

B. Trennung des Aluminiums vom Kalk, Magnesium und Eisen.

2–5 cm³ der zu untersuchenden schwach sauren Lösung mit 20–500 γ Al werden in ein Reagensglas aus Jenaer Glas von 10 cm³ Inhalt gebracht, mit einigen Körnchen Ammonsulfat und 1 cm³ Urotropinlösung (30%ig) versetzt und mit kleiner Flamme kurz aufgeköcht. Nach 3 min langem Zentrifugieren bei 2000 Touren wird die überstehende Flüssigkeit mit einer hakenförmig gekrümmten Capillare abgesaugt, der Niederschlag mit 2 cm³ Wasser aufgeköcht, zentrifugiert und das Waschwasser ebenfalls durch Absaugen entfernt. Der Eisen-Aluminium-Niederschlag wird nun mit 1 cm³ $\frac{1}{2}$ N NaOH übergossen, bei Al-Mengen über 50 γ noch 1 cm³ Wasser hinzugegeben und aufgeköcht. Nach kurzem Zentrifugieren wird mittels Porzellanfilterstäbchen das Aluminat vom Eisenhydroxyd getrennt und in ein Zentrifugengläschen mit rundem Boden übergeführt. Reagensglas und Filterstäbchen werden dann unter Aufwirbeln des Niederschlags noch zweimal mit je 1 cm³ heißem Wasser nachgewaschen, wobei des langsamen Filtrierens wegen das Reagensgläschen in ein Becherglas mit heißem Wasser gestellt wird.

C. Fällung des Aluminiums.

Das Volumen von Al-Lösung + Waschwasser beträgt etwa 3–4 cm³. Man säuert mit genau 2 Tropfen Eisessig schwach an und setzt 0,6 cm³ gesättigte Natriumacetatlösung und 0,5–1 cm³ des Oxychinolin-Fällungsreagens zu. Al-Mengen über 50 γ fallen schnell aus, kleinere Mengen erst beim Stehen über Nacht. Die Fällungsröhrchen werden nur etwa $\frac{1}{2}$ h in 70° warmes Wasser gestellt, darauf mit einem Filterstäbchen B 2 die

Mutterlauge abgesaugt und dreimal mit je 1 cm³ heißem Wasser unter Aufwirbeln des Niederschlags und Abspülen der Glaswandung nachgewaschen.

D. Anfärben des Niederschlags.

Das Filterröhrchen wird unter Belassen im Fällungsgläschen von der Saugleitung getrennt und der Niederschlag mit 2 cm³ Alkohol-Salzsäure-Mischung übergossen. Man erwärmt bis zur vollständigen Lösung des Niederschlags in heißem Wasser, saugt die Oxychinolinlösung durch das Filterstäbchen in ein 50-cm³-Kölbchen und wäscht dreimal mit Wasser nach. Bei Niederschlägen, die schätzungsweise mehr als 50 γ Al entsprechen, wird ein entsprechender Anteil der Lösung in ein 50-cm³-Kölbchen gegeben. Nun werden je 1 cm³ Sulfanilsäure- und Nitritlösung zugegeben und nach 10 min mit 10 cm³ 2 n NaOH alkalisch gemacht. Nach Auffüllen auf 50 cm³ wird nach weiteren 10 min gegen eine Standard-Oxychinolinlösung, die wie oben angefärbt wurde, colorimetriert.

Bei Absolutmessungen ist ein Grünfilter mit dem Schwerpunkt bei 531 m μ am geeignetsten.

Berechnung: Gemessene Extinktion $k \times 17,86 = \gamma$ Al in 50 cm³ Farblösung.

Literatur.

1. Hahn u. Vieweg, Ztschr. analyt. Chem. 71, 122 [1927].
2. Hahn u. Hartleb, ebenda 71, 225 [1927].
3. Berg, ebenda 71, 369 [1927].
4. Berg, ebenda 76, 197 [1929].
5. Lehmann, Arch. Hyg. Bakteriologie 102, 349 [1929]; 106, 309 [1931].
6. Ráy u. Challopadhya, Ztschr. analyt. Chem. 78, 133 [1929].
7. Pryadavanjan Ráy, ebenda 86, 13 [1931]. [A. 100.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE**Tagung des Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker (I.V.L.I.C.) und der International Society of Leather Trades Chemists (I. S. L. T. C.)**

vom 18. bis 21. September 1933 in Amsterdam.

Vorsitzender: Herr J. L. van Gijn, Lochem.

I. Beschlüsse der internationalen Analysenkommissionen.

1. Kommission für quantitative Gerbstoffanalyse. (Berichterstatler Prof. Dr. E. Stiasny, Darmstadt, und Dr. G. Parker, London.) Für die Bestimmung des Unlöslichen sind wie bisher die Kerzenmethode und die Rießmethode nebeneinander zugelassen. Für die Nichtgerbstoffbestimmung nach der offiziellen Schüttelmethode ist nur frisch chromiertes Hautpulver gestattet.

