

deutschen chemischen Industrie einen Ehrenplatz einzunehmen, in dankbarstem Gedenken neu entstehen, um der jüngeren Generation ein leuchtendes Vorbild zu werden.

Aufzählung der neben seinen Büchern erschienenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen *Runges*:

- | | | | |
|----------|--|-------|--|
| 1819. | De nova methodo venficiun un belladonnae, daturae, nec non hyosciami explorandi, Dissertation Jena. | 1834. | Über die Produkte der Steinkohlendestillation, Poggendorffs Annalen 31 u. 32 [1834]; Ref. Chem. Zbl. 1834, 129. |
| 1820/21. | Neueste phytochemische Entdeckung zur Begründung einer wissenschaftlichen Phytochemie, Berlin. | 1837. | Fischer u. Runge, Zinn. Salzlösungen und Zinn. Berliner Jahrb. 22, 29; Ref. Liebigs Ann. 1832, 185. |
| 1822. | De pigmento indicō ejusque connobiis cum metallorum nonnullorum oxydis, Dissertation Berlin. | 1838. | Reduktion des Schwefelarsens durch Silberkohle, Poggendorffs Annalen 42. |
| 1823. | Indigo und seine Verbindungen mit Metallen und Oxyden, Trommsdorff N. J. Pharm. 7 [1823]. | 1839. | Reagens auf Zucker im Harn, Poggendorffs Annalen 43. |
| 1824. | Zur Lebens- und Stoffwissenschaft des Tieres, 1. I.fg. Todesprozeß im Blut. | 1843. | Eigenschaft des Bleis in Berührung mit Metall in Schwefelsäure, Poggendorffs Annalen 43, |
| 1825. | Über das Atropin, Schweiggers Journal f. Chemie und Physik 43 [1825]. | 1845. | Chlorkalkprobe, Poggendorffs Annalen 47. |
| 1826. | Über das Wirbeln verschiedener Metallsalze unter gewissen Umständen, Poggendorffs Annalen 9 [1826]. | 1847. | Anwendung des Marmors bei der Analyse, Poggendorffs Annalen 47. |
| 1827. | Über das Wirbeln der Eisensalze auf Zinkamalgam, Poggendorffs Annalen 9 [1827]. | 1849. | Quantitative Bestimmung des Kupfers, Poggendorffs Annalen 47. |
| 1828. | Über Grünsäure, Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik 54 [1828]. | 1850. | Grundlehren der Chemie für Jedermann, Berlin. |
| | Über einige Produkte der trockenen Destillation, Erdmanns Journal 1. | 1843. | Über das Cyaneisenkalium, Poggendorffs Annalen 66. |
| 1829. | Verhalten des Eisens bei Berührung mit Zink und Kalilauge, Poggendorffs Annalen 16. | 1845. | Chemisch-technische Monographie des Krapps, Berlin. |
| | Über die eigene Bewegung des Quecksilbers in der galvanischen Kette, Poggendorffs Annalen 15. | 1847. | Grundriß der Chemie. 2 Bände, München 1847/48. |
| | Bewegung in einer Zink-Quecksilberkette, Poggendorffs Annalen 16. | 1849. | Stahlfedertinte nach Runge, Dingler Polytechn. Journ. 109, 227. |
| | Bedingung zum Wirbeln des Quecksilbers durch Zink, Poggendorffs Annalen 17. | 1850. | Zur Farbenchemie, Musterbilder für Freunde des Schönen usw., München. |
| | Über die Bestandteile des Krapps und über Krappfarberei, Erdmanns Journ. 5. | 1857. | Die wahrscheinlich zweckmäßigste Darstellungsweise eines künstlichen Düngers, Stanims Wochenschrift „Die neuesten Erfindungen“ 1857, Nr. 30. |
| 1831. | Mittel gegen Cholera (Über das Desinfizieren der Briefe und Paquete durch Räucherungen), Staats- und Gelehrten Ztg. des Hamb. Corresp. 1831, 210—211; Ref. in Pharm. Zentralblatt 1831, 633. | 1858. | Schnellpökeln der Fleischer im Kleinen, Böttgers polytechn. Notizblatt 1857, Nr. 21. |
| 1832. | Verhalten der Mimosa pudica zu äußeren Reizmitteln, Poggendorffs Annalen 25. | | Über die Anwendung des Kaliumeisencyanurs zur Entfernung der Rostflecken in weißer Wäsche, Polytechnisches Zentralblatt 1857, 542. |
| | | | Der deutsche Guano in Oranienburg, Berlin 1858. |
| | | | Über die Wachsmilch und ihre Anwendung zum Polieren der Möbel und Fußböden und zur Bereitung von Wachspapier, Polytechnisches Zentralblatt 1859, 1296. |
| | | 1863. | Sur les couleurs dérivées du goudron de houille, Moniteur scientifique 1863, 533. |
| | | 1867. | Hauswirtschaftliche Briefe, Berlin 1867. |
| | | | Vorkommen und Gewinnung des Bernsteins im Samlande, Journ. f. prakt. Chemie 102, 120 [1867]. |
| | | | Außerdem veröffentlichte Runge Artikel in Oken's Iris und Kiesers Archiv für tierischen Magnetismus. [A. 144.] |

Fortschritte auf dem Gebiete der Gerbereichemie und -technik 1928—1934^{1,2)}.

Von Dr.-Ing. HANS HERFELD.

(Eingeg. 23. Oktober 1934.)

(Aus der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, Freiberg i. Sa.)

Inhalt: Die Rohhaut. — Chemie und Kolloidchemie der Haut. — Arbeiten der Wasserwerkstatt. — Die Gerbung mit pflanzlichen Gerbmaterialien. — Gerbung mit mineralischen Gerbstoffen. — Synthetische Gerbstoffe und Sulfitecelluloseablauge. — Zurichtung. — Das Leder.

