup>83)</sup>.

Die außerordentliche Bedeutung, welche der Gerbereichemiker der Berücksichtigung der Wasserstoffionen-Konzentration bei fast sämtlichen Operationen beizumessen hat, spiegelt sich in einer Fülle von Veröffentlichungen auch über das rein Methodische der  $p_H$ -Messung<sup>84)</sup> in der Gerbereichemie wider. Nach eigenen Erfahrungen genügen für die Verfolgung der Vorgänge beim Entkalken die Anwendung des Merck'schen „Universal-Indikators“, beim Beizen die Dauerreihen nach Michaelis oder die Sørensen'sche Indikatormethode, für die stark gefärbten vegetabilischen und Chrombrühen bewährt sich bei vorsichtigem Gebrauch für technische Zwecke die Folienmethode von Wulff<sup>85)</sup> und auch die Tüpfelmethode von Tödt<sup>86)</sup>, doch hat man leider bei diesen sonst so praktischen Verfahren zuweilen mit Versagern zu rechnen. Genauer und zuverlässiger ist bei diesen Gerbbrühen die rasche und sehr empfehlenswerte potentiometrische Messung mit der Chinhydronelektrode<sup>87)</sup>, die bei größerer Menge gelöster Hautsubstanz (wie wir fanden z. B. in 0,2% Gelatine enthaltenden Lösungen) und oberhalb etwa  $p_H = 8$  bekanntlich versagt. Reine Kalkäsker, welche  $p_H$  etwa

<sup>68)</sup> A. Hloch, „Gelatine u. Kollagen“, Doktor-Ing.-Dissertation, Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg 1927.

<sup>69)</sup> L. Meunier, P. Chambard u. Jamet, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 9, 200 [1925].

<sup>70)</sup> O. Gerngroß u. St. Bach, Biochem. Ztschr. 143, 543 [1923].

<sup>71)</sup> J. R. Katz u. O. Gerngroß, Naturwiss. 13, 900 [1925]; O. Gerngroß u. J. R. Katz, Kolloid-Ztschr. 39, 182 [1926].

<sup>72)</sup> J. R. Katz u. O. Gerngroß, Ztschr. angew. Chem. 40, 1444 [1927].

<sup>73)</sup> C. Paal, Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 1202 [1892].

<sup>74)</sup> W. Biltz, Ztschr. physikal. Chem. 91, 719 [1916]; R. Wintgen u. H. Löwenthal, Kolloid-Ztschr. 34, 292 [1924]; J. Eggert u. J. Reittötter, Ztschr. physikal. Chem. 123, 364 [1926].

<sup>75)</sup> H. R. Procter u. J. A. Wilson, Journ. chem. Soc. London 1929, 307 [1916]; H. R. Procter, ebenda 195, 313 [1914]; Kolloidchem. Beih. 2, 243 [1911].

<sup>76)</sup> F. G. Donnan, Ztschr. Elektrochem. 17, 572 [1911].

<sup>77)</sup> A. Kuhn, Kolloidchem. Beih. 14, 148 [1922].

<sup>78)</sup> Zum Beispiel D. J. Lloyd, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 1929, 307 [1916]; A. Kuhn, E. Böhme, Collegium 1925, 345.

<sup>79)</sup> V. Kubelka, Collegium 1915 839; A. O. Claflin, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 1920; E. C. Porter, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 1921 u. 1922; V. Kubelka u. J. Taussig, Kolloidchem. Beih. 22, 150 [1926] u. a. m.

<sup>80)</sup> E. Stiasny, Collegium 1909, 313; G. D. McLaughlin, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 1929, 228; G. Grasser, Collegium 1921, 1 usw.

<sup>81)</sup> A. Kuntzel, Kolloid-Ztschr. 40, 264 [1926]; Collegium 1927, 25.

<sup>82)</sup> A. Kuntzel, a. a. O.

<sup>72)</sup> O. Gerngroß u. St. Bach, Biochem. Ztschr. 143, 543 [1923].