2. Kommission für qualitative Gerbstoffanalyse (Berichterstatler Dr. H. Herfeld, Freiberg [Sa.], in Vertretung von Herrn Prof. Dr. O. Gerngroß, Ankara). Die Frage des Nachweises von Sulfocelluloseablauge in pflanzlichen Gerbstoffauszügen ist auf Grund der bisherigen Kommissionsarbeiten geklärt. In der nächsten Periode sollen die einzelnen qualitativen Gerbstoffreaktionen und die Methoden der pH-Messung in pflanzlichen Gerbstoffauszügen einer systematischen Untersuchung unterzogen werden.

3. Kommission für Hautpulver (Berichterstatler Priv.-Doz. Dr. F. Stather, Freiberg [Sa.]). Keine Beschlüsse.

4. Kommission für die Musterziehung bei der Gerbstoffanalyse (Berichterstatler Dr. F. Müller, Karlsruhe). Keine neuen Beschlüsse.

5. Gerbstoffkommission (Berichterstatler Dr. W. Vogel, Freiberg [Sa.]). Mit dem Namen der Gerbstoffpflanzen dürfen nur die reinen Auszüge bezeichnet werden. Bei Gemischen muß dies aus der Bezeichnung völlig eindeutig hervorgehen, und auch evtl. gewählte Phantasienamen dürfen nicht zu Irreführungen Anlaß geben. — Vorschläge zur Änderung der Analysenvorschriften für Sulfocelluloseablauge wurden abgelehnt.

6. Beizkommission (Berichterstatler Priv.-Doz. Dr. A. Kuntzel, Darmstadt). In der nächsten Periode sollen die vorhandenen Beizwert-Bestimmungsmethoden kommissionell geprüft und die erhaltenen Befunde kritisch miteinander verglichen werden.

7. Kommission für Öl- und Fettuntersuchung (Berichterstatler Dr. H. Gnam, Stuttgart). Bei der Untersuchung sulfonierter Öle sind für den Geltungsbereich des I.V.L.I.C. die entsprechenden Witzoffbestimmungen mit einigen Abänderungen als provisorische Einheitsmethode für die technische Untersuchung spaltbarer sulfonierter Öle mit Geltung vom 1. 10. 1933 angenommen worden. Das Gebiet soll weiter kommissionell bearbeitet werden, um zu endgültigen Vorschriften zu gelangen.

8. Kommission für Lederanalyse (Berichterstatler Dr. L. Jablonski, Berlin). Die auswaschbaren Stoffe können kalt bei 18° oder warm bei 45° bestimmt werden. Für den Bereich des I.V.L.I.C. darf als „Auswaschverlust“ nur das Ergebnis bei warmer Extraktion bezeichnet werden. Es sind genaue Bestimmungen für den Zerkleinerungsgrad des Leders, Ansatzmenge und Dauer der Auslaugung, Apparate usw. festgelegt worden. Zur Bestimmung der freien Säure im Leder ist für den I.V.L.I.C. die Methode von Innes und Kubelka unter Verwendung der Chinhydron-elektrode unter genau festgesetzten Bedingungen als offiziell erklärt worden.

9. Kommission für Häuteschäden und Häutekonservierung (Berichterstatler Prof. Dr. M. Bergmann, Dresden, und Dr. A. Gansser, Basel). Es wurde über die Arbeiten auf dem Gebiete der Häutesalzung und der hierbei zweckmäßigen Vergällungsmittel für Kochsalz, über Hautfehler und über die bisherigen Erfolge bei der Bekämpfung der Dasselfliege in ausführlichen Referaten berichtet. Die Arbeiten sollen in der nächsten Periode fortgesetzt werden.

II. Vorträge.

Prof. Dr. H. R. Kruyt, Utrecht: „Die Kolloidchemie von Kollagen, Leim und Gelatine.“

Das Wesen des Kollagens ist deshalb so außerordentlich schwierig zu erfassen, weil Kollagen nicht kristallisiert und in

Wasser unlöslich ist, so daß von den wasserlöslichen Abbauprodukten auf den Kollagenbau Rückschlüsse gezogen werden müssen. Es wird die Theorie der Koazervation und insbesondere der Komplexkoazervation — dauernde gegenseitige Ladung im Gleichgewicht mit einer übriggebliebenen Hydratation — auf Grund der Untersuchungen von *H. G. Bungenberg de Jong* entwickelt. Die hier gewonnenen Erkenntnisse über unlösliche kolloide Substanzen, die sich aus zwei gelösten Kolloiden zu bilden vermögen, werden auf das Kollagen übertragen, das auch ein Komplexkoazervat ist, allerdings mit Orientierung. Über die Natur der Komplexbildner des Kollagens ist noch nichts bekannt. Die Resultate dieser Betrachtungen werden diskutiert und ihre Bedeutung für Histologie, Embryologie und Gerbereiforschung geprüft. —

