

sucht. Es wurde entgegen der Angabe von R. Ehrenfeld gefunden, daß die Reduktion des Natriumsulfates nicht quantitativ zu Sulfid verläuft, sondern auch noch mehr oder weniger Sulfid entsteht. Auch lassen sich entgegen der Behauptung Ehrenfelds Sulfate mit Aluminiumstaub reduzieren. Auf weitere Fehlerquellen

der Methode wird hingewiesen. Unter Ausschaltung dieser gelingt es, nunmehr brauchbare Werte zu erhalten. Zum Schluß werden noch einige Sulfatbestimmungen in Aluminiumfluoriden mitgeteilt und eine auf Grund der Untersuchungsergebnisse modifizierte kurze Arbeitsvorschrift gegeben. [A. 165.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Jahresversammlung der Deutschen Sektion des Internationalen Vereins der Leder-Industrie- Chemiker (I. V. L. I. C.).

Stuttgart, 11. und 12. Oktober 1929.

Prof. Dr. E. Stiasny, Darmstadt: „Über das Basischmachen von Chromsulfatbrühen mit Soda.“

Beim Basischmachen von Chrombrühen mit Soda kommt nicht die ganze zugesetzte Sodamenge zur Geltung. Der Unterschied zwischen dieser erwarteten und der tatsächlich vorhandenen Basizität ist recht erheblich. Daß man dies bisher nicht bemerkt hat, beruht auf der Eigenart der üblichen Basizitätsbestimmungsmethode, bei der die Carbonatkomplexe zerstört werden, so daß man nicht die wirkliche, sondern die vermeintliche Basizität findet. Vortr. hatte eine Methode der Basizitätsbestimmung mitgeteilt, welche die wahren Basizitätswerte liefert. Diese Methode bestand in einer Fällung der mit NaOH und  $H_2O_2$  oxydierten Chrombrühe mittels Chlorbarium und Titration der überschüssigen Natronlauge im Filtrate der  $BaCrO_4$ - $BaCO_3$ -Fällung. Es hat sich nun — nach den Versuchen von Dipl.-Ing. St. Weidmann — gezeigt, daß diese Methode wohl für Chromnitrat- und Chromchlorid-, nicht aber für Chromsulfatbrühen geeignet ist; denn bei letzteren bildet sich bei der  $BaCl_2$ -Fällung neben  $BaCrO_4$  und  $BaCO_3$  noch  $BaSO_4$ , und dieses hält beträchtliche Alkalimengen fest. Es mußte also für Chromsulfatbrühen eine neue Methode der Basizitätsbestimmung ausgearbeitet werden. Diese beruht auf der Formoltitration der bei der Ammoniakfällung von Chrombrühen entstehenden Ammonsalze. Bei Anwesenheit von Carbonatochromkomplexen führt diese Methode aber nicht zu brauchbaren Werten, da das gebildete Ammoncarbonat sich nicht formoltitrieren läßt. Wenn man aber mit Chlorbarium fällt, so verwandelt man das gebildete Ammoncarbonat in Ammonchlorid, und dieses läßt sich formoltitrieren. Diese Methode hat sich bewährt. Bei der weiteren Untersuchung der mit Soda basisch gemachten Chrombrühen hat sich gezeigt, daß die Carbonatochromkomplexe beim Altern allmählich, beim Erhitzen rasch zerstört werden, so daß die Unterschiede zwischen der vorhandenen Basizität und derjenigen, die beim Zusatz äquivalenter Natronlaugen (statt Soda) erzielt würden, immer kleiner werden. —

Dr. F. English, Frankfurt a. M.: „Interferometrische Bewertung von Gerbereiresbrühen.“