<sup>74)</sup> A. W. Thomas u. M. W. Kelly, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 197 [1922]; L. Meunier u. P. Chambard, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 9, 200 [1925]; Chem. Ztbl. 1926, I, 534.

<sup>76)</sup> A. W. Thomas, M. W. Kelly, a. a. O.; E. O. Kraemer u. St. T. Dexter, Journ. physical. Chem. 31, 764 [1927].

<sup>79)</sup> J. A. Wilson u. A. F. Gallun jun., Journ. Int. Engin. Chem. 15, 71 [1923]; J. A. Wilson u. G. Daub, ebenda 13, 1137 [1923]; A. W. Thomas u. M. W. Kelly, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 833 [1925]; C. E. Davis u. E. T. Oakes, ebenda 44, 464 [1922]; J. A. Wilson u. E. J. Kern, ebenda 44, 2633 [1922]; 45, 3139 [1923].

<sup>77)</sup> D. J. Hitchcock, Journ. chem. physiol. 6, 457 [1924]; W. R. Atkin u. G. W. Douglas, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 19, 528 [1924]; E. O. Kraemer, Journ. physical. Chem. 29, 410 [1925].

<sup>78)</sup> Vgl. O. Gerngroß, Ztschr. angew. Chem. 38, 91 [1925].

<sup>79)</sup> J. A. Wilson u. A. F. Gallun, a. a. O.

<sup>80)</sup> Vgl. Liesegangs Kolloidchem. Technologie, Gerberei, S. 918 [1927].

<sup>81)</sup> W. Ackermann, Collegium 1925, 232; J. A. Wilson, E. J. Kern, Ind. engin. Chem. 17, 74 [1925]; V. Kubelka, J. Wagner, Collegium 1926, 266; K. Wolf, ebenda 1927, 370.

<sup>82)</sup> P. Wulff, Chem.-Ztg. 1926, 732; Kolloid-Ztschr. 40, 345 [1926].

<sup>83)</sup> F. Tödt, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 76, Techn. Teil 494 [1926].

<sup>84)</sup> Vgl. auch G. Hougoulin, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 8, 492, 537 [1924]; A. de La Bruère, ebenda 9, 438 [1925]; W. Ackermann, Collegium 1926, 206.

12,0 bis 12,5 haben, lassen sich mit der Wasserstoffelektrode, ferner auch annäherungsweise mit Tropäolin O als Indikator nach Sörensen messen, bei den schwefelhaltigen Schnelläschern ist man jedoch in einiger Verlegenheit, wenn man  $p_{H-}$ -Bestimmungen durchführen will.

Eine zu einseitige Wertschätzung, welche der Berücksichtigung der Wasserstoffionenkonzentration zuteil wurde und die unter Hinweis auf frühere,  $p_{H-}$ -freie Forschungsarbeit in dem Satz gipfelte: „Es ist demnach klar, daß die sogenannte Kolloidchemie der Eiweißkörper eine Sammlung von Irrtümern darstellt, die sich auf unzulängliche und veraltete experimentelle Methoden stützen“<sup>85)</sup>, blieb nicht unwidersprochen<sup>86)</sup>. Desgleichen wurde die Ansicht, daß alle kolloiden Phänome an den Proteinen durch die Donnansche Ionenerscheinung zu erklären und die Hofmeisterschen Ionenreihen eine Täuschung seien, widerlegt.

