

VERSAMMLUNGSBERICHTE

**17. HAUPTVERSAMMLUNG
DES INTERNATIONALEN VEREINS
DER LEDER-INDUSTRIE-CHEMIKER.**

Berlin, 14.—17. September 1930.

Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bergmann, Dresden.

Prof. Bergmann begrüßte die Vertreter der Reichs- und Staatsbehörden, so des Reichswirtschaftsministeriums und des Polizeipräsidiums, des Messeamts, der Materialprüfungsänter, der internationalen Society of Leather Trades' Chemists, der Schweizer Leder-Industrie-Chemiker, der Deutschen chemischen Gesellschaft, des Reichsverbandes der deutschen Industrie und der Vereinigungen der Gerbstofffabrikanten. Für den Reichswirtschaftsminister brachte Oberreg.-Rat Dr. Willuhn die Grüße. Die Grüße des Polizeipräsidenten von Berlin überbrachte Oberreg.-Rat Möller; Herr Thauau, Paris, gab der Sympathie seiner Kollegen Ausdruck; für den Reichsverband der Industrie und den Zentralverband der deutschen Lederindustrie hieß Präsident Ammer willkommen; Prof. Dr. Gerngross sprach für den Verein Deutscher Ingenieure und die Deutsche chemische Gesellschaft, Dr. Ganser für die Schweizer Leder-Industrie-Chemiker. Prof. Bergmann teilte mit, daß Prof. Paeßler, der langjährige Schatzmeister, sich aus Gesundheitsrücksichten gezwungen gesehen habe, sein Amt niederzulegen. Um Herrn Prof. Paeßler den Dank zum Ausdruck zu bringen, schlug Prof. Bergmann vor, Herrn Prof. Paeßler zum Ehrenmitglied zu ernennen, ein Vorschlag, dem die Versammlung unter großem Beifall zustimmte. — Auf Vorschlag von Dr. Ganser soll im nächsten Jahr in Basel die Möglichkeit gegeben werden, daß die internationalen Vereine und die Schweizer Leder-Industrie-Chemiker zusammen tagen. Die Versammlung stimmte diesem Vorschlag zu. Es folgten sodann die verschiedenen Berichte des Schriftführers, des Schatzmeisters und der Sektionsschriftführer sowie der Leitung des Collegiums. Prof. Bergmann wurde neuerdings zum Vorsitzenden gewählt und an Stelle des durch Krankheit verhinderten Dr. Otto L. Steven Prof. Fasol, Wien, zum zweiten stellvertretenden Vorsitzenden, zum Schatzmeister Dr. Müller, Karlsruhe. —

Prof. E. Stiasny, Darmstadt: „Das Säure- und Alkalibindungsvermögen von Peptiden.“

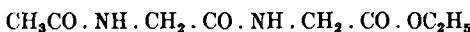
Seit jeher hat es die Gerbereichemie interessiert, in welcher Weise Säure und Alkali von der Haut gebunden werden. Während man früher an chemische Bindung bzw. Adsorption im physikalischen Sinn gedacht hat, ist heute, nachdem sich die Vorstellungen von der Adsorption durch Haber-Langmuir geändert haben, die Hauptfrage die, ob Haupt- oder Nebenvalenzen der Haut bzw. welche Gruppen an dieser Bindung beteiligt sind. Vielfach schreibt man nun auch den Peptidgruppen Säurebindungsvermögen zu. Für das Basenbindungsvermögen kommen in erster Linie die freien Carboxylgruppen, dann einige Hydroxylgruppen und schließlich wieder die Peptidgruppen in Betracht. Stiasny sucht zusammen mit Dr. Scotti die Frage zu entscheiden, ob die Peptidgruppen für die Säure- oder Alkalibindung herangezogen werden dürfen. Die Entscheidung sollte sich aus den Titrationskurven ergeben, welche mit Glycin und anderen vom Glycin sich ableitenden Peptiden angestellt wurden. Die Kurven ergaben, daß Polypeptidgruppen für die Säurebindungen nicht nennenswert in Frage kommen, dagegen nennenswert für die Alkalibindung. —

Urbain J. Thauau, Paris: „Heutiger Stand der Messung der Widerstandsfähigkeit von Leder gegen Abnutzung und Mittel, die Festigkeit des Leders zu heben.“

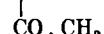
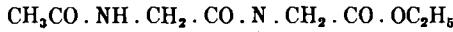
Vortr. hat eine Maschine konstruiert, welche die Abnutzung des Leders zu messen gestattet. Langsam, d. h. grubengegerbtes Leder gibt so gute Resultate, weil es wenig Auswaschbares enthält im Vergleich zu schnellgegerbtem Leder. Das Chromieren erhöht die Widerstandsfähigkeit vegetabilisch gegerbter Leder. —

Prof. Dr. M. Bergmann, Dresden: „Die Enzyme der Gerbereichemie und die strukturelle Erfassung ihrer Wirkung.“