Bei Gerbereiresbrühen, die bei der Erzeugung solcher Ledersorten anfallen, die nach der Gerbung ausgewaschen werden, kommt es im wesentlichen auf die Bestimmung des von Wasser nicht auswaschbaren Gerbstoffes an, sowie auf die Bestimmung der Anteilzahlen an diesem Gerbstoff sowie an nichtgerbenden Stoffen. Statt das entgerbte Hautpulver zu analysieren, baute Vortr. zunächst die Schüttelmethode aus zu einer „Schüttelmethode mit Auswaschen“, wobei aus dem Gehalt des Waschwassers reversibel adsorbierte Stoffe ermittelt und so der Gehalt an irreversibel gebundenen Gerbstoffen errechnet werden kann. — Ebenso wurde eine „Filtermethode mit Auswaschen“ ausgearbeitet. Die Bewertung der entgerbten Lösungen, sowie der Waschwässer kann sowohl durch Eindampfen, als auch durch interferometrische Ausmessungen erfolgen. —

Dr. F. Stäther, Dresden: „Über das Rotwerden gesalzener Rohhäute.“

Zu den häufigsten Veränderungen gesalzener Rohhäute, besonders der Kalbshaut, während des Konservierungsprozesses gehört eine rosa bis ziegelrote Verfärbung. Über die Ursache und die Entstehung der Verfärbung ist man noch verschiedener Ansicht. Dies gab Anlaß, im Kaiser Wilhelm-

Institut für Lederforschung die Frage näher zu untersuchen. Histologische Untersuchungen ergaben, daß mäßig ziegelrot verfärbte Häute keine nennenswerte Veränderung der Hautstruktur aufweisen, bei stark rot gewordenen, haarlässigen Häuten finden sich dagegen viele Stellen der Narbenschicht, auch Haarbälge und Haarwurzeln wurden angegriffen und mit reichlichen Mengen Bakterien durchsetzt; ebenso ist das Unterhautzellgewebe von Bakterien zerstört. An der Lederhaut konnte kein Schaden bemerkt werden. Der Farbstoff der ziegelroten Verfärbung ist den Lipochromen zuzuzählen und durch die Wirkung von Bakterien entstanden. Die einzelnen Bakterienarten verhalten sich gegenüber dem zur Konservierung der Häute benutzten Kochsalz und gegen Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration des Nährbodens recht verschieden. Die farbstoff erzeugenden Arten wachsen auf alkalischem Medium besser als auf neutralem. Die histologische Veränderung der Hautstruktur durch die ziegelrote Verfärbung der Fleischseite beruht auf einer proteolytischen Wirkung der isolierten Bakterien auf die Hautsubstanz. Doch spielt der durch die ziegelrote Verfärbung bedingte Hautsubstanzverlust als solcher bei Häuten für Oberleder kaum eine Rolle. Wichtiger sind die Veränderungen des Hautgewebes stark rotgewordener Häute, die zu einer Qualitätseinbuße des fertigen Leders führen. „Matte“ Stellen auf Ledern aus rotgewordenen Häuten erzeugen nach dem Färben ein unruhiges Farbenbild auf den Narben und nehmen bei der Zurichtung Fett und Glanz anders auf als gesunde Stellen. Das Rotwerden der Salzhäute während der Konservierung muß darum bei stärkerer Ausprägung als ausgesprochener Häuteschaden bezeichnet werden. —

Dir. Dr. W. Vogel, Freiberg: „Über den Wassergehalt von festen pflanzlichen Gerbstoffextrakten.“