So haben besonders die Gerbereichemiker die Bedeutung der Neutralsalzwirkung neben der des  $p_{H-}$ -Wertes richtig eingeschätzt. Es wurden sowohl theoretisch wertvolle Ergebnisse über Quellung, Desaggregation und Flockung von Glutin<sup>87)</sup> und Kollagen<sup>88)</sup> unter dem Einfluß von Neutralsalzen erzielt als auch die praktischen Konsequenzen<sup>89)</sup> bei ähnlichen Vorgängen für die Gerberei gezogen. Es wurde die Bedeutung der Neutralsalzeffekte bei enzymatischen Reizvorgängen<sup>90)</sup>, beim Konservieren<sup>91)</sup>, Weichen<sup>92)</sup> und Gerben<sup>93)</sup> der Häute erwogen und aufgezeigt. Dabei ist aber offenbar die Vorgeschichte und der Zustand der Haut, der durch die Grenzfälle intaktes Corium einerseits und vollkommene Verleinung zu Glutin andererseits begrenzt ist, zu berücksichtigen<sup>94)</sup>.

#### IV. Struktur der Haut. Arbeiten in der Wasserwerkstatt, insbesondere Äschern und Beizen.

Bis vor kurzem entnahmen die Gerbereifachleute die histologischen Grundlagen für ihr Gewerbe im wesentlichen der Humanmedizin. Dadurch entstanden höchst unvollkommene, ja irrthümliche Auffassungen über die Verhältnisse bei tierischen Häuten, z. B. bezüglich der Epidermis, die auf Grund von Studien an der sehr starken menschlichen Fußsohle und Ferse hinsichtlich der Dicke sehr überschätzt wurde<sup>95)</sup>. Heute liegen ausgezeichnete, auf das Gerberische hinzielende Spezialstudien vor<sup>96)</sup>. So sind in dem bereits erwähnten Buch von J. A. Wilson die wichtigsten Operationen an den Häuten während der verschiedenen Fabrikationsgänge durch schöne Mikrophotographien der meisten gerberisch gebrauchten Tierhäute illustriert<sup>97)</sup>. Ein besonderes Interesse wendet sich der Struktur der äußersten Schicht der Lederhaut, dem Narben und dem Zusammenhang zwischen Corium und Epidermis zu, der durch das Ein-

dringen der Protoplasmafaser der Epidermis in die Maschen des Bindegewebsfasernetzes bewirkt wird. Die Existenz der „Hyalinen-Schicht“ und einer besonderen Narbenmembran wird im Widerspruch zu anderen Autoren<sup>98)</sup>, und zwar offenbar mit zwingenden Gründen, geleugnet<sup>99)</sup>. Die Oberhaut sitzt unmittelbar auf der Lederhaut auf. Ebenso wird die alte Ansicht, daß die Fibrillen der kollagenen Faser durch eine besondere Kittsubstanz zusammengeklebt sind, abgelehnt<sup>100)</sup>. Auch über den Feinbau der kollagenen Faser über die mit gewöhnlicher Optik sichtbaren Gebilde hinaus liegen Untersuchungen vor, welche den Anschluß der fibrillaren und micellaren an die molekulare Struktur suchen<sup>101)</sup>.

Eingehende Studien sind der Bakteriologie der tierischen Häute<sup>102)</sup>, der Häutekonservierung<sup>103)</sup> und des Weichens<sup>104)</sup> gewidmet. Die Bedeutung der spezifischen Ionenwirkungen der Neutralsalze beim Konservieren und Weichen wurde im vorhergehenden Abschnitt bereits besprochen.

Bezüglich der Durchführung der Arbeiten in der Wasserwerkstatt ist zu sagen, daß auch in der Lederfabrikation das Bestreben herrscht, die Handarbeit weitest gehend durch Maschinen zu ersetzen. So findet man in fast allen großen Gerbereien beim Weichen und Äschern im Grubensystem die Verwendung von elektrischen Hebezeugen, welche den ganzen Rahmen, an dem die Häute bereits in den Gruben aufgereiht sind, heben und an aufgehängten Schienen von einer Grube nach der anderen transportieren. Um nach Möglichkeit Zeit zu sparen, werden zwecks Beschleunigung vielfach auch die Operationen des Weichens und Äscherns in mehr oder weniger großen Fässern unter mechanischer Bewegung durchgeführt. Diese den Gerbtrommeln entsprechenden Behältnisse werden nicht selten mit direktem Motorantrieb, auch elektrischer Umsteuerung und mit Stufengetriebe mit verschiedenen Geschwindigkeiten versehen. Über andere Wasserwerkstattmaschinen (zum Ausrecken und Abwelken, Entfleischen, Enthaaren und Glätten) sind keine besonderen Neuerungen zu vermelden. Zum Spalten aus dem Äscher und der Gerbung hat sich allgemein die Bandmesserspaltmaschine durchgesetzt.