1. Die Rohhaut.

Bei allen Prozessen, die die Haut vom Tode des Tieres bis zum Beginn des eigentlichen Gerbprozesses durchläuft, ist leitendes Prinzip, die die Substanz für die Lederbereitung liefernden Proteine der Lederhaut möglichst vollständig zu erhalten. Die trockene Lederhaut besteht zum allergrößten Teil (93—95%) aus Kollagen³⁾; den in der Haut vorhandenen geringen Mengen wasser- und neutralsalzlöslicher Proteine (zwischen 2,7 und 5,5%) kommt für den Gerbprozeß keinerlei Bedeutung zu, da

¹⁾ Letzter Bericht O. Gerngross, diese Ztschr. 41, 221, 254 [1928].

²⁾ Vorweg seien einige in der Berichtszeit erschienene Bücher angeführt, die eine Darstellung des Gesamtgebietes der Gerbereichemie und -technik liefern: J. A. Wilson, The Chemistry of Leather Manufacture. 2. Auflage. 2 Bände. New York 1928/29. Ins Deutsche übersetzt und den deutschen Verhältnissen angepaßt von F. Stather u. M. Gierth, Wien 1930/31. — E. Stiasny, Gerbereichemie (Chromgerbung). Dresden und Leipzig 1931. — O. Gerngross, Gerberei. Erschienen in Liesegang, Kolloidchemische Technologie. 2. Auflage. Dresden und Leipzig 1932. — Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie;

sie während der Konservierung und der Arbeiten der Wasserwerkstatt praktisch vollständig aus der Haut entfernt werden⁴⁾. Die Konserverung der tierischen Haut ist demgemäß so durchzuführen, daß die unlöslichen Hautproteine möglichst weitgehend erhalten bleiben. Bei der Salzkonservierung, der neben dem in einigen wärmeren Ländern teilweise üblichen Trocknen praktisch ausschließlich angewandten Konservierungsart, enthält zahlreiche Artikel aus dem Gebiete der Gerbereichemie und -technik.

Soweit andere in der Berichtszeit erschienene Bücher nur Teilgebiete behandeln, werden sie bei den jeweils entsprechenden Abschnitten angeführt werden.

Für die gerbereichemische Literatur werden zwecks Raumersparnis folgende weniger bekannte Abkürzungen gewählt: Collegium (Coll.); Journ. of the International Society of Leather Trades Chemists (J. S. L. T. C.); Journ. of the American Leather Chemists Association (J. A. L. C. A.).

³⁾ A. Küntzel u. K. Buchheimer, Coll. 1930, 211. A. Küntzel u. J. Philips, Coll. 1933, 193, 207; diese Ztschr. 45, 775 [1932].

⁴⁾ F. Stather u. H. Herfeld, Coll. 1934, 317; diese Ztschr. 47, 773 [1934].

wirkt zweierlei dieser Erhaltung entgegen, einerseits die Einwirkung hautsubstanzabbauender Mikroorganismen, andererseits die unmittelbare abbauende Wirkung des Konservierungssalzes selbst. Um beides auf ein Minimum zu beschränken, ist es erforderlich, eine zur Bildung gesättigter Kochsalzlösungen innerhalb der Haut genügende Salzmenge zu verwenden, ein Kochsalz zu wählen, das möglichst frei ist von anderen, den Angriff auf die Hautsubstanz verstärkenden Neutralsalzen, alkalische oder saure Denaturierungsmittel in solchen Mengen dem Kochsalz zuzusetzen, daß der pH-Wert der in der Haut wirksamen Salzlakre entweder höher als pH = 10 oder niedriger als pH = 6 liegt, und schließlich für eine möglichst kühle Lagerung der salzkonservierten Hämte Sorge zu tragen⁵). Dabei sei besonders erwähnt, daß die abbauende Wirkung des Kochsalzes auf das Kollagen bei 2—4%igen Kochsalzlösungen ein Maximum erreicht und bei weiter steigender Salzkonzentration wieder abfällt⁶). Zur rascheren Durchführung der Konservierung ist die Salzlakenbehandlung dem Einstreuen mit Salz vorzuziehen⁶), wobei ein vorheriges Entfleischen der Hämte empfohlen wird⁷). Mittelkörniges Konservierungssalz verdient wegen der schnelleren und stärkeren Aufnahme durch die Haut den Vorzug vor fein- und grobkörnigem Salz⁸). Erneute Benutzung bereits verwendeten Salzes erhöht die Gefahr der Schädigung der Haut durch Fäulnis⁹). Da das Eindringen der Bakterien in die Haut fast ausschließlich von der Fleischseite her erfolgt, kommt es beim Salzen in erster Linie darauf an, die Fleischseite zu schützen¹⁰). Interessant ist schließlich die Feststellung, daß die gewachsene Haut unter dem Einfluß von Kochsalz eine Verminderung der Porenweite erfährt, die sich insbesondere zu Beginn der Salzeinwirkung rasch vollzieht¹¹).

Unter den Hautschäden¹²) steht an erster Stelle der Dasselschaden, verursacht durch die Dasselfliege, und ungeheuer ist der dadurch entstehende Verlust für die Volkswirtschaft. Es sind in der Berichtszeit ausgedehnte Studien über die Lebensbedingungen der Dasselfliege¹³) und vor allem auch über die Bekämpfung durch mechanisches Abdasseln und durch chemische Präparate¹⁴) angestellt worden. Es steht zu hoffen, daß in Deutschland durch das Ende 1933 erlassene Gesetz zur Bekämpfung der Dasselfliege in absehbarer Zeit eine starke Abnahme des Dasselschadens bemerkbar wird.

Konservierungsschäden: Salzflecken wurden früher ausschließlich auf Verunreinigungen des verwendeten Konservierungssalzes zurückgeführt; durch

⁵⁾ F. Stather u. H. Herfeld, Coll. 1934, 166, 317, 512; diese Ztschr. 47, 773 [1934].

⁶⁾ D. L. Lloyd, 7. Jahresber. d. Brit. Leath. Man. Res. Ass. 1927, 77.