Die beträchtlichen Gewichtsverluste, welche der Quebrachoextrakt bei längerem Lagern erleidet, veranlaßten Vortr., sich mit einer argentinischen Extraktfabrik in Verbindung zu setzen und den Wasserverlust vom Abziehen aus dem Vakuum bis nach mehrjähriger Lagerung zu studieren. Die Untersuchung wurde auf die wichtigsten festen Gerbstoffextrakte ausgedehnt und ergab, daß ihr Wassergehalt in feingepulvertem Zustande bei Zimmertemperatur und mittlerer Luftfeuchtigkeit bis auf 6,7 bis 14,3%, bei den meisten auf 10 bis 12% zurückgeht. Zur Kontrolle wurden die feingepulverten, absolut trockenen Extrakte der Luft ausgesetzt, und die Wasseraufnahme bestimmt. Die hierbei erhaltenen Endzahlen liegen etwas niedriger als die Zahlen, welche man für Lufttrockenheit bekommt, wenn der wasserhaltige Extrakt der Luft ausgesetzt wird. Wenn auch dem Wassergehalte im lufttrockenen Zustande für die Gerbstoffextrakte keine so große Wichtigkeit zukommt wie für die pflanzlichen Gerbmittel, so glaubt Vortr. doch, daß eine etwas genauere Kenntnis der Gewichtsabnahme der Gerbstoffextrakte bei der Lagerung und beim Transport sowohl für die Erzeuger wie für die Verbraucher von Gerbstoffextrakten von Nutzen sein dürfte. —

Prof. Dr. M. Bergmann, Dresden: „Über ein neues Bestimmungsverfahren für proteolytische Enzymbeizen.“

In neuerer Zeit sind wir gewohnt, bei den Enzymen der Bauchspeicheldrüse zu unterscheiden zwischen Trypsin einerseits und Erypsin andererseits, ersteres kennen wir in der aktiven und inaktiven Form. Die Arbeiten der Willstätter-Schule und von Waldschmidt führten zu einer weiteren Unterteilung in einen Fermentkomplex, der genuine hochmolekulare Eiweißstoffe spaltet, und einen Teil, der die Abbauprodukte, die Peptide, zu Aminosäuren aufspaltet. Wie man das Trypsin und Erypsin in Fermentteile aufteilen konnte, ist es nicht ausgeschlossen, daß auch diese Teile noch weiter unterteilt werden können. Vortr. beschreibt ein Schnellverfahren, bei dem die enzymatische Wirksamkeit auf die Gelatineschicht

photographischer Platten gemessen wird. Die Gelatine ist mit einem Graukeil versehen, und die Aufhellung dieses Graukeils infolge der teilweisen Auflösung des Gelatineträgers durch die Enzymlösung wird als Maß der Enzymkonzentration benutzt. Das Verfahren erlaubt auf sehr bequeme Weise die üblichen Handelspräparate in Konzentrationen von 0,1 bis 0,8% auf 0,1% genau zu messen, oder in Konzentrationen von 0,1 bis 0,4% auf etwa 0,05% genau. —

Prof. Dr. E. Stiasny, Darmstadt: „Zur Bestimmung des Unlöslichen in Gerbeextrakten.“

Die Bestimmung des Unlöslichen in Gerbeextrakten gehört zu den wichtigsten und schwierigsten analytischen Aufgaben des Gerbereichemikers. Die Filtration durch Papier und Kaolin (sogenannte Kontaktmethode) wird von den amerikanischen Gerbereichemikern, die Filterkerzenmethode von den meisten europäischen Fachgenossen befürwortet, andere bevorzugen die Methode des Sedimentierens oder Zentrifugierens. Die Filtration durch Papier und Kaolin gibt nur dann befriedigend übereinstimmende Werte, wenn gleiche (oder in ihrer Wirkung übereinstimmende) Papiere und Kaolinsorten gewählt werden. Innerhalb des gleichen Laboratoriums zeigen die Analysenzahlen dann meist gute Übereinstimmung, bei verschiedenen Laboratorien ist dies aber nicht immer der Fall. Bei der Filterkerzenmethode hat sich die Reinigung mit Aktivin (an Stelle von Bichromatschwefelsäure) als schonend und zweckmäßig bewährt. Aber auch bei dieser Methode sind die in verschiedenen Laboratorien erhaltenen Zahlen in vielen Fällen wenig übereinstimmend. Vortr. erörtert die gegen die Kontaktmethode gemachten Einwände und verweist auf die verbesserten Arbeitsweisen von McCandlish - Atkin, Turnbull, Riess und Schmidt. Die beiden letzten zeichnen sich durch Einfachheit aus. Die Einwände gegen die Filterkerzenmethode bezogen sich auf die Kostspieligkeit der Kerzen, die Dauer und Kosten der Reinigung und die nachteilige Wirkung, welche wiederholte Behandlung mit Bichromatschwefelsäure auf die Kerzen ausübt. Die letzteren Einwände konnten durch die Reinigung mit Aktivin beseitigt werden. Die Sedimentiermethode hat den Vorteil, daß die Übereinstimmung des Analyseergebnisses wesentlich besser ist als bei den vorgenannten Methoden. Vortr. verweist auf die Schwankungen bei der Bestimmung des Unlöslichen, die durch die Arbeitsweise bei der Herstellung der Lösungen stark beeinflusst werden. Wenn wir uns genau an strenge Arbeitsvorschriften bezüglich des Kühlens der Lösungen halten, können wir die in verschiedenen Laboratorien durchgeführten Bestimmungen des Unlöslichen miteinander vergleichen und Schlüsse ziehen auf die Brauchbarkeit einer international zu wählenden Methode. Vortr. macht diesbezügliche Vorschläge für die Kühlung der Gerbstofflösungen. —