Die Anwendung von Pankreasenzyme zum Beizen hat in der Lederindustrie das erste bedeutende Beispiel für den Vorteil gegeben, den es bietet, Fermente unabhängig vom Lebensprozeß und in dosierbarer Menge anzuwenden. Die Enzyme bieten durch ihre hohe Spezifität die Möglichkeit, unerwünschte Nebenreaktionen weitgehend herabzusetzen. In der Gerberei spielen hauptsächlich eiweißspaltende Fermente eine Rolle. Aus diesem Grunde hat Vortr. versucht, Aufschlüsse über die Wirkungsweise dieser Enzyme zu erhalten. Die Wirkung der Enzyme stellen wir uns ja in der Weise vor, daß sich das Enzym an sein Substrat anlagert und dadurch zu chemischen Umsetzungen aktiviert. Es muß also die Fähigkeit zu diesem Aktivierungsvorgang in der Atomordnung, etwa der Eiweißbausteine, vorgezeichnet sein, und es muß weiterhin möglich sein, am Eiweißbaustein selbst auch ohne Ferment die Fähigkeit der Aktivierbarkeit nachzuahmen und Aufschlüsse über die Bedingungen und den Verlauf der Aktivierung durch Enzyme zu gewinnen. Die Peptidgruppe stellt in vitro ein starres Gebilde dar, muß aber in sich die Fähigkeit haben, leicht aktiviert zu werden. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauungen erbrachte Bergmann an optisch-aktiven Eiweißbausteinchen, indem er sie in die einfachste Form der Peptidbindung durch Acetylierung überführte. Bringt man eine solche optisch-aktive Acetylverbindung mit einer kleinen Menge Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur zusammen, so geht in kurzer Zeit auf katalytischen Wege die früher vorhandene optische Aktivität völlig verloren. Es handelt sich um einen Gleichgewichtsvorgang, in welchem ein Wasserstoffatom unter dem Einfluß des Katalysators Essigsäureanhydrid beweglich aktiv geworden ist. Von diesem allgemeinen Nachweis der katalytischen Aktivierbarkeit, der für alle Eiweißbausteine gilt, geht dann Vortr. zur Betrachtung des Abbaues der Eiweißbausteine der Haut durch Bakterien über. Gewisse Bakterienfermente spalten die Eiweißstoffe zu ihren Bausteinen, den Aminosäuren. Dann greifen andere Bakterienfermente die Aminosäuren oxydativ an, indem sie aus ihnen zwei Wasserstoffe herausnehmen, und schließlich folgt in der dritten Stufe die Umwandlung in Bestandteile des Bakterienleibes oder in Endprodukte der Eiweißfaulnis. Die Leichtigkeit, mit der Bakterien in kurzer Zeit Löcher in die Haut fressen, erscheint wunderbar. Wir verstehen jedoch dieses Wunder durch den Nachweis, daß die Peptidbindung mit elektro-negativen Gruppen hydrolytisch empfindlich gemacht werden kann. Während der Äthylester des Glycylglycin-Acetys



durch $n/5$ -Alkali an der Estergruppe verseift wird, wird beim Diacetyl



unter den gleichen Verhältnissen die Peptidbindung mit großer Leichtigkeit gesprengt. Noch erfolgversprechender für das Verständnis der Fermentwirkung ist die Betrachtung der Oxydationsvorgänge handelt es sich bei den Aminosäuren nicht um eine Oxydation, eine Verbindung mit Sauerstoff im wörtlichen Sinne, sondern um eine Wasserstoffabgabe, eine Dehydrierung. Der Wasserstoff wird unter dem Einfluß der Enzyme den Aminosäuren, welche als Wasserstoffdonatoren auftreten, weggenommen und übertragen auf andere Stoffe, welche Wasserstoff verbrauchen können, auf sog. Wasserstoffakzeptoren. Vortr. hat biologisch wichtige Reaktionen der Eiweißbausteine künstlich nachbilden können und ist dabei stets auf systematisch abwechselnde einfache und doppelte Bindungen gekommen, deren Gleichgewicht sich durch Anlagerung von Katalysatoren verschob. Es genügt schon eine Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration, um die Katalyse in Gang zu bringen. Es ist also gelungen, einen Einblick in die durch die Fermente verursachten Verschiebungen der Bindungsverhältnisse innerhalb des Substrats, d. h. in die Wirkungsweise der Fermente zu gewinnen. —

Prof. Dr. O. Gerngross, Berlin-Charlottenburg: „Über den Feinbau der Gelatinemicellen.“

Bei der langdauernden Erhitzung von neutralen Gelatinesolen (Thermolyse) verschwindet die Gelatinierfähigkeit, Viscosität und Klebkraft, es scheint also ein tiefgehender „Abbau“ einzutreten, aber trotzdem ist eine hauptvalenzchemische Hydrolyse, Lösung von Peptidbindungen nicht feststellbar. Es findet also bloß eine Dispergierung, Lösung von Partialvalenzen statt. Das Molekularaggregatgewicht (Micellargewicht) der Gelatine in verdünnter wässriger Lösung beträgt rund 90 000, nach der totalen Thermolyse zeigt sich ein Molekulargewicht der disaggregierten Teilchen von rund 4500, wobei diese Zahl als Minimalwert zu betrachten ist. Man kann sich demnach schematisch vorstellen, daß ein Bündel von 20 Polypeptidketten mit dem Molekulargewicht von je 4500 eine Gelatinemicelle bilden. Auf Grund der Röntgenspektrographie, die Vortr. in Gemeinschaft mit J. R. Katz, Amsterdam, und K. Herrmann, Berlin, an lufttrockener, gequollener und gedehnter Gelatine studierte, läßt sich unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Thermolyse ein Bild vom Feinbau der Gelatinemicellen und vom Übergang des Kollagens in Gelatine gewinnen. Das Röntgenbild lufttrockener, ungedehnter Gelatine weist unter anderem eine scharfe Kristallinterferenz (2,8 Å) und eine breitere Kristallinterferenz (11,3 Å) und einen Flüssigkeitsring (4,3 Å) auf. Bei der Quellung bleibt die scharfe Kristallinterferenz (2,8 Å) ortsfest. Der breitere Ring (11,3 Å) kontrahiert sich, ein Beweis, daß das Wasser zwischen die Netzebenen, welche diesen Ring veranlassen, „permutoid durchreagierend“ eingedrungen ist, und den Ebenenabstand vergrößert hat. Es muß sich dabei um Ebenen handeln, welche durch die Längsachse der langen Hauptvalenzketten gebildet werden, die bloß locker durch Partialvalenzen zusammengehalten sind, während die Interferenz (2,8 Å), die von der Quellung unberührt bleibt, von Gitterebenen herrühren muß, die durch die periodisch sich wiederholenden hauptvalenzchemischen Peptidbindungen entstanden sind. Dem entspricht der Befund bei der starken Dehnung der Gelatine. Die eine Interferenz (2,8 Å) spaltet in der Dehnungsrichtung auf, ein Zeichen, daß sie durch Netzebenen quer zur Dehnungsrichtung veranlaßt ist, die andere (11,3 Å) spaltet in zwei äquatorialen Punkten auf, sie hat also ihren Ursprung von paratropen in der Dehnungsrichtung und der Richtung der Hauptvalenzketten liegenden Ebenen. Der Flüssigkeitsring, der auf eine amorphe Substanz der Gelatine schließen läßt, verhält sich wie eine kristallinflüssige Substanz im Magnetfeld, röhrt also von langgestreckten Molekülen her. Er spaltet sich bei der Dehnung in zwei äquatoriale Sicheln. Die langgestreckten amorphen Teilchen haben sich also wie die Kristallite mit ihrer Längsachse in die Dehnungsrichtung geordnet. Es handelt sich demzufolge um kohärente Vorgänge bei der Orientierung der Kristallite und des amorphen Bestandteiles. Es wird dies damit erklärt, daß die amorphe Phase fest verbunden mit der kristallinen und nichts anderes ist, als die Fortsetzung der Polypeptidketten, die im Kristallit durch Querverbindungen gittermäßig geordnet sind, an seinen Enden jedoch nicht mehr querverbunden, sondern lose sind. Diese losen Ketten bilden durch Kohäsionskräfte den Zusammenhang von Micelle zu Micelle. Beim Zug ordnen sich demnach die Kristallite vermöge eines gleichsinnigen Drehmomentes ebenso wie die losen Moleküllketten in die Dehnungsrichtung ein. Das Röntgenogramm gedehnter Gelatine stimmt mit dem des Faserkollagens (Sehne) überein. Das natürliche Wachstum bewirkt, daß die Micellen fasermäßig gleichgerichtet sind. Beim Übergang des Kollagens in Gelatine, dem „Aus schmelzen“, werden die Fransenverbindungen zwischen den einzelnen Micellen gelöst. Beim Erstarren des Sols verbinden sich die dispergierten Micellen wieder, aber nicht mehr in gerichteter, sondern statistisch ungeordneter und weniger fester Weise. Damit wird u. a. die geringere Festigkeit und Resistenz der Gelatine im Vergleich zu Kollagen erklärt. Die Quellungserscheinungen in Gelatine und im Faserkollagen lassen sich durch das gewonnene Bild deuten, ebenso das Schnurren der Sehnen, die Auflockerung des Kollagens bei den Operationen in der Wasserwerkstatt der Gerbereien, endlich das gleichzeitige Verschwinden der Kristallinterferenzen und der typischen, technisch wertvollen Eigenschaften der Gelatine bei der Thermolyse. —