Prof. Dr. G. C. Heringa, Amsterdam: „*Die Histologie der Lederhaut und des Narbens.*“

Die Strukturanalyse der Lederhaut bereitet große Schwierigkeiten, da den dreidimensionalen Gebilden mikroskopisch nur sehr schwer beizukommen ist. Jedoch lassen sich über die Architektur der Haut einige Aussagen machen, die zeigen, wie bei Bildung von Faserbündeln mechanische Kräfte mit mizellaren Kräften zusammenwirken. Vortr. zeigt an Hand zahlreicher Lichtbilder die stets auftretende Spiralwellenform der Fasern und ihre kreuzweise Anordnung in dem Gesamtgewebe und erläutert die kausalen Beziehungen dieser Erscheinungen mit dem mizellaren Bau. Er bespricht schließlich die Bedeutung der Retikulins, das er als eine von Kollagen nicht sehr abweichende Substanz betrachtet, da sich ganze Reihen von Übergangsstufen zwischen beiden Stoffen finden lassen und daher die Annahme berechtigt ist, daß die beiden Körper innerhalb gewisser biologischer Grenzen reversibel ineinander übergeführt werden können. —

Dr. A. J a m e t, Lyon: „*Die direkte Verwendung von unbehandeltem Hautpulver für die Entgerbung.*“

Die Analyse pflanzlicher Gerbstoffe soll dadurch vereinfacht werden, daß das Hautpulver ohne vorheriges Auswaschen der löslichen Stoffe zur Entgerbung verwendet wird. Im entgerbten Filtrat werden diese Stoffe anschließend durch die Adsorption an Kaolin entfernt. Vergleiche haben gezeigt, daß die nach diesem Verfahren erhaltenen Analysenergebnisse mit denen der offiziellen Methode gut übereinstimmen, wenn frische Hautpulver verwendet werden. Gealterte Hautpulver sind wohl bei der offiziellen Methode, nicht aber bei der hier vorgeschlagenen direkten Nichtgerbstoffbestimmung verwendbar. —

Dr. H. H e r f e l d, Freiberg (Sa.): „*Über den Nachweis der Sulfittierung in pflanzlichen Gerbstoffauszügen.*“ (In Gemeinschaft mit O. G e r n g r o ß.)

Die zur Bestimmung einer Sulfittierung in Gerbstoffauszügen üblichen beiden Methoden nach *Auerbach* und nach *Stather-Lauffmann* wurden in ihren Ergebnissen quantitativ miteinander verglichen. Dabei ergab sich in Bestätigung früherer Arbeiten von *Bergmann* und *Pojarlieff*, daß von dem im Gerbstoffmolekül gebundenen Sulfitt nur ein Teil durch Kochen mit Alkali wieder abspaltbar ist, und daß schon bei verhältnismäßig geringen Sulfittierungsgraden der durch Alkali abspaltbare und der nichtabspaltbare Sulfittanteil im Verhältnis 1:1 stehen. Durch Kombination der beiden Nachweismethoden läßt sich ein tieferer Einblick als bisher möglich in den Aufbau des sulfittierten Gerbstoffmoleküls gewinnen. Bei beiden Methoden wird allerdings durch die Anwesenheit von Sulfittcelluloseablauge das Vorliegen einer Sulfittierung vorgetäuscht, aber durch vorheriges Ausfällen der Lignosulfosäuren mit Anilin und Salzsäure läßt sich der Fehler unter Berücksichtigung von empirisch gefundenen Korrekturen beseitigen. —

Dr. L. J a b l o n s k i, Berlin: „*Über mechanische Lederuntersuchung.*“

Die bisher meist üblichen Prüfungsmethoden für Leder stellen das Maximum einer Beanspruchung fest, sie werden aber nicht der praktischen Belastung gerecht, bei der nie bis zur maximalen Ausnutzung gegangen wird. So läßt sich bei Riemenleder durch die übliche Bestimmung der Zerreißfestigkeit noch kein Rückschluß ziehen auf die elastischen Eigen-

schaften, und doch ist gerade diese Größe zur Beurteilung äußerst wichtig, da der Riemen bei seiner Verwendung dauernd von einem Zustand höherer Belastung in einen solchen niedriger Belastung und umgekehrt übergeht. Zur Erfassung dieser elastischen Eigenschaften hat Vortr. einen Apparat konstruiert, dessen Ergebnisse er an zahlreichen Lederproben diskutiert. —