##### a) Äschern.

An neuen, im gewissen Umfang praktisch verwendeten Äschermitteln ist das Natriumsulphydrat, ein Abfallprodukt der Schwefelkohlenstoffherstellung<sup>105)</sup> (Polysulfür, Hestasulfid, Grelasulfon) zu nennen. In Verbindung mit genügenden Mengen Kalk, der die nötigen OH-Ionen beisteuert, da SH' allein unwirksam ist, liefern die bequem zu handhabenden Präparate gut enthaarende Brühen. Erwähnt seien die Vorschläge, mit Ammoniak<sup>106)</sup>, mit stickstoffhaltigen organischen Verbindungen<sup>107)</sup> und mit Barythydrat<sup>108)</sup>, auch unter Zusatz gelöster Hautsubstanz als Faserschutz<sup>109)</sup>, zu enthaaren, desgleichen die Bemühungen, durch Sulfitzellstoffablauge (Protectol<sup>110)</sup>

<sup>85)</sup> Jacques Loeb, „Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloiden Erscheinungen“, Berlin 1924, und zwar S. 21.

<sup>86)</sup> Sonderheft der Kolloid-Ztschr. 40, Heft 3, S. 161–286: „Säurewirkung und Wasserstoffionen-Konz. in der reinen u. angewandten Kolloidchemie“; Wo. Pauli, „Eiweißkörper und Kolloide“, Wien 1926; vgl. auch H. Freundlich, „Kapillarchemie“, 3. Auflage, Leipzig 1923, S. 1218; H. R. Kruyt u. H. C. Tondelo, Journ. physical. Chem. 29, 1303 [1925].

<sup>87)</sup> E. Stiasny u. S. R. Das Gupta, Collegium 1925, 57; E. Stiasny, Das Gupta u. P. Tresser, ebenda 1925, 23.

<sup>88)</sup> E. Stiasny u. W. Ackermann, Kolloidchem. Beih. 17, 219 [1923].

<sup>89)</sup> K. H. Gustavson, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 21, 206 [1926].

<sup>90)</sup> E. Stiasny u. W. Ackermann, a. a. O.

<sup>91)</sup> A. W. Thomas u. S. B. Foster, Ind. engin. Chem. 17, 1162 [1925].

<sup>92)</sup> D. R. P. 369 587.

<sup>93)</sup> K. H. Gustavson, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 21, 368 [1926].

<sup>94)</sup> G. D. McLaughlin u. E. R. Theis, Collegium 1926, 436.

<sup>95)</sup> Vgl. H. R. Procter, Principles of Leather Manufacture, London 1922, u. zwar S. 51.

<sup>96)</sup> A. Küntzel, „Die Histologie der tierischen Haut vor und während der ledertechnischen Behandlung“, Leipzig 1925, 74 Seiten; H. R. Procter, a. a. O. S. 48–65; A. Seymour-Jones, Collegium 1919, 188; 1922, 56.

<sup>97)</sup> J. A. Wilson, „Die moderne Chemie der Lederfabrikation“, Leipzig 1925.

<sup>98)</sup> A. Seymour-Jones, Collegium 1922, 58; M. L. Krall, Le Cuir, 12, 66; H. G. Turley, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 21, 117 [1926]; Collegium 1926, 283.

<sup>99)</sup> A. Küntzel, Collegium 1923, 119 u. 194.

<sup>100)</sup> A. Küntzel, ebenda 1924, 229.