Dr. L. Jablonski, Berlin: „Das Luckhaussche Schnellgerbeverfahren.“

Vortr. kommt auf Grund seiner Feststellungen, die sich nicht nur auf sehr viele Leder, sondern auch auf Riemen und Sohlen beziehen, zu der Feststellung, daß in dem Luckhaus-Verfahren die gestellte Aufgabe gelöst ist, eine schnelle Gerbung bei völliger Schonung der Fasern durchzuführen. —

Dr. H. Machon, Freiburg: „Wasserstoffionenkonzentration und Gerbwirkung.“

Vortr. hat untersucht, wieviel Gerbstoff an Hautpulver bei verschiedenen  $pH$ -Werten gebunden wird. Bei Einstellung auf sehr hohe und sehr niedrige  $pH$ -Werte waren die Gerbstofflösungen sehr dunkel und der Farbumschlag des Indikators schwer zu erkennen. Es wurde deshalb zur Dialyse gegriffen. Bei sehr hohen und niedrigen  $pH$ -Werten findet man einen niedrigen Gerbstoffgehalt. Es wurde dann untersucht, wie sich die von Hautpulver aufgenommenen Gerbstoffmengen verhalten, wenn man die Gerbstofflösungen auf gleiche  $pH$ -Werte aber mit verschiedenen Säuren einstellt. Es konnte der Beweis erbracht werden, daß die Gerbstoffflockung unabhängig von der verwendeten Säure ist. —

Dr. C. Riess, Darmstadt: „Beitrag zur Kenntnis der sulfonierten Öle.“

Versuche des Vortr. an einer sulfonierten Ölsäure ließen erkennen, daß auch diese weder in saurer, neutraler noch alkalischer Lösung während der Versuchsdauer (7 Tage) Schwefelsäure abspaltet. Aber selbst wenn man eine quantitative Ab-

spaltung der organisch gebundenen Schwefelsäure zur Voraussetzung macht, kann der Fall eintreten, daß das an Carboxylgruppen gebundene Alkali ausreicht, die Schwefelsäure zu neutralisieren. Wie aus Versuchen an einem Ricinusöl hervorgeht, scheint die Bildung freier  $COOH$ -Gruppen mit steigender Temperatur und längerer Einwirkung bei der Sulfonierung zuzunehmen, während die eigentliche Sulfonierung zurückgeht. Um bei einem sulfonierten Öl entscheiden zu können, ob bei einer quantitativen Abspaltung der organisch gebundenen Schwefelsäure  $H_2SO_4$  frei wird oder nicht, hat man nur die folgende Bestimmung auszuführen: Eine abgewogene Ölmenge wird mit 25 cm  $n/1$   $HCl$  1 h am Rückflußkühler gekocht und die Säure (unter Zusatz von Äther und Kochsalz, um einen schärferen Umschlag zu erhalten) gegen Methylorange zurücktitriert. Der nach Abzug der zugegebenen Säure erhaltene positive oder negative Wert gibt die Menge überschüssiges Alkali resp. freie Schwefelsäure an. —