⁷⁾ W. Leitess, Ref. Coll. 1934, 253.

⁸⁾ L. Seligsberger, Coll. 1932, 814; diese Ztschr. 45, 776 [1932].

⁹⁾ G. D. McLaughlin, J. H. Blank u. G. E. Rockwell, J. A. L. C. A. 23, 300 [1928]. M. Bergmann u. W. Hausam, Ledertechn. Rdsch. 24, 26 [1932].

¹⁰⁾ M. E. Robertson, Leather Wld. 26, 255 [1934].

¹¹⁾ M. Bergmann, Coll. 1928, 599.

¹²⁾ Zum eingehenden Studium des so schwierigen Gebietes der Haut- und Lederfehler sei auf die Monographie von F. Stather, Haut- und Lederfehler, Wien 1934, hingewiesen.

¹³⁾ A. Peter, Coll. 1929, 221. A. Gansser, Schweiz. Archiv f. Tierheilkunde 73, 128 [1931]. L. Eweinowa, Ref. Coll. 1934, 51.

¹⁴⁾ J. Spann, Münch. tierärztl. Wochenschrift Nr. 33, 34 [1928]. D. Nenjukow, Ref. Coll. 1930, 245. M. W. Degtjarew, Ref. Coll. 1934, 53. A. Gansser, Coll. 1931, 751. L. Pedretti, Ref. Coll. 1933, 356. J. Spann, Ref. Coll. 1933, 358, 359. Th. Zaubzer, Ref. Coll. 1933, 358, 360. F. Jurkow, Coll. 1933, 354.

eingehende histologische Untersuchungen¹⁵⁾ konnte aber festgestellt werden, daß die Ursache nicht allein in der Zusammensetzung des Salzes zu suchen ist, vielmehr daneben auch auf eine Mitwirkung von Bakterien zurückgeführt werden muß, da auch bei Verwendung reinen Kochsalzes, wenn für die Bakterienentwicklung günstige Bedingungen gegeben sind, Salzflecken auftreten können. Es gelang, eine Reihe dieser Bakterienarten zu isolieren und zu identifizieren. Die Annahme, daß die durch Salzflecken verursachten Narbenbeschädigungen nur bei gleichzeitigem Auftreten von Fäulniserscheinungen entstehen¹⁶), konnte bei praktischen Salzungsversuchen nicht bestätigt werden¹⁷). Die Salzflecken lassen sich vermeiden einmal durch gründliches Waschen der Hämte und möglichst saubere Durchführung des Salzens, andererseits durch Zusätze zum Konservierungssalz, insbesondere Soda. Die Verunreinigungen an Calcium- und Magnesiumverbindungen dürfen höchstens 1% betragen¹⁸).

Die Ursache des unter der Bezeichnung „Salzstippen“ bekannten Konservierungsschadens ist nach neueren Arbeiten¹⁹) nicht in einer Auskristallisation von Kochsalz und dadurch verursachte Sprengung des Hautgefuges oder einer Carbonisierung des im Salz enthaltenen Kalkes durch bei der fermentativen Zersetzung von Blut entstehendes Ammoncarbonat²⁰) zu suchen, vielmehr handelt es sich um Erkrankungen der Haut durch Haarpilze (Trichophytie), die sich ebenso wie am lebenden Tier auch auf der toten Haut vermehren können.

Die „rote Verfärbung“ tierischer Haut²¹), die sich am fertigen Leder durch matten Narben bemerkbar macht²²), ist nach neueren Arbeiten auf die Entwicklung farbstoffbildender Mikroorganismen zurückzuführen; zahlreiche Bakterienstämme, die hierfür haftbar gemacht werden müssen, konnten isoliert und identifiziert werden²³). Auf weitgehend ähnliche Bakterienstämme ist die mit der roten Verfärbung identische „rote Erhitzung“²⁴) zurückzuführen²⁵). Diese Schäden wie auch die ebenfalls auf Bakterieneinwirkung zurückzuführenden violetten Flecken auf der Haut²⁶) sollen durch Zusatz von Naphthalin²⁷), p-Dichlorbenzol²⁸), Natrium-

¹⁵⁾ F. Stather, Coll. 1928, 567. F. Stather u. G. Schuck, Coll. 1930, 161. M. Bergmann, W. Hausam, G. Schuck u. L. Seligsberger, Ledertechn. Rdsch. 25, 25 [1933]. W. Hausam, Coll. 1933, 495.

¹⁶⁾ B. Peter, Coll. 1932, 327.

¹⁷⁾ M. Bergmann u. W. Hausam, Ledertechn. Rdsch. 24, 121, 133 [1932].

¹⁸⁾ F. Stather, Coll. 1928, 567. M. Bergmann u. G. Schuck, Ledertechn. Rdsch. 24, 41 [1932]. M. Bergmann u. W. Hausam, ebenda 24, 121, 133 [1932]; 25, 100, 114 [1933]. L. Seligsberger, Coll. 1932, 814. N. J. Bulgakov u. K. N. Popov, Ref. Coll. 1933, 353. M. Bergmann u. L. Seligsberger, Ledertechn. Rdsch. 24, 73 [1932].

¹⁹⁾ M. Bergmann, W. Hausam u. E. Liebscher, Coll. 1932, 130; 1933, 2. M. Bergmann, F. Stather, W. Hausam u. E. Liebscher, Coll. 1931, 538.

²⁰⁾ A. Rigot, La Halle aux Cuirs 3, 38 [1932].

²¹⁾ Bei der Korrektur gestrichen.

²²⁾ F. Stather u. E. Liebscher, Coll. 1927, 427.

²³⁾ F. Stather u. E. Liebscher, Coll. 1929, 437; diese Ztschr. 43, 24 [1930]. W. Hausam, Coll. 1931, 12. M. Utenkow, Ref. Coll. 1931, 230. L. S. Stuart, R. W. Frey u. L. H. James, Ref. Coll. 1934, 142.