Dr. A. Küntzel, Darmstadt: „Physikochemische Untersuchungen am Kollagen.“

Beim Herstellen einer Gelatinelösung findet eine Volumenkontraktion des Systems Trockengelatine—Wasser statt. Die gleiche Erscheinung tritt auf, wenn man Trockenkollagen in Wasser weichen läßt. Derartige Volumenänderungen beim „Weichen“, Quellen, Schrumpfen und Gerben des Kollagens wurden mit Hilfe eines Bancroftgefäßes untersucht. Besonderswert ist die lange Dauer des Weichprozesses; bei 40° sind ungefähr drei Tage erforderlich, bis sich das Hydratationsgleichgewicht eingestellt hat. Gibt man zum geweichten Kollagen Säure hinzu, so findet eine Volumenerweiterung statt, indem im gleichen Maße, wie Säure gebunden wird, das Hydratationswasser abgegeben wird. Anders ist es bei der Chromgerbung. Hierbei wird die Wasseraufnahme durch die Chromaufnahme nicht beeinflußt. Es gelingt daher sowohl ein stark hydratisiertes Kollagen, wie ein nahezu trockenes Kollagen zu gerben, ohne daß sich diese Hydratationsunterschiede der angewandten Kollagenproben während des Gerbganges ausgleichen. Durch die Gerbung wird der Hydratationszustand des Kollagens fixiert. Infolgedessen ist das Chromleder, das aus geweichtem Kollagen hergestellt wurde, etwas schwerer, weil wasserhälftiger als das aus trockenem Kollagen hergestellte. Beim Schrumpfen, d. h. beim Verleimen des Kollagens, findet eine deutlich messbare, wenu auch geringe Volumenerweiterung statt, die auf eine Wasserabgabe seitens des Kollagens zurückzuführen ist. —

Prof. Dr. O. Gerngross, Berlin-Charlottenburg: „Kommissionsbericht über qualitative Gerbstoffanalyse.“

Die qualitative Gerbstoffprüfung hat sich in den letzten Jahren unverkennbar vorwiegend optischen Methoden zugewandt. So ist vor allem die von de la Bruère für die Gerbstoffanalyse ausgebildete Spektrophotometrie zu nennen, welche die unterschiedliche Lichtabsorption der verschiedenen Gerbextrakte im ultravioletten und visiblen Licht für Charakterisierung und Erkennung verwendet. Diese elegante Methode eignet sich wohl für die Feststellung bei einem bestimmten, bekannten Extrakt, ob er ohne Verfälschung ist, versagt aber bei unbekannten Gemischen. Eine Erweiterung hat die Methode durch die Beobachtung der Lichtabsorption in ammonikalischen und in Schwefelammoniumlösungen bekommen. Weit größeres Interesse hat sich den neuartigen, von Meunier und von Gerngross ausgebildeten Methoden zugewendet, welche die Fluorescenzerscheinungen im filtrierten Ultraviolettsicht für die Erkennung und Unterscheidung von natürlichen und künstlichen Gerbstoffen und Gerbstoffgemischen gebrauchen. Die Analysenkommission hat es sich zur Aufgabe gemacht, die Leistungsfähigkeit der Fluoreszenzprobe auf dem so heiklen Gebiet der Erkennung von Sulfitezelluloseablaage in Gerbextrakten zu prüfen. Die zur Verfügung stehenden Fällungsmethoden zur Prüfung auf Sulfiteablaage mit Anilinsalzsäure und Cinchoninsalzsäure versagen nämlich bei gewissen stark sulfitierten Extrakten und offenbar auch bei Extrakten, die unter Mitverwendung von morschem Holz erzeugt sind. Die Fluoreszenzprobe für die Prüfung auf Anwesenheit von Sulfitezellstoffablaugen gründet sich auf deren starke violette Fluorescenz in wässriger Lösung. Da die natürlichen Gerbstoffe ein starkes Auslöschungsvermögen für diese Luminescenz haben, müssen sie, um die Reaktion auch für die Entdeckung kleinster Beimengungen geeignet zu machen, nach einem Vorschlag von Meunier und Jammé durch ein Gemisch von Seignette-Salz und Bleiacetat vor der Fluoreszenzbeobachtung ausgefällt werden. Diese Methode leistet einfach und rasch dasselbe wie die bisher üblichen Anilin- und Cinchoninfällungen, ist aber ebenso wie diese Methoden nicht imstande, gewisse stark sulfitierte Quebrachoextrakte von Quebrachoextrakten zu unterscheiden, die einen Zusatz von Sulfiteablaage enthalten. Es scheint jedoch, daß in den Fällen, in welchen die Anwesenheit des Extraktes verfaulter Holzsubstanz durch positiven Ausfall der Cinchonin- und Anilinreaktion das Vorliegen von Sulfitezelluloseablaage voraussetzt, die Fluoreszenzprobe eine Entscheidung ermöglicht. Endlich hat sich mit Sicherheit erwiesen, daß die Fluoreszenzprobe für den Nachweis eines Zusatzes von Sulfitezelluloseablaage in allen Fällen versagt, in welchen Fichten- und Maletorindenextrakte vorliegen oder mitverwendet wurden. Die außer-