<sup>101)</sup> J. R. Katz u. O. Gerngroß, Naturwiss. 12, 44 [1925]; R. O. Herzog u. A. W. Gonell, Collegium 1926, 189; O. Gerngroß u. J. R. Katz, Kolloidchem. Beih., Ambrohn-Festschr. 368 [1926]; A. Küntzel, ebenda 1926, 179; W. J. Schmidt, Naturwiss. 12, 269, 296 [1924].

<sup>102)</sup> G. D. McLaughlin u. G. E. Rockwell, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 17, 325 [1922]; J. Zeißler, Collegium 1926, 21.

<sup>103)</sup> G. D. McLaughlin u. E. R. Theis, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 17, 376, 399 [1922]; derselbe u. G. E. Rockwell, ebenda 18, 233 [1923].

<sup>104)</sup> G. D. McLaughlin u. E. R. Theis, ebenda 18, 324 [1923]; 19, 286, 297, 369 [1924]; Collegium 1924, 470–475.

<sup>105)</sup> D. R. P. 478 149; 478 150; Chem. Ztbl. 1926, II, 3155.

<sup>106)</sup> D. R. P. 371 029; 371 030.

<sup>107)</sup> D. R. P. 432 686; 434 570.

<sup>108)</sup> D. R. P. 304 251; 338 085; Collegium 1921, 328.

<sup>109)</sup> D. R. P. 341 276; Collegium 1921, 439.

<sup>110)</sup> D. R. P. 357 831.

oder durch Silikate<sup>111)</sup> die Eiweißsubstanz vor den scharfen alkalischen Äschermitteln zu schützen.

Sehr beachtenswert sind die Bestrebungen, mit Hilfe von Mikroorganismen<sup>112)</sup>, ihren Umsetzungsstoffen<sup>113)</sup> oder mit abgetrennten Enzymen<sup>114)</sup> die Äscherung zu bewirken, ohne daß bisher allerdings über entscheidende, d. h. in den laufenden Großbetrieb übertragene, praktische Erfolge bei diesem aussichtsreichen Beginnen berichtet werden könnte. Eine wesentliche Bedeutung kommt bei der fermentativen Haarlockerung dem Quellungszustand der Haut zu<sup>115)</sup>. Ohne Frage wäre es schon im Interesse der Abwasserfrage<sup>116)</sup> wünschenswert, die stark alkalischen und schwefelhaltigen Äscher durch Gebrauch enzymatischer Flüssigkeiten zu vermeiden<sup>117)</sup>. Bekannt ist es ja, daß in alten Kalkäschern die rasche Enthaarung durch Bakterienenzyme besorgt wird<sup>118)</sup>, wenngleich in einer neuen, durch histologische Aufnahmen unterstützten Untersuchung gezeigt wird, daß auch dem frischen sterilen Kalk eine gewisse äschernde Wirkung zukommt<sup>119)</sup>.

#### b) Beizen.

Als Beize wird nach wie vor überwiegend das bekannte Enzympräparat aus der Bauchspeicheldrüse, „Oropon“, verwendet, das, in Sägemehl aufgesogen, wenig Kochsalz und 60–80% Ammoniumsulfat enthält. Aber auch Präparate aus Mikroorganismen, so das alte, jetzt in handlicher Form unmittelbar als Kunstbeize verwendbare „Erodon“<sup>120)</sup> (Bakterienbeizen sind ferner „Cutriolin“, „Demiorm“, „Puerin“), und selbst die Kotbeizen<sup>121)</sup> finden neuerdings wieder Interesse und technisch-wissenschaftliche Vertretung<sup>122)</sup>.