²⁴⁾ D. J. Lloyd, Coll. 1930, 270.

²⁵⁾ F. Stather, Coll. 1930, 151.

²⁶⁾ F. Stather, G. Schuck u. E. Liebscher, Coll. 1930, 153, 170.

²⁷⁾ M. Bergmann u. W. Hausam, Ledertechn. Rdsch. 24, 121, 133 [1932]; 25, 100, 114 [1933].

²⁸⁾ A. A. Gomosow u. N. J. Bulgakov, Ref. Coll. 1933, 353. M. Baronow, Ref. Coll. 1933, 125. O. W. Bogomolova, Ref. Coll. 1933, 355.

fluorid bzw. -silicofluorid²⁹⁾ oder Preventol I (I. G. Farbenindustrie)³⁰⁾ zum Konservierungssalz weitgehend vermieden werden.

Der Vollständigkeit halber sei schließlich noch auf die Schäden hingewiesen, die an der Rohhaut durch Haarlinge, Läuse, Milben, Zecken³¹⁾ oder durch verschiedene Käferarten, hauptsächlich zur Gattung der Dermesten gehörend³²⁾, verursacht werden. Erwähnt sei auch das Vorkommen von Milzbranderregerins in besondere auf Trockenhäuten und die infolge der Infektionsmöglichkeiten damit verbundene große Gefahr. Ein zuverlässiges, geeignetes und zugleich billiges Verfahren zur Vernichtung der Milzbrandsporen auf Rohhäuten ist noch nicht gefunden³³⁾. Es dürfte sich zwar im Ascher unter geeigneten Bedingungen eine genügende Desinfizierung ohne Schaden für die Haut erzielen lassen³⁴⁾, eine wirklich wirksame Desinfektion müßte aber bereits zu einem früheren Zeitpunkt, möglichst im Ursprungsland der Hämme erfolgen³⁵⁾; zu diesem Zwecke wurde neuerdings Schwefelwasserstoff empfohlen³⁶⁾.

2. Chemie und Kolloidchemie der Haut³⁷⁾.

Aus dem Gebiete der Eiweißchemie interessieren hier in allererster Linie diejenigen Arbeiten, die sich mit dem Kollagen und der damit im engsten Zusammenhang stehenden Gelatine befassen. So konnte im Säurehydrolysat der Gelatine ein neuartiger Eiweißbaustein, ein Prolysin, α -Amino- ϵ -hydantoin-capronsäure, isoliert werden³⁸⁾. Entgegen der bisherigen Annahme dürfte ferner auch das Tyrosin am Aufbau des Kollagens und der Gelatine unmittelbar beteiligt sein³⁹⁾.

Wenn auch das Problem der Konstitution der Proteine noch keineswegs als völlig geklärt betrachtet werden kann, so sind die Erkenntnisse doch bereits so weit gediehen, daß sich ein anschauliches Bild über den Aufbau dieser hochmolekularen Stoffe gewinnen läßt. Der Zusammenschluß der Aminosäuren erfolgt überwiegend mittels Peptidbindung zu langen Polypeptidketten. Wenn gleichzeitig auch die Anwesenheit von diketopiperazinartigen Ringsystemen, denen zeitweise eine bedeutende, wenn nicht die vorherrschende Rolle im Eiweißmolekül eingeräumt wurde, nach wie vor angenommen werden muß⁴⁰⁾, so dürfte ihnen doch insbe-

²⁹⁾ D. J. Lloyd, Coll. 1933, 698. M. E. Robertson, J. S. L. T. C. 16, 564 [1932]. A. Guthrie u. M. S. Sastry, ebenda 17, 50, 500 [1933].

³⁰⁾ M. Bergmann u. W. Hausam, Ledertechn. Rdsch. 24, 1 [1932]; A. Guthrie u. M. S. Sastry, l. c.

³¹⁾ M. Bergmann, W. Hausam u. E. Liebscher, Ledertechn. Rdsch. 24, 37, 77 [1932]; diese Ztschr. 45, 776 [1932]. B. Peter, Coll. 1929, 469. W. Hausam, Coll. 1932, 809. J. Tssaischikow, Ref. Coll. 1929, 165. F. O'Flaherty u. W. Roddy, J. A. L. C. A. 26, 394 [1931]. M. E. Robertson, Leather Wld. 19, 360

³²⁾ E. Belavsky u. J. Raschek, Coll. 1930, 118. F. O'Flaherty u. W. T. Roddy, J. A. L. C. A. 28, 298 [1933].

³³⁾ E. Stiasny, Gerbereichemie, Dresden u. Leipzig 1931, Seite 66.

³⁴⁾ M. E. Robertson, Leather Wld. 22, 407, 488 [1930]. D. J. Lloyd u. M. E. Robertson, J. S. L. T. C. 14, 641 [1930].

³⁵⁾ M. Bergmann u. W. Hausam, Ledertechn. Rdsch. 24, 4 [1932].

³⁶⁾ M. E. Robertson, J. of Hyg. 32, 367 [1932].

³⁷⁾ Vgl. auch E. Waldschmidt-Leitz, diese Ztschr. 47, 286 [1934]. W. Pauli u. E. Valko, Kolloidchemie der Eiweißkörper, Dresden u. Leipzig 1933.

³⁸⁾ M. Wada, Biochem. Z. 262, 57 [1933].

³⁹⁾ O. Gerngross, K. Voß u. H. Herfeld, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 435 [1933].