Priv.-Doz. Dr. A. K ü n t z e l, Darmstadt: „*Über den Feinbau der Hautfaser.*“

Die kollagenen Bindegewebsbildungen lassen sich nach dem Grad der Ordnung der Faserelemente in drei Gruppen einteilen. Den geringsten Ordnungsgrad weist das aus ungeordneten Fibrillen bestehende lockere Bindegewebe auf, den höchsten die streng parallelfaserigen Bänder und Sehnen, und dazwischen liegt der Ordnungsgrad des Hautfasergeflechtes. Die Sehnenfasern sind für feinbauliche Untersuchungen zwar am besten zugänglich, aber die an ihnen erhaltenen Ergebnisse sind nicht ohne weiteres auf die Hautfaser zu übertragen, da eine eingehende mikroskopische Untersuchung gezeigt hat, daß die Zusammenlagerung von Fibrillen zur Primitivfaser in beiden Fällen in verschiedener Größenordnung vor sich geht, daß in der Art ihrer Vereinigung prinzipielle Unterschiede bestehen und daß schließlich die Umhüllung der Hautfasern durch ein Geflecht von Bindegewebsfibrillen bei den Sehnenfasern meist fehlt. — Vortr. zeigt auf Grund röntgenographischer Untersuchungen, daß bei der Wasseraufnahme durch die trockene Faser eine erhebliche Gittererweiterung auftritt, die Quellung also eine intermicellare ist. Bei der Feststellung der Formveränderungen der Faser beim Quellen in Wasser, Säure und Alkali und beim Schrumpfen in heißem Wasser und konzentrierter Säure ergibt sich, daß die Zusammenlagerung der Polypeptidketten zur Micelle offenbar unter Mitwirkung eines in bestimmter Weise eingelagerten Strukturwassers erfolgt. —

Dr. Ir. R. P r i e s t e r: „*Alle und neue Rohstoffe für Lederlacke.*“

Die Verarbeitung von Leinöl und die verschiedenen Arten der Standölkochung werden besprochen und dabei für Lederlack als besonders geeignet empfohlen, das Leinöl vor der Verkochung in bestimmter Weise und bis zu einem gewissen Grade zu oxydieren. Magere Leinöle und chinesisches Holzöl scheinen ungeeignet für Lederlack zu sein. Verwendbar ist das synthetische Öl nach *Scheiber*, das auf Grund seiner Konstitution als Triglycerid einer Linolsäure mit zwei konjugierten Doppelbindungen ähnliche Eigenschaften wie die des Holzöls erwarten läßt. Es wird schließlich eine neue schnelle und sichere Untersuchungsmethode für Lackfilme besprochen. —

K. H. G u s t a v s o n, Örebro: „*Über den Einfluß einer vorhergehenden Chromierung der Haut auf ihre Bindung pflanzlicher Gerbstoffe.*“

Pflanzliche Gerbstoffe werden von chromierter Haut mit größerer Geschwindigkeit aufgenommen als von Blöße, und unter vergleichbaren Verhältnissen ist die maximale Gerbstoffbindung bei chromierter Haut nach zwei bis drei Monaten, bei Blöße erst nach vieljähriger Gerbung erreicht. Ebenso nimmt das Gerbstoffbindungsvermögen gegenüber unbehandelter Blöße zu. Diese Tatsache läßt sich mit Hilfe der zwitterionischen Auffassung der Proteine erklären, indem die kationischen Chromkomplexe sich mit den Carboxylionen der Haut verbinden, wodurch das gegenseitige elektrostatische Gleichgewicht der sauren und basischen Protein-Ionen aufgehoben wird. Die fre werdenden NH_2 -Gruppen dienen als Verankerungsstellen für die Gerbstoff-Fixierung im sauren pH-Gebiet. —

Dr. C. R i e ß, Darmstadt: „*Über eine Methode der Säurebestimmung in Chromleder*“ (in Gemeinschaft mit A. P a p a y a n n i s).

Durch Behandeln des zerkleinerten Chromleders mit verdünntem Ammoniak bei 60° werden alle an Chrom und Hautsubstanz gebundenen Säurereste aus dem Leder entfernt und in der ammoniakalischen Lösung durch Formoltitration bestimmt; auch schwach dissoziierte Säuren werden miterfaßt. Die Untersuchungsergebnisse bei einigen auf verschiedene Weise chromgegerbten Hautpulverproben zeigen, daß bei Anwesenheit von Formiato-, Sulfito-, Oxalato- und Carbonato-Chromverbindungen diese während der Gerbung z. T. von der Faser unauflöslich gebunden werden. —

Jr. C. van der Hoeven, Waalwijk: „*Über eine neue Stickstoffbestimmung im Leder.*“

Das gut zerkleinerte Leder wird mit Kalilauge und Nickelasbest als Katalysator im Wasserstoffstrom auf 250° erhitzt und das dabei entstehende Ammoniak in der Vorlage durch Titration bestimmt. Die Methode arbeitet einfach, schnell und zuverlässig und vermeidet die Fehlerquellen der Kjeldahl-Bestimmung, liefert aber vielfach etwas höhere Werte. —