ordentlich intensive violette Fluoreszenz dieser Gerbrindenextrakte wird nämlich durch die Seignette-Bleisalz-Fällung nicht beseitigt, erscheint in den Filtraten und täuscht die Anwesenheit von Sulfitzellstoffablauge vor. —

Dr. Stather, Freiburg: „Vorschläge zur Neufestsetzung der Vorschriften für das Filterverfahren.“

Vortr. macht Vorschläge zur Neufestsetzung der Vorschriften für das Filterverfahren, um einheitliche Gerbstoffanalysen zu gewährleisten, bis die international-offizielle Methode den notwendigen Ausbau erfahren hat.

In einer langen Debatte wurde zu diesen Vorschlägen Stellung genommen und die Kommission ermächtigt, die weiteren Festsetzungen zu treffen. —

Prof. V. Kubelka, Brünn, erstattete den „Bericht der Kommission für die Analyse der künstlichen Beizmittel.“

Die internationale Kommission für die Analyse der künstlichen Beizen des IVLIC wurde in Prag 1929 mit der schon früher bestehenden Kommission der International Society of Leather Trades Chemists vereinigt. Ihr Programm wurde unverändert beibehalten. Eine Aufgabe der Kommission besteht darin, eine Methode zu finden, mit welcher die Wirksamkeit der in der Beize enthaltenen Enzymsubstanzen gemessen werden kann. Als solches Substrat wurde schon von vielen Gerbereichemikern das Casein gewählt. Es kommt in Frage das chemisch reine Casein nach Hammarskjöld-Kahlbaum. Vielfach werden auch andere Substrate vorgeschlagen. Besondere Aufmerksamkeit wurde in den letzten Jahren dem Einfluß der Ammoniumsalze auf die Wirksamkeit der Enzyme bei der Analyse gewidmet. Das wichtigste Ergebnis ist hier die Beobachtung von Schneider und Vlcek, daß die Ammoniumsalze keinen spezifischen aktivierenden Einfluß ausüben, sondern daß sie beim Auflösen der Holzmehl enthaltenden Enzympräparate das Zurückhalten des Enzyms durch das Holzmehl verhindern. —

Dr. A. Küntzel, Darmstadt: „Über Beizwertbestimmungsmethoden.“

Man kommt zu sehr verschiedenen Ergebnissen, je nach der Methode, welche zur Beizwertbestimmung herangezogen wurde. Das Ergebnis der Analyse wird dabei in erster Linie durch das Substrat bestimmt, an welchem sie vorgenommen wurde. Je nachdem, ob man gegenüber Casein, Milch oder Gelatine die fermentartige Wirksamkeit einer Beize bestimmt, gelangt man zu stark voneinander abweichenden Werten. Die Testwerte, die dadurch erhalten wurden, daß Kollagenpulver mit der Beize behandelt und der abgebauten Anteil durch Alkoholfiltration nach Willstätter erfaßt wurde, stimmen einigermaßen mit den Testwerten an Gelatine überein. Gelatine ist also, abgesehen vom Kollagen selbst, dasjenige Substrat, bei welchem man die besten Testwerte erhält. —

Dr. Otto Dietsche, Darmstadt: „Über die Einwirkung von Pankreatin auf Kollagen.“

Temperaturerhöhung über 40° ist als der die Kollagenverdauung am meisten steigernde und daher gefährliche Einfluß zu betrachten. Auf Pankreatinverdauung wirkt Kalk allein hemmend, während Ammonsulfat aktiviert. Beim Behandeln von gekalktem Kollagen mit Ammonsulfat und Pankreatin erhält man den besseren Beizeffekt, wenn man das Entkalken und Beizen getrennt vornimmt. Noch besser ist aber die Beizwirkung, wenn das Kollagen überhaupt nicht mit Kalk zusammenkam. —

Frl. Dr. G. Schuck, Dresden: „Über Enzymässcher.“

Die Anwendung von Enzymen gewinnt für die Gerberei immer mehr an Boden. Vortr. berichtet über Versuche aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden, das pflanzliche Enzym Papain zum Enthaaren von Häuten und Fellen nutzbar zu machen. Über die Wirksamkeit dieses Fermentes finden sich in der Literatur stark widersprechende Angaben. Diese Widersprüche werden durch Anwesenheit wechselnder Mengen metallischer Begleitstoffe verursacht, welche die Papainwirkung hemmen. Derartige Metalle finden sich sowohl in den Enzympräparaten wie in den Substraten. Der „aktivierende“ Einfluß verschiedener Salze und Puffer auf die entharende Wirkung des Papains wird damit erklärt,

dass die Salze und Puffer die Metallwirkung durch Komplexbildung ausschalten. Für eine gerbereitechnische Anwendung des Papains zum Enthaaren oder Beizen muß man geeignete Zusätze geben, um die störenden Wirkungen verunreinigender Metalle auszuschalten. Derselbe Kunstriff muß bei der analytischen Bestimmung des Papains angewendet werden, indem man unter „ausgleichender Aktivierung“ arbeitet. —