⁴⁰⁾ P. A. Levene u. L. W. Bass, J. biol. Chemistry 82, 171 [1929]. A. Blanchetière, C. R. Acad. Sci. 191, 1479 [1930]. N. J. Gavrilow u. E. Stachejewa, Biochem. Z. 238, 53 [1931]. Vgl. auch E. Waldschmidt-Leitz, diese Ztschr. 47, 288 [1934].

sondere auf Grund von Fermentstudien⁴¹⁾ ein nur unwesentlicher Anteil am Aufbau der enzymatisch spaltbaren Proteine zukommen. Allerdings ist in neuerer Zeit wieder über eine enzymatische Spaltbarkeit carboxylierter Diketopiperazine berichtet worden⁴²⁾. Die stärkere Resistenz der Gerüsteiweißstoffe — in diesem Zusammenhang interessiert insbesondere das Keratin der Epidermis — gegenüber Fermenten dürfte immerhin auf ein stärkeres Vorhandensein von Diketopiperazinen in diesen Proteinen schließen lassen⁴³⁾.

Die Polypeptidketten sind durch Querverbindungen zu geordneten Bündeln zusammengeschlossen, wodurch die micellare Struktur der Proteine erklärt erscheint. Diese Netzbildung mag vereinzelt durch Hauptvalenzkräfte erfolgen⁴⁴⁾, in der Hauptsache muß sie aber auf Bindungen lockerer Natur, insbesondere auf Restvalenzkräfte der zahlreich vorhandenen Imido- und Carbonylgruppen zurückgeführt werden. Das Assoziationsvermögen der Polypeptide nimmt mit zunehmender Kettenlänge und steigendem Molekulargewicht zu⁴⁴⁾. Eine experimentelle Begründung der Auffassung der Micelle als einer Aggregation von Polypeptidketten, die erstmalig von Stiasny genauer formuliert wurde⁴⁵⁾, ist neben der Existenz wohldefinierter Molekülverbindungen der Aminosäuren und Peptide mit Neutralsalzen und organischen Verbindungen⁴⁶⁾ speziell für Kollagen und Gelatine in den Ergebnissen der Untersuchungen über die Desaggregierung von Gelatine⁴⁷⁾ und in röntgenspektrographischen Studien⁴⁸⁾ zu erblicken. So konnte nachgewiesen werden, daß die beim Erhitzen von wässrigen Lösungen elektroosmotisch gereinigter Gelatine erfolgende Molekülverkleinerung insbesondere in den ersten Stadien im wesentlichen auf einer Lockerung von Nebervalenzen und damit einer Zerkleinerung der Micelle beruht⁴⁷⁾, wenngleich in den späteren Stadien, wenn erst eine genügende Lockerung der Micellverbände erfolgt ist, auch eine hydrolytische Spaltung der Polypeptidbindungen eintritt⁴⁸⁾.

Der Zusammenhalt der einzelnen Micellen wird auf Grund der Ergebnisse röntgenspektrographischer Studien durch die Annahme erklärt, daß die Enden der Polypeptidketten infolge der gegenseitigen Abstoßung der gleichgeladenen freien Amino- bzw. Carboxylgruppen aus den Micellverbänden ungeordnet „fransenartig“ hervorragen⁴⁸⁾ und durch Auswirkung ihrer Restvalenzen den Zusammenhang zwischen den einzelnen Micellen ermöglichen. Durch diese Auffassung kann auf die ältere Annahme einer besonderen amorphen Kittsubstanz verzichtet werden, deren Vorhandensein bereits früher

⁴¹⁾ E. Waldschmidt-Leitz, Coll. 1928, 553.

⁴²⁾ J. Matsui, J. Biochemistry 17, 253 [1933]. T. Ishiyama, ebenda 17, 285 [1933].

⁴³⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 227.

⁴⁴⁾ E. Abderhalden u. J. Heumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1945 [1930]. E. Abderhalden u. W. Gohdes, ebenda 64, 2070 [1931].

⁴⁵⁾ E. Stiasny, Coll. 1920, 255; diese Ztschr. 33, 456 [1920].

⁴⁶⁾ P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen. Stuttgart 1927.

⁴⁷⁾ O. Gerngross, O. Triangi u. P. Köppen, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1603 [1930]. M. Frankel, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 167, 17 [1927]; 170, 247 [1927]. J. H. Northrop, J. gen. Physiol. 12, 529 [1929]. O. Gerngross, diese Ztschr. 42, 968 [1929].

⁴⁸⁾ O. Gerngross, K. Herrmann u. W. Abitz, Biochem. Z. 228, 409 [1930]; diese Ztschr. 43, 910 [1930]. I. R. Katz u. O. Gerngross, Coll. 1931, 67. Vgl. auch K. H. Meyer, diese Ztschr. 41, 935 [1928].

⁴⁹⁾ O. Gerngross u. W. Deseke, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1810 [1933].

angezweifelt wurde⁵⁰) und auch auf Grund von Überlegungen über die Doppelbrechung der kollagenen Faser⁵¹) abgelehnt worden ist.

Auf Grund der vorstehend entwickelten Anschaubungen wird für das Kollagen und die Gelatine chemisch der gleiche Aufbau angenommen; sie unterscheiden sich jedoch durch die Lagerung ihrer Molekülaggregate. Die Micellen im Kollagen sind durch natürliches Wachstum parallel orientiert, in der Gelatine dagegen regellos verteilt. Durch Dehnung der Gelatine wird eine Orientierung der Micellen in der Dehnungsrichtung erreicht, und demgemäß zeigt gedehnte Gelatine das gleiche Faserdiagramm wie die naturgewachsenen kollagenen Fasern⁵²). Diese Orientierung ist gleichzeitig auch mit einer Erhöhung der Festigkeit verbunden⁵³). Die Gelatine ist demnach nicht als ein hydrolytisch gespaltenes, sondern ein lediglich desaggregiertes Kollagen aufzufassen. Durch die der Leimverkochung vorausgehende Quellung und die Leimverkochung selbst⁵⁴) werden die Fransenverbindungen zwischen den einzelnen Micellen immer mehr gelockert und schließlich gelöst, und weiterhin wird auch eine Auflockerung der Micellverbände selbst erreicht. Wenn beim Abkühlen der dabei schließlich entstehenden Sole teils durch Nebenvalenzkräfte, teils wohl auch mittels Hauptvalenzen⁵⁵) eine erneute Zusammenlagerung der Peptidketten erfolgt, so ist doch verständlich, daß bei diesem willkürlichen Vorgang nicht wieder die Festigkeit erreicht wird, die die wachstumsähnliche Anordnung besaß. — Die dargelegten Auffassungen über die Beziehungen zwischen Kollagen und Gelatine konnten durch Untersuchungen über die Thermodynamik der Wärmeverwandlung des Kollagens in Gelatine bestätigt werden⁵⁶).