J. Starling, Aengselholm: „*Ein neues Hilfsgerät für Gerbereizwecke.*“

Die zur Beschleunigung des Gerbprozesses erforderliche Erwärmung der angewendeten Brühen muß im ganzen Bottich möglichst gleichmäßig ohne vorübergehende örtliche Temperaturüberschreitung erfolgen. Vortr. beschreibt ein für diesen Zweck konstruiertes tragbares Gerät zur Bewegung und gleichzeitigen Erhitzung der Lösungen und demonstriert an Hand von zahlreichen Lederanalysen die auf diese Weise in kurzer Zeit erzielbaren guten Lederausbeuten. —

Dr. F. Pracke, Eibergen: „*Natriumthiosulfat bei der Neutralisation von Säuren und von Chromalaun. — Natriumthiosulfat bei der Reduktion von Bichromat.*“ (In Gemeinschaft mit E. Stiasny.)

Die Zersetzung der unbeständigen Thioschwefelsäure in saurem Medium kann je nach den gewählten Versuchsbedingungen in zweifacher Richtung verlaufen: a) unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefel; b) unter Bildung von Polythionaten. Die Vorgänge, die sich bei der Einwirkung von Thiosulfat auf Säure abspielen, sind auch auf die Einwirkung von Thiosulfat auf Chromalaun übertragbar; dabei zeigt sich, daß die Polythionatbildung die Hauptursache der durch Thiosulfat bewirkten Basizitätserhöhung einer Chromsulfatlösung ist. Man erhält lösliche basische Sulfito-Sulfato-Chromkomplexe, deren Lösungen je nach dem Mischungsverhältnis von Thiosulfat und Chromalaun 47–100% aller Säurereste komplex gebunden enthalten und pH -Werte von 3–4,5 besitzen. Bei der Verwendung von Thiosulfat in der Zweibadgerbung wirkt dieses in der ersten Phase vorwiegend als Reduktionsmittel gegenüber dem Bichromat, während in den letzten Phasen wieder die Neutralisationswirkung überwiegt. Man hat es in der Hand, durch schnelle oder langsame Dosierung der Säure die Oxydation energisch oder milde vor sich gehen zu lassen und erhält im zweiten Falle ein basischeres Chromsalz. Ein genügender Überschuß an Thiosulfat fördert die Neutralisation des Leders so weit, daß eine abschließende Neutralisation mit Bicarbonat, Borax usw. überflüssig wird. — Bei Verwendung von Thiosulfat zum Neutralisieren von Chromleder ist schließlich zu bedenken, daß eine Neutralisation nur bis auf $pH = 5$ erreicht werden kann, was aber bei starken Säuren eine praktisch ausreichende Neutralisation bedeutet. Ein Überneutralisieren wird daher bei Thiosulfat gänzlich vermieden. —

Dr. C. Rieß, Darmstadt: „*Über einige Probleme der Zweibadchromgerbung.*“ (In Gemeinschaft mit E. Stiasny und A. Papayannis.)

Die Tatsache, daß im zweiten Bad der Zweibadchromgerbung bei langsamer Zugabe der Säure ein 25–30% basischeres Chromsalz auf der Faser erhalten wird als bei rascher Säurezugabe, liegt einerseits in dem verschiedenen Verlauf der Thiosulfatoxydation begründet (siehe auch den vorigen Vortrag). Andererseits ist die Ursache darin zu suchen, daß bei langsamer Säurezugabe sich zu Beginn ein höherbasisches Salz bildet, das von der Faser gebunden und dadurch der Wirkung des weiteren Säurezusatzes entzogen wird; hierfür spricht die Beobachtung, daß bei Anwesenheit von Blöße zur vollständigen Reduktion weniger Säure erforderlich ist. An Stelle von Salzsäure kann auch Ameisensäure verwendet werden. Die Chromverteilung in den Lederschichten ist dabei gleichmäßiger, und schon bei geringem Chromgehalt zeigen die Leder gute Kochbeständigkeit, helle Farbe und vollen Griff. —

Prof. Dr. E. Elöd, Karlsruhe: „*Zur Theorie der Lederfärberei.*“ (Nach Versuchen mit A. Köhnelein u. H. Hänsel.)