Dr. Wilh. Vogel, Freiberg i. Sa.: „Zur gerbereitechnischen Beurteilung der pflanzlichen Gerbextrakte.“

Obwohl für die Bewertung der pflanzlichen Gerbextrakte heute fast ausschließlich ihr Gerbstoffgehalt zugrunde gelegt wird, besitzen diese Extrakte doch noch eine Reihe anderer Eigenschaften, die für ihren Preis mitbestimmend sind. Zu diesen Eigenschaften gehören der Nichtgerbstoff- und Aschegehalt, die Löslichkeitsverhältnisse, Viscosität, spezifisches Gewicht, pH-Wert, Dispersitätsgrad, Adstringenz, Färbung, Gerbgeschwindigkeit und gewichtgebende Eigenschaften. Von den Nichtgerbstoffen können nur die zuckerartigen und anorganischen Stoffe quantitativ bestimmt werden. Es wäre erwünscht, auch die eiweiß-, gummi- und harzartigen Stoffe zahlenmäßig bestimmen zu können. Eingehend wird die Bestimmung des Unlöslichen, namentlich in höheren Konzentrationen, besprochen und für ihre Bestimmung nach der Sedimentiermethode eingetreten. Vortr. stellt ferner die Forderung, daß jede Gerbextraktanalyse mit einer Bestimmung des Aschegehalts und des pH-Werts verbunden wird. Auch die Säurebeständigkeit der Gerbextraktlösungen wird kurz behandelt. Die Bewertung der Gerbextrakte nach der Farbe ihrer Lösungen bei der Messung mit dem Lovibondischen Tintometer hat wenig praktischen Wert, weil die Farbe der Extraktlösungen in keinem Zusammenhang steht mit der Farbe, welche die Extrakte dem Leder geben. Letztere kann nur durch Probegerungen auf Blößenstückchen oder animalisierter Baumwolle festgestellt werden. Zur Festlegung der Farbe der hierbei erhaltenen Probestücke wird die Ostwaldsche Bezeichnungsweise empfohlen. —

Prof. Stiasny berichtete dann noch über die „Bedeutung der Basizitätszahl von Chrombrühen und ihre Bestimmung“, und ergänzt seine vorjährigen Ausführungen zu diesem Punkt. —

Dr. Wacker sprach über die „Ostwaldsche Farbenlehre und Lederfärberei“, wobei er zeigte, wie die Ergebnisse in der Gerbereischule Verwendung finden. Von anderer Seite wurde in der Aussprache die Unbrauchbarkeit der Ostwaldschen Farbnormung für die Praxis betont. —

C. Rieß, Berlin: „Über Gesetzmäßigkeiten bei der Sulfonierung von Ölen.“

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf fette Öle kann man im wesentlichen folgende vier Reaktionen unterscheiden: 1. die Bildung von Schwefelsäureestern der Fettsäuren; 2. eine teilweise Verseifung der Triglyceride; 3. die Bildung von Oxyfettsäuren durch Verseifung der Schwefelsäureester und 4. die Veresterung von COOH- und OH-Gruppen (Estolidierung) über den Weg nach 1. und 3. Im Hinblick auf die Eignung der sulfurierten Öle für Zwecke der Lederfettung ist die Bildung von Schwefelsäureestern zur Erreichung des gewünschten Effektes (Wasserlöslichkeit oder Emulgierbarkeit) notwendig, sollte aber im Interesse einer rationellen Fettung das nötige Maß nicht überschreiten. Die Verseifung von Triglycerid und die Bildung freier Oxyäuren ist wegen der damit verbundenen Ausschlagsgefahr nachteilig. Um die Einflüsse von Temperatur, Schwefelsäuremenge und Einwirkungsdauer auf die oben angeführten Reaktionen zu untersuchen, wurden Sulfonierungsversuche an reiner Ölsäure vorgenommen. Aus den Versuchen ist folgendes zu entnehmen: Mit steigenden Mengen Schwefelsäure nimmt die Anlagerung von Schwefelsäure an die Doppelbindung zu; die prozentuale Schwefelsäurebindung (organisch gebundene in Prozent der angewandten Schwefelsäure) hat bei 20 bis 25% Schwefelsäure ein ausgeprägtes Maximum. Bei 20° erreicht die Schwefelsäureanlagerung an die Doppelbindung schon in den ersten Stunden ihr Maximum; bei längerer Einwirkung nimmt der Gehalt an organisch gebundener Schwefelsäure wieder ab, und es entsteht Oxystearinsäure, die größtenteils verestert (estolidiert) ist. Bei 0° verläuft die Schwefelsäureanlagerung etwas langsamer; sie bildet bei dieser Temperatur

die fast ausschließlich verlaufende Reaktion; auch nach 24 Stunden entsteht nur wenig Oxystearinsäure. Offenbar verläuft die Verseifung der Schwefelsäureester bei 0° sehr langsam, so daß bei dieser Temperatur (bei genügend langer Einwirkung) die Sulfonierung auch am weitesten geht. —

Dr. Kroch, Berlin: „Optische Untersuchungen an Emulgatoren, Fettlikern und am gefetteten Leder.“