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die neuerdings entwickelte Auffassung⁵⁷), das Kollagen als ein unlösliches Komplexkoazervat im Sinne *Bungenberg de Jongs* aufzufassen, das aus einer Anzahl löslicher Komponenten aufgebaut ist. Durch Behandeln des Kollagens mit Säuren oder Kalkmilch sollen eine oder mehrere dieser Komponenten aus dem Komplex entfernt und dadurch auch der Rest in eine (z. B. durch Schmelzen) leicht in Lösung zu bringende Form übergeführt werden. Über die Natur der einzelnen Komplexbildner ist allerdings noch nichts bekannt.

Bei den Untersuchungen über den Feinbau der kollagenen Fasern sind in vielen Fällen Sehnenfasern verwendet worden; die so erhaltenen Ergebnisse sind jedoch nicht ohne weiteres auf die Hautfasern übertragbar, da zwischen diesen beiden Faserarten hinsichtlich Art und Größenordnung der Vereinigung von Fibrillen zu Primitivfasern prinzipielle Unterschiede bestehen, und außerdem die die Hautfasern umgebenden Bindegewebshüllen bei den Sehnenfasern fast vollständig fehlen⁵⁸). Diese Bindegewebshüllen sollen entgegen den Auffassungen anderer Forscher, die hierfür ein besonderes „Retikulin“ annahmen, aus Kollagen bestehen, und ihre

⁵⁰) A. Küntzel, Coll. 1924, 212.

⁵¹) R. Tandler, Coll. 1931, 642.

⁵²) I. R. Katz u. O. Gerngross, Naturwiss. 13, 900 [1925]; Kolloid-Z. 39, 182 [1926].

⁵³) M. Bergmann u. B. Jacobi, Coll. 1929, 536.

⁵⁴) O. Gerngross u. E. Goebel, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation. Dresden u. Leipzig 1933, S. 59ff.

⁵⁵) K. H. Meyer, Biochem. Z. 208, 24 [1929].

⁵⁶) E. Wöhlsch, ebenda 247, 329 [1932].

⁵⁷) H. R. Krugt, Coll. 1933, 741; diese Ztschr. 46, 669 [1933].

⁵⁸) A. Küntzel, Coll. 1934, 1; diese Ztschr. 46, 670 [1933]. A. Küntzel u. F. Prakke, Biochem. Z. 267, 243 [1933]. Vgl. auch M. Kaye, J. S. L. T. C. 13, 118 [1929].

geringe Quellbarkeit wird lediglich auf im Aufbau der Haut begründete Verspannungen zurückgeführt⁵⁹). Ebenso wird auch für die Narbenmembran das Vorhandensein von „Retikulin“ abgestritten, und das gegenüber der übrigen Haut bestehende abweichende Verhalten hinsichtlich Quellbarkeit, Resistenz bei der Leimverkochung und Silberimprägnierung wird lediglich durch feinbauliche Eigenart der Narbenmembran erklärt⁶⁰).

Hautgelatine und Kollagen haben den gleichen isoelektrischen Punkt⁶¹). Mit zunehmender Reinheit der Gelatine verschiebt sich dessen isoelektrischer Punkt ins höhere pH-Gebiet und liegt für reinste Gelatine bei etwa pH = 5,0—5,1⁶²). Neuerdings sind allerdings für den isoelektrischen Punkt des Kollagens abweichende Daten veröffentlicht worden⁶³), und dabei ist insbesondere gezeigt worden, daß die Werte je nach der Vorgeschichte des Kollagens erhebliche Abweichungen aufweisen können⁶⁴). So soll der isoelektrische Punkt von Kollagen auch durch Einwirkung von Trypsin nach der sauren Seite verschoben werden⁶⁵), was allerdings angezweifelt wurde⁶⁶). Der isoelektrische Zustand ist weiterhin, worauf noch zurückgekommen wird, nicht nur vom pH-Wert, sondern auch vom Konzentrationsverhältnis der anwesenden Ionen abhängig⁶⁷).

Im Hinblick auf die Arbeiten der Wasserwerkstatt besitzen insbesondere die Quellungserscheinungen und die Einflüsse von Säuren, Alkalien und Neutralsalzen auf die tierische Haut in großem Maße das Interesse des Gerbereichemikers.

Das bekannte Alkali- und Säurebindungsvermögen der Peptide ist in erster Linie an die Anwesenheit freier Amino- bzw. Carboxylgruppen gebunden. Die Peptidgruppen besitzen kein nennenswertes Bindungsvermögen für Säuren, wohl aber beteiligen sie sich an der Bindung der Alkalien, und zwar ist das Alkalibindungsvermögen um so größer, je mehr Peptidgruppen vorhanden sind. Mit wachsender Zahl der Peptidgruppen nimmt somit der Säurecharakter der Polypeptide stetig zu⁶⁸).

Bei der Quellung kollagener Fasern in Wasser erfolgt die Wasseraufnahme teilweise intermicellar, in der Hauptsache jedoch intramicellar⁶⁹). Das zwischen den Fasern capillar aufgenommene Wasser läßt sich durch Zentrifugieren fast vollständig wieder entfernen, nicht dagegen das von der Faser selbst gebundene Wasser⁷⁰). Bei elastischen Gelen, wie sie das Kollagen und die Gelatine darstellen, ist die Quellung, verglichen mit dem Volumen der ungequollenen Substanz, stets mit einer Volumzunahme verbunden; das System: Quellende Substanz + Quellwasser erfährt hingegen während der Quellung eine Volumkontraktion⁷¹). Diese Kontraktion macht sich bei begrenzt quellenden Körpern, wie es die native Haut infolge der durch die Struktur gegebenen Grenzen ist, stärker bemerkbar als bei unbegrenzt quell-

⁵⁹) O. Gerngross u. St. Bach, Coll. 1924, 1. L. Meunier u. P. Chambard, J. S. L. T. C. 9, 200 [1925].