Als das Wesentlichste des Beizprozesses wurde in neuerer Zeit die Entfernung des Elastins aus den äußeren Schichten der Haut betrachtet und diese vielfach apodiktisch vorgetragene Behauptung durch reichliches experimentelles Material vertreten<sup>123)</sup>. Es wurden aber auch Stimmen laut, welche die überragende Bedeutung der Entfernung des Elastins beim Beizprozeß bezweifelten<sup>124)</sup>, ja, im fertigen normalen alaun- und chromgaren

Leder<sup>125)</sup> konnte der Weiterbestand der Elastinfasern histologisch nachgewiesen werden. Neuestens wird sogar, besonders von Kreisen, welche die Elastinhypothese noch kürzlich mit Nachdruck stützten, diese Hypothese abgelehnt und die Anschauung vorgebracht, daß das Wesentliche des Beizprozesses die Entfernung der Keratosen darstelle, die, in dem geäscherten alkalischen Hautgewebe gelöst, durch die sauren Gerbrühen gefällt werden und das Leder dadurch steif machen<sup>126)</sup>. Es wird ferner, und sicher mit Recht, darauf hingewiesen, daß die Veränderungen mehr als bisher zu berücksichtigen sind<sup>127)</sup>, welche das Kollagen, das etwa 99% des zur Gerbung vorbereiteten Hautgewebes ausmacht, durch die Fermentbeizen erleidet. In diesem Sinne sind auch die wichtigen Einflüsse von Neutralsalzen auf den Beizprozeß zu betrachten<sup>128)</sup>.

Die Wandlung dieser Erkenntnisse und Meinungen spiegelt sich in den Prüfverfahren für die Beizpräparate wieder. Während man früher wohl allgemein für die tryptische Wertbestimmung eine der bekannten Caseinabbau-Verfahren verwendete, wurde später die mikroskopische Verfolgung des Verschwindens der Elastinfasern in der mit Magenta oder mit Weigertschem Resorcin-Fuchsin gefärbten Haut als Indikator für die Wirksamkeit der Präparate benutzt<sup>129)</sup>. Dann wurde der Ermittlung des „Keratose-Wertes“ besondere Bedeutung beigelegt und die Aktivität durch den „Keratose-Zeitwert“ ausgedrückt. Es ist dies der reziproke Wert der Zeit in Stunden, welche 1 g Enzym braucht, um 40% von 2,0 g Keratose in einem Liter einer wässrigen Lösung von  $p_{H}$  7,9 bei 40° so zu verdauen, daß durch Ansäuern auf isoelektrische Reaktion nichts mehr ausgefällt wird<sup>130)</sup>. Aber auch der durch Verminderung der Gelatinierfähigkeit verfolgbare Abbau des Glutins<sup>131)</sup> und die Fähigkeit der Tryptasen, Milch zum Gerinnen zu bringen<sup>132)</sup>, ist als Wertmesser herangezogen worden. Endlich hat man erneut unter besonderer Berücksichtigung der Aktivitätssteigerung eiweißlösender Fermente durch Ammonsalze den Casein-Test nach der Fuld-Großschen Methode<sup>133)</sup> herangezogen, und auch die Formoltitration als Maß des Caseinabbaues und damit der Wirksamkeit der Beizen vorgeschlagen<sup>134)</sup>.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