Die Arbeit wurde gemeinsam mit Prof. H. Zocher und M. Jakobowitz ausgeführt. Bei den Emulgatoren, wie Seife, Lecithin und hochsulfonierte Ölen (Textilöle), und den neutralen Salzen einiger schwachsulfonierter Öle konnte das Auftreten eines Zwischenaggregatzustandes, und zwar des smektischen, festgestellt werden. Eigelb verhielt sich überraschenderweise amorph. Schwach sulfonierte Öle, wie sie in der Lederindustrie als Fettlikker gebraucht werden, verhielten sich amorph, da in ihnen der amorphe Anteil an Fettmolekülen die vorhandene Menge an Emulgator smektischer Struktur weit überwog. Zum Fetteln von Leder sind lediglich die amorphen Substanzen geeignet, während die Emulgatoren mit smektischer Struktur ungeeignet scheinen; eine Ausnahme dürfte das Lecithin bilden, da Fettlikker, die mit Hilfe von Lecithin hergestellt waren und seine smektische Struktur aufwiesen, in der Praxis gute Resultate ergaben. —

Dr. Kroch: „Vergleichende Versuche über den Weichmachungseffekt verschiedener neutraler und sulfonierter Öle und seine Beeinflussung durch Lecithin.“

An sumachgaren Kalbfellen wurde gezeigt, daß zwischen dem Weichmachungseffekt der neutralen und den Sulfonaten der gleichen Öle kein Unterschied besteht. Der Weichmachungseffekt ist unabhängig von der Viscosität des Öles. Das wichtigste Ergebnis der Versuche war, daß diejenigen Öle, die einen Gehalt an Oxyfettsäuren bzw. gesättigten Fettsäuren (Stearin- und Palmitinsäure) enthalten, für Zwecke der Lederraffung ungeeignet bzw. wenig empfehlenswert sind. Entscheidend ist der Gehalt an Ölsäure, die den stärksten Weichmachungseffekt ausübt. Das gleiche hervorragende Resultat ergab das ölsäurerreiche Eieröl, das allen in der Lederindustrie benutzten Ölen weit überlegen ist und deshalb empfohlen wird, weil es die Fettung mit einem Minimum an Fettsubstanz erlaubt, und damit die Färbbarkeit der Leder erleichtert. Lecithin als Zusatz zum Fettlikker scheint für sumachgare Leder keinen Vorteil zu bieten, dagegen ist es für die Fettung von Chromledern als Zusatz zum Fettlikker sehr gut geeignet. —

Dr. Kroch: „Veränderung der Dispersion der Doppelbrechung bei fortschreitender Gerbung der kollagenen Faser mit Sumach.“

Die Arbeit stammt von Prof. Zocher und Vortr. Es wurde festgestellt, daß bei der Fettung des sumachgaren Leders das Vorzeichen der Doppelbrechung umgekehrt wird. Aus einer negativen Doppelbrechung von übernormaler Dispersion wird durch die Einlagerung von Fettmolekülen in die Faser eine positive Doppelbrechung von unternormaler Dispersion. Vortr. erklären diese interessante Erscheinung durch die Annahme, daß die Fettmoleküle intramicellar parallel geordnet eingelagert werden. —

Dr. Stather, Freiberg: „Rohhautschäden und ihre Auswirkung auf Leder.“

Vortr. behandelte die einzelnen Rohhautschäden in sechs Untergruppen, von denen die drei ersten die „Lebend- und Abzugsschäden“ der Haut, die drei letzten die „Konservierungsschäden“ umfassen: 1. Mechanische Verletzungen der Rohhaut, darunter Brandzeichen, Dornenhacken- und Stacheldrahtrisse, Striegelrisse, Treibstachelschäden, Fleischerschnitte, Schächtschnitte, Ausstoßschäden. 2. Schäden durch tierische Parasiten: Dasselschäden, Zeckenschäden, Läuse- und Milbenschäden, Schäden durch Insekten und Käfer. 3. Krankhafte Veränderungen der Haut am lebenden Tier: Warzen, Geschwüre, „cockle“ usw. 4. Schäden durch Mikroorganismen: Salzflecken, rote Verfärbung, blaue Verfärbung, violette Flecken, matte Narben, Faulstellen, Fäulnisfraß, starkes Hervortreten der Blutadern und Marmorieren. 5. Schäden durch Chemikalien: Alaunflecken, Gipsflecken, Eisenflecken, Kupferflecken, Chromflecken, Salzstellen, Farbanfäzung, Urin- und Mistschäden. 6. Schäden durch Hitze: Sonnenverbrennung, Verschmoren, Erhitzen. —

Dr. L. Jablonski, Berlin: „Kommission zum Studium der Lederanalyse.“

Einwandfrei ist die Bestimmung von Asche, Fett, hingegen ergibt die Bestimmung des Auswaschverlustes große Differenzen. Es ist daher notwendig, hier eine fakultative Methode zu geben. Vortr. gibt dann im Anschluß an seine vorjährigen Ausführungen, die danach streben, in der Haut eine bestimmte Gesetzmäßigkeit zu finden, Kurven, die dies zu bestätigen scheinen und die ihn veranlassen, die Untersuchungen fortzusetzen.

Prof. Bergmann betont die Notwendigkeit solcher Untersuchungen und hält den Hamburger Beschuß, betreffend Zurverfügungstellung der Mittel, für bindend. Er weist darauf hin, daß japanische Forscher wesentliche Unterschiede im Gehalt an Eiweißstoffen, Fetten usw. der Haut bei Mann und Frau, bei Mensch und Tier gefunden haben. Dr. Stather bemerkt hierzu, daß es ihm nicht sicher erscheine, ob man aus histologischen Bildern so weitgehende Schlüsse ziehen könne, wie dies dem Vortr. möglich erscheint. Er bemerkt ferner, daß bei Auswaschversuchen die Angabe der Auswaschdauer notwendig sei, um sie vergleichbar zu machen. —

Prof. Dr. V. Kubelka, Brünn: „Neuere Erfahrungen mit der Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder.“