⁶⁰) M. Shimidzu, Coll. 1932, 794. E. Elöd u. W. Siegmund, Coll. 1934, 281.

⁶¹) E. Elöd u. W. Siegmund, I. c.

⁶²) N. J. Gavrilow u. A. Simskaja, Biochem. Z. 238, 44 [1931].

⁶³) A. Küntzel u. B. Polotschnig, Coll. 1932, 484.

⁶⁴) A. Küntzel, Biochem. Z. 209, 326 [1929].

⁶⁵) E. Stiasny u. H. Scotti, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2977 [1930]; diese Ztschr. 43, 909 [1930].

⁶⁶) A. Küntzel u. F. Prakke, I. c. Vgl. auch J. R. Katz u. J. C. Derksen, Coll. 1932, 931.

⁶⁷) L. Meunier u. K. Le Viet, J. S. L. T. C. 14, 153 [1930].

⁶⁸) H. A. Neville, E. R. Theis u. R. B. K'Burg, Ind. Engng. Chem. 22, 57 [1930].

lenden Körpern, wie Gelatine. Gleichzeitig erfolgt die Quellung bei dem begrenzt quellenden Kollagen anisodiametrisch, d. h. unter Verkürzung der Faser bei gleichzeitiger Verdickung, eine Erscheinung, die durch die starke Einlagerung des Wassers zwischen die lockeren Molekülfansen des gerichteten Kollagens wohl erklärlich erscheint⁶⁹). Da nämlich die durch die Wasser- aufnahme verursachte Gittererweiterung nur an bestimmten Stellen des Gitters erfolgt, während die Hauptvalenzketten an den übrigen Stellen ihren ursprünglichen Abstand beibehalten, wird eine sinusartige Krümmung der Ketten und damit eine Verkürzung der Faser bewirkt⁷⁰). Verkürzung und gleichzeitige Verdickung der Faser sind nicht immer proportional, vielmehr ist eine gewisse Unabhängigkeit zwischen diesen beiden Erscheinungen festzustellen⁷¹).

Die wassergequollenen kollagenen Fasern erleiden beim Erwärmen eine Schrumpfung, die bei 65—68° beginnt und bei 70—75° ihren Maximalwert erreicht⁷²). Diese Schrumpfung verläuft, abgesehen von einer irreversiblen Zustandsänderung durch Verleimen, reversibel und beruht auf der Entziehung eines in bestimmter Weise im Gitter eingelagerten Strukturwassers, wobei die Reversibilität nicht mechanischen Ursachen zugeschrieben wird, sondern auf das Bestreben des Molekülgitters, in die stabilste Form zurückzukehren, zurückgeführt wird⁷⁰).

In Säurelösungen steigen mit zunehmender Säurekonzentration bei allen Säuren sowohl die Quellung wie auch die Säureaufnahme an, beide Erscheinungen erreichen in jedem Fall bei derselben Säurekonzentration ihr Maximum und bei weiterem Anstieg bleibt die Säureaufnahme konstant, während die Quellung wieder abfällt⁷³). Höhere Säurekonzentrationen wirken also quellungsgebremdet. Durch verschiedene Quellungsduauer, Temperaturänderung und Verunreinigungen wird zwar der absolute Quellungsgrad, nicht aber die erwähnte Beziehung zwischen Quellungsmaximum und Säurekonzentration verändert⁷³). Das Maximum der Säurequellung ist bei allen Säuren bestimmt durch den Anfangs-pH-Wert der Lösung (nicht die Gesamtsäurekonzentration) und durch die einer bestimmten Kollagen- bzw. Gelatinemenge zur Verfügung stehende Quellflüssigkeit⁷⁴). Es wird ebenso wie das Maximum der Säurebindung durch Erhöhung des Volumens der Quellflüssigkeit in das Gebiet geringerer Säurekonzentration verschoben, und außerdem nimmt mit zunehmender Menge der Quellflüssigkeit auch die Höhe der maximalen Quellung zu, eine Abhängigkeit, für die der Ausdruck „Bodenkörperbeziehung“ geprägt wurde⁷⁵). Diese Eigenschaft, die nur bei Gelatine, nicht bei Kollagen festgestellt wurde, ist auf die in der Gelatine vorhandenen quellungsfördernden bzw. -hemmenden Beimengungen, insbesondere die Anwesenheit des quellungsgebremdeten CaSO_4^{73}) zurückzuführen, bei gereinigter aschefreier Gelatine ist die maximale Quellung unabhängig von der Menge der zur Verfügung stehenden Säurelösung⁷⁶).

⁶⁹) O. Gerngross, K. Herrmann u. W. Abitz, Biochem. Z. 228, 409 [1930].

⁷⁰) A. Künzel u. F. Prakke, I. c.

⁷¹) R. H. Marriott, J. S. L. T. C. 17, 178 [1933].

⁷²) J. A. Jovanovits u. A. Alge, Coll. 1932, 215.

⁷³) A. Künzel, Biochem. Z. 209, 326 [1929].

⁷⁴) Vgl. auch E. Sauer u. E. Kleverkaus, Kolloid-Z. 50, 130 [1930].

⁷⁵) W. Ostwald u. P. P. Kestenbaum, Kolloidchem. Beih. 29, 1 [1929]. Vgl. auch W. Schindler, Coll. 1931, 626.

⁷⁶) D. J. Lloyd, Kolloid-Z. 48, 342 [1929]. J. H. Northrop u. M. Kunitz, J. gen. Physiol. 12, 537 [1929].