Für das Verständnis der beim Färben von Kollagen und Chromleder mit sauren Farbstoffen sich abspielenden Vorgänge muß das Donnan'sche Membrangleichgewicht herangezogen werden. Im ersten Stadium des Färbvorganges bildet die in der sauren Farbflotte vorhandene zusätzliche farblose Säure infolge ihres gegenüber der Farbsäure größeren Diffusionsver-

mögens primär die entsprechenden Proteinsalze, und als Sekundärvorgang erfolgt dann die Farbsäureaufnahme. Es ist gelungen, diese beiden Einzelvorgänge voneinander getrennt messend zu erfassen. Die Menge und die Geschwindigkeit der Farbsäureaufnahme ist vom pH -Wert der Farbflotte abhängig, und es konnte ein theoretisch vorauszusehendes Maximum der Farbsäureaufnahme zwischen $pH = 1,3$ und 1,4 experimentell bestätigt werden. Bei Chromleder ist die Farbstoffaufnahme dem Farbsäurebindungsvermögen der basischen Chromverbindungen entsprechend größer. Schließlich kann auch die Verminderung der Farbstoffaufnahme durch Elektrolyt-Zusatz aus dem Donnan-Gleichgewicht erklärt werden. —

Prof. Dr. E. Elöd, Karlsruhe: „*Zur Theorie der mineralischen Gerbung.*“ (Nach Versuchen mit W. Sigmund und Th. Schachowsky.)

Um die Einzelvorgänge des im heterogenen System verlaufenden Gerbvorganges isoliert erfassen zu können, sind geeignete Modellversuche erforderlich. Dazu wurden einmal die Vorgänge bei der Beschwerung der Naturseide mit Zinnverbindungen herangezogen, andererseits Gerbversuche an Gelatinelösungen mit verschiedenen Metallsalzen durchgeführt. Bei den letzteren Versuchen war ein bedeutender Vorteil gegenüber dem Gerben von Kollagen dadurch gegeben, daß man mit Hilfe von Absorptionsspektren die chemischen Veränderungen des Gerbstoffes während seiner Einwirkung auf die Proteine messend verfolgen konnte, um so Klarheit darüber zu bekommen, ob die verwendeten Metallsalzkomplexe als solche oder nur ihre Umwandlungsprodukte gerbende Wirkung ausüben. Es hat sich ergeben, daß stabile Komplexe nicht gerben, sondern nur solche Komplexverbindungen, die in wässriger Lösung deutliche Zersetzung unter Bildung von kolloiden Hydrolysenprodukten erleiden. Der Gerbungsgrad steigt mit zunehmender Zersetzungsgeschwindigkeit der Komplexe, und der Gang der Veränderung der Absorptionsspektren läßt darauf schließen, daß sowohl in Wasser wie auch in der Gelatine selbst die gleichen Zersetzungsprodukte entstehen und daß die verschiedensten gerbenden Komplexe sich im gleichen Sinne zersetzen, vermutlich unter Bildung von Hydroxyden. —

Dr. J. Olie, Utrecht: „*Methode zur Beurteilung verschiedener Gerbstoffe (Katechu-Arten) auf ihren Wert für die Gerbung der Fischnetze.*“ (In Gemeinschaft mit G. Brouwer.)

Der Wert der Gerbextrakte für die Netzgerbung läßt sich nicht ohne weiteres aus dem Gerbstoffgehalt folgern. Es sind vielmehr vergleichende Ausgerbungen von Baumwollgarn erforderlich, wobei einerseits die Gesamtdesorption und die unauswaschbare, permanente Adsorption festgestellt werden und andererseits durch Einhängen der gegerbten Fäden in Süß- bzw. Salzwasser und nachträgliche Bestimmung der Zerreißfestigkeit die konservierende Eigenschaft des Gerbextraktes geprüft wird. —

Dr. G. Otto, Ludwigshafen: „*Über die verschiedenartige Einwirkung von Säure auf die tierische Haut und die neuesten Methoden zum Nachweis schädlicher Säuren im Leder.*“

Während die Salze der Mineralsäuren und einfachen organischen Säuren mit Proteinen noch vollständig hydrolysierbar sind, werden höhermolekulare organische Sulfosäuren mehr oder minder irreversibel von der Haut gebunden. Insbesondere substantive Farbstoffe und synthetische Gerbstoffe sind fast unauswaschbar und haben zudem die Eigenschaft, die von der Haut hydrolysierbar gebundenen Säuren aus dieser Bindung zu verdrängen. Durch Behandlung mit synthetischen Gerbstoffen wird der isoelektrische Punkt der Haut nach dem sauren Gebiet verschoben. Da Säuren nur dann für die Haut bzw. das Leder schädlich sind, wenn die von ihnen erzeugte Wasserstoffionkonzentration wesentlich unterhalb des isoelektrischen Punktes der Haut liegt, so sind gerbende Sulfosäuren als unschädlich anzusehen, sofern sie nicht in Mengen verwendet werden, die wesentlich über das maximale Säurebindungsvermögen der Haut hinausgehen.

Nach einer kritischen Betrachtung der üblichen Methoden zur Bestimmung schädlich wirkender Säuren in pflanzlich gegerbtem Leder wird als zusätzliche Prüfung in schwierigen Fällen die potentiometrische Titration des Lederauszugs empfohlen. Die Steilheit der erhaltenen Titrationskurven zwischen pH 4 und 5,5 ist ein Kriterium für die Anwesenheit schädlich wirkender Säuren. —

Prof. Dr. D. McCandlish, Leeds: „Über die Verhütung der Verschlechterung von vegetabilisch gegerbtem Leder.“ (In Gemeinschaft mit W. R. Atkin.)