Nachweis der Anwesenheit von starker Säure im Leder: 20 g des zur Analyse in kleine Würfel geschnittenen Leders werden nach der Extraktion mit Petroläther oder Tetrachlor-kohlenstoff wie üblich zur Herstellung von 1 l wäßrigen Leder-auszugs in kontinuierlichen Extraktionsapparaten benutzt. Von diesem wäßrigen Auszuge (welcher weiter zur Bestimmung der gesamtauswaschbaren Stoffe usw. dient) werden 100 cm³ weggenommen, und in einem Teil die Wasserstoff-ionenkonzentration bestimmt. Alsdann wird ein anderer Teil dieses Auszuges mit Leitfähigkeitswasser zehnfach verdünnt und abermals der pH-Wert bestimmt. Wenn der pH-Wert der ursprünglichen Lösung höher ist als 3, und die Differenz zwischen den beiden Bestimmungen nicht höher ist als 0,7, dann kann auf völlige Abwesenheit von Mineralsäure geschlossen werden. In den Fällen, wo das Leder künstliche Gerbstoffe oder stark sulfitierte Extrakte enthält, sind manchmal die Resultate nicht eindeutig, und kann in solchen Fällen auch diese Methode versagen. —

Dr. English, Frankfurt a. M.: „Neue Untersuchungen auf dem Gebiet der mechanischen Lederprüfung.“

Vortr. berichtete über einen von ihm konstruierten Apparat zur zahlenmäßigen Bestimmung von Stand und Sprung des Leders. —

Dr. L. Jablonski, Berlin: „Beiträge zur Konstitution des Quebracho-Gerbstoffs.“

Während bei Quebracho durch Oxydation ausschließlich Veratrumsäure gefunden wurde, finden sich bei Mimosaextrakt auch Derivate der Gallussäure. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, Mimosa in Quebracho zu identifizieren. —

Dr. G. Pojarlieff, Dresden: „Über Sulfiteren von Quebracho.“

Beim Studium der Sulfiterung des Quebrachogerbstoffes ergaben sich Aufschlüsse, in welcher Form der bei der Spaltung auftretende Resorcinrest gebunden ist. Das Bisulfit wird nämlich bei der Sulfiterung in zweierlei Formen angelagert, als durch Alkali abspaltbare und nichtabspaltbare Sulfogruppen, deren Zahl im Verhältnis 1:1 steht. Dabei ist die Bildung der ersten Art Sulfogruppen Voraussetzung für die Bildung der zweiten. Aus dieser Tatsache können konstitutionelle Schlüsse gezogen werden, ohne daß man eine einheitliche chemische Verbindung zu isolieren braucht. Das Verhalten des Quebrachos gegen Bisulfit unterscheidet sich von dem Verhalten des Resorcins, das drei Moleküle Bisulfit anlagert, zwei in abspaltbarer und eines in nichtabspaltbarer Form. Daraus ist zu schließen, daß ein Hydroxyl des Resorcins im Quebracho besetzt ist, was mit einer dem Fisetin verwandten Formel des Quebrachocatechins, die schon früher diskutiert wurde, sehr gut übereinstimmt. Bei der Anlagerung des Bisulfits an den Quebracho, verliert der Resorcinkern des selben seinen Phenolcharakter und geht in eine hydroaroma-

tische Oxy-Sulfosäure über, welche andere gerberische Eigenschaften haben muß als der ursprüngliche Gerbstoff. —

Prof. M. Bergmann, Dresden: „Zur Kenntnis der Schnellgerbung.“

Bisher nahm man an, daß die Hauptwirkung der synthetischen Sulfosäuregerbstoffe bei der Schnellgerbung auf der Herabsetzung der Teilchengröße in den Gerbstofflösungen beruhe. Nach Versuchen des Vortr. haben die synthetischen Sulfosäuregerbstoffe aber auch einen spezifischen Einfluß auf die Haut. Beim Hindurchtreiben von Lösungen von Neradol ND, α - und β -Naphthalinsulfosäuren in Konzentrationen von 1 bis 5% durch die Haut wurde eine starke Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Haut beobachtet, obwohl man es mit starken Säuren zu tun hat und man eine Verquellung der Hautfaser erwartet hätte. Dabei wurde nicht mehr Hautsubstanz aufgelöst als von reinem Wasser. Nach dem Verfahren von Kubelka-Taussig, welches die Summe aus Quellungs- und Imbibitionswasser bestimmt, wurde eine Entquellung beobachtet. Dahingegen wurde im Dresdner Druck-Dickenmesser eine deutliche Dickenzunahme festgestellt. Demnach ist die Haut weniger kompressibel, sperriger geworden, wobei eine Erweiterung der Capillaren eingetreten ist, wie die Durchströmungsmessung anzeigt. Diese Ergebnisse werden vom Vortr. mit der Quellungstheorie von K. H. Meyer in Verbindung gebracht. Für die Schnellgerbung ergibt sich, daß sich bei den synthetischen Sulfosäuregerbstoffen neben den kolloidchemischen Wirkungen des H-Ions noch ein ausgesprochener spezifischer Einfluß des Sulfosäure-Ions geltend macht. —

Dr. H. Machon, Freiberg i. Sa.: „Über die Entstehung von gasförmigen Stoffen in Gerbbrühen.“

In neuester Zeit wurden öfters Unfälle in Gerbereien beobachtet, die auf die Entstehung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Blausäure zurückzuführen sind. Vortr. hat untersucht, unter welchen Bedingungen solche Gase in Farbbrühen entstehen können. Schwefelwasserstoff erscheint in den Brühen, wenn die Blöße zu wenig entkältet worden ist. Dringt der Gerbstoff in die Haut ein, so werden gleichzeitig die vom Ascher herrührenden Mengen an Kalk und Schwefelnatrium herausgelöst. In demselben Ausmaß entsteht auch durch die Säure der Brühe Schwefelwasserstoff. Im allgemeinen ist die Entwicklung des Gases in der dritten Farbe bereits beendet. Durch die gleichzeitig durch Gärung entstehende Kohlensäure wird der Schwefelwasserstoff aus der Gerbbrühe ausgetrieben. — Außerdem ist auch die Tätigkeit der Schimmelpilze, durch deren Funktionen Enzyme entstehen, bei der Aufklärung merkwürdiger Veränderungen am Bodenschlamm zu berücksichtigen. Solcher Bodenschlamm wird, wie an einigen Bildern gezeigt wurde, unter Gasentwicklung zerstört. Das entstandene Gas ist vermutlich Kohlensäure, konnte aber bis jetzt noch nicht eindeutig identifiziert werden. Die Gasentwicklung findet nur unter bestimmten Bedingungen statt. Aus Quebrachobrühen ist dann die Gasentwicklung am besten zu beobachten, wenn man die Gerbstofflösung durch Zusatz von Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,8 bis 7,5 bringt. In sauren Brühen wurden noch niemals Zersetzung dieser Art am Gerbstoff beobachtet. Vollständig konnte bis jetzt die Tätigkeit des Fermentes noch nicht ermittelt werden, weil die Messung der Tannasewirkung wegen anwesender Puffersalze schwierig war. Wahrscheinlich sind neben Tannase, die als Esterase funktioniert, noch ein oder gar mehrere Fermente wirksam. Von der Ernährung der Schimmelpilze wird die Bildung des Fermentes stark beeinflußt. —