Dir. Dr. W. Vogel, Freiberg: „Über den Nachweis von Mangrove.“

Vortr. berichtet über eine im Laboratorium der Deutschen Gerberschule von V. Appelius und L. Keigueloukis gemachte Feststellung, daß beim Kochen von Lösungen pflanzlicher Gerbstoffe mit Antipyrin in salzsaurer Lösung unter bestimmten Bedingungen aus dem Antipyrin und den Gerbstoffen anscheinend Farbstoffe gebildet werden. Ausgefärbte Flanellstreifen zeigen beim Betupfen mit verdünnter Natronlauge Farbumschläge, die für verschiedene Gerbstoffe verschieden sind. Im ultravioletten Licht der Quarzlampe ergeben die feuchten Flanellstreifen Verschiedenheiten. Auf Grund dieser Reaktionen kann man die pflanzlichen Gerbstoffe in vier Gruppen einteilen: 1. Rindengerbstoffe, 2. Holzgerbstoffe, 3. Blätter- und Früchtegerbstoffe, 4. von krankhaften Auswüchsen stammende Gerbstoffe. Synthetische Gerbstoffe und Celluloseextrakte geben gar keine oder nur schwache, wenig charakteristische Färbungen, die sich deutlich von den pflanzlichen Gerbstoffen dadurch unterscheiden, daß sie beim Betupfen mit Natronlauge keinen Farbumschlag zeigen. Praktisch hat die Reaktion besonderen Wert für den Nachweis von Mangrove in Quebracho. —

Dipl.-Ing. Chem. P. Sors, Simontornya: „Der Sauerampfer, die neue Gerbpflanze.“

Die Verwandtschaft der bekannten Gerbpflanze Canaigre mit den heimischen Ampferarten gab Vortr. die Idee, letztere auf Gerbstoffgehalt zu untersuchen. Zehn Arten der Gattung Rumex wurden untersucht, und teilweise praktisch verwendbare Gerbstoffmengen gefunden. Das Verfahren des kgl. ung. Volksernährungsministers a. D. Karl v. Erekly (Nährpräparate aus grünen Gemüsen durch Vermahlung, Absonderung des Plasmas und Trocknung) verbraucht beträchtliche Mengen von Ampferblätter, die Wurzeln fallen als billiges Nebenprodukt ab. Da die Pflanze überall gedeiht und äußerst anspruchslos ist, kann sie eine brauchbare Ersatzgerbpflanze werden.

## Deutsche Gesellschaft für technische Röntgenkunde, gemeinsam mit dem Verein Deutscher Gießereifachleute und dem Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin.

### Die Röntgentechnik in der Metallprüfung.

Vorsitzender: Prof. Dr. Guertler.

Berlin, 11. und 12. November 1929.

Dr. J. Hengstenberg: „Elementare Physik der Röntgenstrahlen.“ — Reg.-Rat Dr. Behnken, Berlin: „Die Hochspannungsapparaturen.“ — Dr. Seemann, Freiburg: „Röntgen-Vakuum-Technik.“ — Dr. H. Franke, Hamburg: „Die Entwicklung der Röntgenröhre.“ —

Prof. Dr. J. Eggert, Berlin: „Die Photographie in der technischen Röntgenkunde.“

Die Röntgenstrahlung besitzt als elektromagnetische Schwingung neben charakteristischen Unterschieden sehr viele gemeinsame Gesetzmäßigkeiten mit der Lichtstrahlung, so auch hinsichtlich der photographischen Wirkung. Nach einer allgemeinen Charakterisierung der photographischen Schicht, der photographischen Sensitometrie, der Erörterung der Schwärzungskurve, der Empfindlichkeit des Schwellenwertes und der Gradation geht Vortr. auf die spezielle Röntgensensitometrie ein.