Die größere Fixierung der Schwefelsäure aus der verunreinigten Luft durch mit Brenzcatechin-Gerbstoffen gegerbten Ledern gegenüber den mit Pyrogallol-Gerbstoff gegerbten Ledern ist dadurch bedingt, daß bei dem Oxydations-Reduktions-Prozeß der Bildung der Schwefelsäure aus der schwefligen Säure der Atmosphäre insbesondere die Brenzcatechin-Gerbstoffe katalytisch beschleunigend wirken. Um die Säureadsorption zu verhindern, muß den Ledern unter Verwendung geeigneter Salze schwacher Säuren ein negativer Procter-Searle-Wert gegeben werden. Von den verschiedenen untersuchten Salzen haben sich Natriumformiat und Natriumacetat als besonders günstig erwiesen. —

Dr. J. G. Parker, London: „Weitere Mitteilungen über die Widerstandsfähigkeit von Bodenleder beim Tragen.“

An zahlreichen Bodenledern wurden praktische Tragversuche vorgenommen unter gleichzeitiger Verwendung der Maschine von Thuau. Aus den erhaltenen Kurven lassen sich nicht nur Schlüsse auf das Verhalten des Leders beim Tragen, sondern auch auf die Gerbart ziehen. Ein normal gegerbtes grubengares Leder gibt eine regelmäßige Kurve, während das Vorliegen einer Faßgerbung, die Art der Zurichtung und des verwendeten Hautmaterials usw. sich im Verlauf der Kurven widerspiegeln. Die Methode scheint insbesondere für die Betriebskontrolle von großem Wert zu sein. —

Prof. Dr. V. Kubelka, Brünn: „Neuer Apparat zur Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit des Leders.“ (In Gemeinschaft mit V. Nemeček.)

In der empfohlenen Apparatur werden die Fehlerquellen der bisher üblichen Verfahren zur Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit dadurch ausgeschaltet, daß nicht mehr die Gewichtszunahme bestimmt, sondern in einer geschlossenen Apparatur das Volumen der aufgenommenen Wassermenge ermittelt wird. Mit geringer Mühe können ganze Zeit-Wasseraufnahme-Kurven ermittelt werden, deren Auswertung charakteristischer für das Leder ist als die bisher lediglich nach $\frac{1}{2}$ bzw. 24 h ermittelte Gewichtszunahme. —

Priv.-Doz. Dr. F. Stather, Freiberg (Sa.): „Beiträge zur Charakteristik pflanzlicher Gerbstoffe.“

Über die spezifischen Eigenschaften pflanzlicher Gerbmaterien und insbesondere über ihr Diffusionsvermögen in tierische Haut ist nur wenig bekannt, zumal die bisher an homogenen Gelatinegelen gewonnenen Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die native Haut übertragen werden können.

Unter Verwendung von Kastanienholz- und unbehandeltem Quebracho-Extrakt wurde zunächst die Abhängigkeit der Eindringungsgeschwindigkeit — bestimmt durch mikrophotographische Ausmessung an Gefrierschnitten nach vorherigem Anfärben mit Kaliumbichromatlösung — vom pH-Wert der Gerbstofflösung oder der Haut, der Gerbtemperatur, der Konzentration der Gerblösung und schließlich vom Verhältnis der Gerbstoffe zu den Nichtgerbstoffen klargestellt. In einer zweiten Versuchsreihe wurden dann die verschiedenen pflanzlichen Gerbmaterien bezüglich ihres spezifischen Diffusionsvermögens miteinander verglichen. Es besteht die allgemeine Beziehung:

$$\text{Eindringtiefe} = K \times \sqrt{\text{Gerbdauer} \times \text{Konzentration}}.$$

Durch Vergleich der Diffusionskonstanten lassen sich die Gerbstoffe in eine Reihe nach steigendem Diffusionsvermögen einordnen. Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurden nach 4, 8, 16 und 32 Tagen mittlere Durchgerbungszahlen ermittelt, deren Vergleich die Einreihung der einzelnen Gerbmaterien nach zunehmendem Gerbvermögen ermöglicht. Da das Gerbvermögen neben dem spezifischen Diffusionsvermögen auch vom spezifischen Bindungsvermögen der einzelnen Gerbstoffe abhängig ist, läßt sich durch Vergleich der beiden erhaltenen Reihen unter gewissen Einschränkungen ein Einblick auch hinsichtlich des spezifischen Bindungsvermögens erlangen.