Dr. Madsen, Malmby: „Über Vakuumgerbung.“

Vortr. berichtet über eine Anlage in Schweden, bei der vier Vakuumkessel miteinander verbunden sind, so daß die Brühen durchgehen können. Die Häute werden in die Kessel einfach eingelegt. Durch Anwendung einer besonderen Pumpe läßt sich das Vakuum gut und wirtschaftlich erreichen. Die Anlage gestattet es, qualitativ hochstehendes Leder unter Schonung der Faser in kurzer Zeit zu gewinnen. Die Häute gehen tatsächlich auf, sind sehr schön geschwollt. Ein wesentlicher Vorteil ist, daß es gelungen ist, die Wasserstoffionenkonzentration während der Gerbung konstant zu halten. Eine

Sattgerbung findet in 7 bis 15 Tagen und Nächten statt. Am günstigsten ist pH = 6. —

Im Anschluß an die Tagung des IVLIC fand eine Jahrestagerversammlung der Deutschen Sektion statt. Hier wurden Prof. Dr. Gerngross, Berlin, zum 1. Vorsitzenden, Privatdozent Dr. Küntzel zum 2. Vorsitzenden, Dr. Statther zum Schatzmeister gewählt. Unter großem Beifall wurde auch beschlossen, Prof. Dr. Paesler zum Ehrenvorsitzenden zu wählen.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstag, für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Ernannt wurde: Prof. Dr. O. Oldenburg, Göttingen, zum Prof. der Physik an der Harvard-Universität Cambridge (Massachusetts).

Dr. F. v. Wettstein, Prof. der Botanik an der Universität Göttingen, hat einen Ruf auf den Lehrstuhl für Vererbungslehre an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin abgelehnt.

Ausland. Ernannt: Mag. pharm. H. Berger, Mitinhaber der Großhandlung für chemisch-pharmazeutische Präparate Dr. Blau, Dr. Kusy & Berger, Wien, zum Kammerrat.

Prof. Dr. Marr wurde zum Präsidenten der neu gründeten „Akademie der Wissenschaften der Georgischen Sowjetrepublik“ gewählt.

Gestorben: Dr. Ch. Luedeking, chemischer Leiter der Malinckrodt Chemical Works, St. Louis, am 24. August im Alter von 70 Jahren. — Dr. J. Szilasi, Chemiker und Patentanwalt, Präsident des Verbandes der ungarischen Patentanwälte, im Alter von 70 Jahren. — Direktor L. Ullmann, Präsident des Zentralvereins der Schokoladen- u. Zuckerfabrikanten Österreichs, am 29. September im Alter von 84 Jahren in Wien.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Die Geschichte des Wismuts zwischen 1400 und 1800. Ein Beitrag zur Geschichte der Technologie und der Kultur. Von Edmund O. v. Lippmann. Verlag Jul. Springer, Berlin 1930. Preis RM. 2,80.

Wie immer versteht E. O. v. Lippmann es meisterhaft, ein Spezialproblem der Chemiegeschichte nach der naturhistorischen Seite hin so anregend darzustellen, daß es auch weitere Kreise fesseln muß. Das Wismut, dessen Name im Laufe der Jahrhunderte die verschiedenartigsten Wandlungen durchgemacht hat, spielt in der älteren Bergwerksliteratur eine wichtige Rolle; es findet Anwendung zur Herstellung von Legierungen für Gefäße, Geräte usw., in der sogenannten Wismut-Malerie interessierte es lange Zeit das Kunstgewerbe, es fand Eingang in den Arzneischatz und als Bestandteil des ersten Letternmetalls dürfte es eines der lange verborgen gebliebenen Geheimnisse der Buchdruckerkunst gewesen sein. Die Chemiehistoriker werden Lippmann dafür Dank wissen, daß er erfolgreich den Versuch gemacht hat, den Wust überlieferter unklarer Nachrichten über dies Metall kritisch zu durchleuchten.

G. Bugge. [BB. 83.]

Die Bedeutung der wissenschaftlichen Tätigkeit Friedrich Wöhlers für die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie. Von Th. Kunzmann. Verlag Chemie, Berlin 1930. Preis RM. 4,—.

Über das Thema der vorliegenden Schrift hat Lockemann — in seinem Vortrag auf der Frankfurter Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker — schon vor einem engeren Kreis von Interessenten berichtet. Es ist erfreulich, daß durch die Drucklegung dieser fleißigen Arbeit auch den Nichtteilnehmern an jener Fachgruppensitzung Gelegenheit geboten wird, Wöhler als Anreger der chemischen Industrie kennenzulernen. Aluminium, Schwefelsäure, Calciumcarbid, Titan, Phosphor — um nur einige der von Wöhler erfolgreich bearbeiteten Gebiete anzudeuten — sind wichtige Produkte der chemischen Industrie geworden, und es ist eine selbstverständliche Ehrenpflicht jedes Chemikers, die Verdienste des großen Meisters auf diesen Gebieten zu kennen. Ein Verzeichnis der Arbeiten von Wöhler (allerdings nicht vollständig), eine kurze Biographie und Ausblicke auf die weitere