- <sup>111)</sup> D. R. P. 434 569.  
<sup>112)</sup> D. R. P. 391 314; Collegium 1924, 180; Franz. Pat. 558 132.  
<sup>113)</sup> D. R. P. 334 526.  
<sup>114)</sup> O. Röhm, Leder-Ztg. 1916, 664; Collegium 1917, 194; C. S. Hollander, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 1920, 477; Collegium 1920, 542; D. R. P. 386 017.  
<sup>115)</sup> J. A. Wilson u. A. F. Gallun, Ind. engin. Chem. 15, 267 [1923]; vgl. auch die betreffenden Patente.  
<sup>116)</sup> C. J. Thuau u. L. Favre, Le Cuir 18, 524 [1921]; Collegium 1925, 54.  
<sup>117)</sup> Vgl. z. B. R. L. Collet, Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 1923, 418; C. Ross, Chemische Ind. 43, 55 [1924]; P. Pawlowitsch, Gerber 51, 18, 30 [1925].  
<sup>118)</sup> J. A. Wilson u. G. Daub, Ind. engin. Chem. 16, 602 [1924]; J. A. Wilson, „Die moderne Chemie in der Lederindustrie“, S. 185 [1925].  
<sup>119)</sup> Dr. H. K. Becker, Aussprache, Collegium 1926, 560.  
<sup>120)</sup> D. R. P. 379 298; Collegium 1922, 270; D. R. P. 390 863; 396 956; Collegium 1924, 145, 264; vgl. auch D. R. P. 391 314; Collegium 1924, 180.  
<sup>121)</sup> E. Lenk, Collegium 1926, 557.  
<sup>122)</sup> G. J. Rosenthal, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 11, 163 [1916]; W. Moeller, Collegium 1918, 105, 125; F. L. Seymour-Jones, Journ. Soc. Leather Trades Chemists 4, 60 [1920]; J. A. Wilson u. G. Daub, Collegium 1921, 183.  
<sup>123)</sup> Röhm u. Haas Comp. Philadelphia, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 10, 516 [1923]; A. Kuntzel, Histologie der Haut 1925, S. 68.

- <sup>124)</sup> L. Jablonski, Collegium 1925, 622.  
<sup>125)</sup> J. A. Wilson u. H. W. Merrill, Ind. engin. Chem. 18, 185 [1926]; Collegium 1926, 192; H. W. Merrill u. J. W. Fleming, Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22, 139 [1927].  
<sup>126)</sup> Röhm u. Haas, Comp., a. a. O.; E. Stiasny u. S. R. Das Gupta u. P. Tresser, Collegium 1925, 24; W. S. Ssadirow, ebenda 1926, 518.  
<sup>127)</sup> E. Stiasny u. W. Ackermann, Kolloidchem. Beih. 17, 219 [1923].  
<sup>128)</sup> J. A. Wilson u. G. Daub, a. a. O.; J. A. Wilson u. H. W. Merrill, Journ. Amer. Leather Trades Chemists Assoc. 21, 2 [1926]; Collegium 1926, 139.  
<sup>129)</sup> J. A. Wilson u. H. W. Merrill, a. a. O.  
<sup>130)</sup> R. Lepetit, Le Cuir 12, 250 [1924]; E. Lenk, Collegium 1926, 556.  
<sup>131)</sup> L. Chiesa, Collegium 1926, 529.  
<sup>132)</sup> V. Kubelka u. J. Wagner, Gerber 52, 73 [1926]; 53, 69, 80, 85 [1927].  
<sup>133)</sup> J. Schneider u. A. Vlček, Collegium 1927, 343.

## Zur Kenntnis der katalytischen Chlorierung von Eisessig zu Monochloressigsäure.

Von Dr.-Ing. HORST BRÜCKNER.

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule in Dresden.

(Eingeg. 22. Januar 1928.)

Monochloressigsäure als Ausgangsstoff und Hilfsmittel der organischen chemischen Industrie wird jährlich in beträchtlichen Mengen, so für die Indigosynthese, zur Darstellung von Veronal, Glykolsäure, Glykokoll und Naphthylglycin, ferner als Pflanzenschutzmittel und für Saatgutbeizen verbraucht, die deutsche Erzeugung belief sich bereits im Jahre 1900 auf rund 3 Millionen kg<sup>1)</sup>, die der gesamten Welt im Jahre 1918 auf 7 Millionen kg<sup>2)</sup>.

Die Zahl der Veröffentlichungen über ihre Bildung aus Eisessig und Chlor ohne und mit Zuhilfenahme von Katalysatoren ist auch so beträchtlich, daß es überflüssig erscheinen könnte, in dieser Richtung weitere Untersuchungen anzustellen. Allein bei näherer Betrachtung der Literatur zeigt es sich, daß eingehendere Arbeiten

<sup>1)</sup> Brunck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, Sonderheft S. 82 [1900].  
<sup>2)</sup> Rev. Produits chim. 21, 194 [1918].