Zur Klarstellung eines evtl. unterschiedlichen Verhaltens der einzelnen Gerbstoffe beim Altern der Leder wurde zunächst der Einfluß der verschiedenen Lagerbedingungen ermittelt. Mit steigender Lagerdauer und Lagertemperatur

nimmt die Menge des irreversibel gebundenen Gerbstoffes zu, während die Lagerfeuchtigkeit ohne großen Einfluß zu sein scheint. Die bisherigen Untersuchungen über das spezifische Verhalten der verschiedenen Gerbmaterien beim Altern des Leders ergaben hinsichtlich der Zunahme an gebundenem Gerbstoff beträchtliche Unterschiede, die mit dem spezifischen Bindungsvermögen in Zusammenhang zu stehen scheinen. —

Prof. Dr. M. Bergmann, Dresden: „Über das Verhalten von Gelatine und Kollagen gegen pankreatische Fermente.“

Über die ersten Stufen des fermentativen Abbaues nativer Haut ist nur wenig bekannt, obwohl gerade diese Vorgänge für die Gerberei größte praktische Bedeutung besitzen. Vortr. hat die Verhältnisse zunächst an Gelatinefolien mit genau definierter Oberfläche geklärt und dabei für den Verlauf der Eiweißverdauung in seiner Abhängigkeit von Zeit und Fermentkonzentration einfache mathematische Beziehungen ermittelt. Bei Übertragung der Experimente auf das Kollagen ließen sich unter bestimmten Versuchsbedingungen ähnliche mathematische Beziehungen auffinden. Insbesondere ist für den Verlauf des fermentativen Abbaues von Wichtigkeit, ob rohe oder geäscherte Hautsubstanz verwendet wird. Im ersteren Falle scheint nur die Oberfläche verdaubar zu sein, während nach dem Äschern die Hautsubstanz auch im Innern der Hautstücke angegriffen wird, also in einen verdaubaren Zustand übergeführt worden ist. Schließlich weist auch fertig gegerbtes Leder je nach der Gerbung und den hierbei verwendeten Gerbmaterien ein ganz verschiedenartiges Verhalten gegenüber Fermenten auf, eine Eigenschaft, die vielleicht zur Bestimmung des Gerbzustandes ausgebaut werden kann. —

Dr. F. C. Thompson, Leeds: „Über die Gelatine-Tannin-Reaktion.“

Die Ansichten über die Natur der so lange bekannten Reaktion zwischen Gelatine und Tannin sind sehr verschieden, zumal es bei dem hohen Molekulargewicht der Gelatine und des Tannins schwierig ist, die Reaktion quantitativ zu verfolgen. Vortr. glaubt, daß zur Erklärung keine speziellen kolloidchemischen Kräfte herangezogen werden müssen, daß wir es vielmehr mit einer durch gewöhnliche chemische Kräfte entstehenden unlöslichen, nichtionisierten Verbindung zu tun haben. Es läßt sich quantitativ zeigen, daß Gelatine sich mit Tannin auf dieselbe Weise verbindet wie mit Salzsäure.

Internationale Termitenprüfungen.

Zur Ergänzung und Berichtigung des in Heft 32, Seite 530, gebrachten Referats ist nach Vorliegen des Wortlautes des Vortrages von Hunt und Snyder nachzutragen, daß nach den Angaben der Vortragenden die Versuche noch mehrere Jahre fortgesetzt werden müssen, bevor man aus ihnen endgültige Schlüsse ziehen kann; auch sind nicht mit Ausnahme der mit Teeröl behandelten Versuchsstücke alle anderen Versuchsstücke zugrunde gegangen, sondern haben sich, wie z. B. auch die mit den aus Deutschland gelieferten arsenhaltigen Mitteln Thanalith und Thanalith U behandelten, zum Teil sehr gut gehalten. Die Ergebnisse der Versuche, die an mehreren Stellen (Australien, Südafrika, Honolulu usw.) mit denselben Mitteln ausgeführt wurden, zeigten untereinander starke Abweichungen, die nach Ansicht von Hunt und Snyder offenbar auf Unterschiede in den klimatischen Verhältnissen und auf Unterschiede in der Art der Termiten an den einzelnen Stellen zurückzuführen sind. Bezüglich der Einzelheiten der Versuche wird auf das Original¹⁾ verwiesen.

RUNDSCHAU

100. Geburtstag von Alfred Bernhard Nobel. Alfred Bernhard Nobel, am 21. Oktober 1833 in Stockholm geboren, der bekannte Sprengstoffchemiker und -techniker, hatte in seinem Testament — er starb am 10. Dezember 1896 in San Remo — den größten Teil seines Vermögens für die nach ihm benannte Stiftung festgelegt. Die jährlichen Zinsen dieses Kapitals werden laut Verfügung des Stifters in fünf Preisen an solche Personen verteilt, „die im verflorenen Jahre der Menschheit den größten Nutzen geleistet haben“, und zwar auf physikalischem, chemischem, physiologischem oder medizinischem Ge-

¹⁾ American Wood-Preservers' Association, 1933, S. 398 ff.