Bekannt sind die beiden Theorien der Säurequellung von Procter-Wilson-Loeb und von Pauli, von denen die erste auf osmotischer Grundlage unter Zugrundedelegung des Donnanschen Membrangleichgewichtes, die zweite auf der Hydratation der Proteine aufgebaut ist; beide nehmen eine Salzbildung zwischen dem Protein und der Säure als Grundlage an. Neuere Untersuchungen haben gezeigt⁷⁷), daß elektroneutrales und ionisiertes Eiweiß den gleichen Hydrationsgrad besitzen, daß bei Überführung von elektroneutralem in ionisiertes Eiweiß keine Volumkontraktion stattfindet, und daß schließlich die Wärmetönung bei der Ionisierung von Eiweißkörpern nur sehr gering ist, Ergebnisse, die gegen die Hydratationstheorie sprechen. Es wurde weiterhin aus der Tatsache, daß für die Säureaufnahme nicht die Gesamtsäure, sondern nur der dissozierte Anteil in Frage kommt, ebenso wie aus der Feststellung, daß von verschiedenen Säuren nicht dieselben Mengen maximal gebunden werden, gefolgert, daß die Säureaufnahme nicht ein Salzbildungs-, sondern ein Adsorptionsvorgang ist⁷⁸).

Bei der Quellung in alkalischer Lösung fallen ebenso wie in saurer Lösung stets Quellungsmaximum und Maximum der Alkaliaufnahme zusammen, und ferner wird mit der Erhöhung des Volumens der Quellflüssigkeit das Maximum in das Gebiet niederer Alkalikonzentrationen verschoben⁷⁹). Ebenso wirken auch konzentrierte Laugen quellungsgebremdet⁷⁸). Allerdings ist bei Alkalien die Quellungsminde rung jenseits des Maximums viel weniger ausgeprägt als bei Säuren⁷⁹). Auch soll das Wasser in alkaliequollenen Häuten schwächer an Kollagen gebunden, also leichter auspreßbar sein als in säuregequoller Haut⁸⁰). Bei Gelatine, nicht bei Kollagen, erfolgt die Quellung mit steigendem pH-Wert in zwei Abschnitten. Die Quellkurve steigt zunächst von pH = 5 bis 7 an, wird bei pH = 8 konstant und steigt dann weiter bis zu einem Maximum bei pH = 10⁸¹).

Bei der Neutralsalzquellung fällt in gleicher Weise das Maximum der Quellung mit dem der Neutralsalzaufnahme zusammen⁷⁸). Diese gleiche Regelmäßigkeit zwischen Elektrolytaufnahme und Elektrolytquellung bei Säuren, Basen und Neutralsalzen spricht ebenso wie die bereits obenerwähnten Gründe für ein stets gleiches Bindungsprinzip, das hauptsächlich durch einen Adsorptionsvorgang, weniger durch eine Hauptvalenzbindung erklärlich sein dürfte⁷⁸).

Die bisher behandelten Quellungserscheinungen beruhen auf der Aufnahme des quellenden Elektrolyten durch das Protein (Ladungsquellung) und sind um so größer, je ungleicher die Aufnahme der beiden Ionen des Elektrolyten durch den quellenden Körper erfolgt. Sie sind daher bei Säuren und Alkalien infolge der bevorzugten Aufnahme von H- und OH-Ionen besonders ausgeprägt, bei vielen Neutralsalzen wegen des nur geringen Unterschiedes der Aufnahme zwischen Anion und Kation fast nicht vorhanden. Neben dieser Ladungsquellung findet als weitere Zustandsänderung in Elektrolytlösungen noch eine Peptisierung statt⁷⁸). Diese erfolgt an sich ohne Quellung, bewirkt aber bei gleichzeitiger Ladungsquellung eine starke Quellungsvergrößerung (Peptisierungsquellung), die mit steigender Elektrolytkonzentration stetig, also im Gegensatz zur Ladungs-

⁷⁷) H. H. Weber u. D. Nachmannsohn, Biochem. Z. 204, 215 [1929]. H. H. Weber, ebenda 218, 1 [1930].

⁷⁸) J. A. Jovanovits u. A. Alge, Coll. 1932, 215.

⁷⁹) A. Künzel u. J. Philips, Coll. 1932, 267.

⁸⁰) H. Ovrutsky, Coll. 1930, 427.

⁸¹) R. H. Marriott, J. S. L. T. C. 17, 178 [1933].

quellung ohne Erreichung eines Maximums zunimmt. Das Peptisationsvermögen der verschiedenen Elektrolyte nimmt mit deren molarer Löslichkeit zu. Die Ursache der Peptisierung wird in einer Entziehung von Strukturwasser erblickt, die sich beim Kollagen in einer Schrumpfung der Faser auswirkt⁷³⁾. Bei der alkalischen Quellung treten Peptisation und die hydrolytischen Einflüsse stärker in Erscheinung als bei der Säurequellung.

Bei Pickelflüssigkeiten (Säure- bzw. Base-Salzgemischen) und grundsätzlich gleichartig wirkenden Puffergemischen⁷⁴⁾ ist die Gesamtheit der Elektrolyte nicht in Basen und Säuren einerseits und Neutralsalze andererseits einzuteilen, sondern in kationophile Elektrolyte (Säuren; CaCl_2) und anionophile Elektrolyte (NaOH ; NaCl), je nachdem, ob das Kation oder das Anion stärker adsorbiert wird⁷⁵⁾. Verschiedenartige Elektrolyte können sich entweder in ihrer Wirkung verstärken, wenn sie der gleichen Gruppe angehören, oder vermindern, wenn sie verschiedenen Gruppen angehören. Werden zwei entgegengesetzt wirkende Elektrolyte derart kombiniert, daß sie sich in ihrer Wirkung aufheben, so ist das Protein im isoelektrischen Zustand, unabhängig von dem herrschenden pH-Wert. Danach ist das Quellungsminimum, das dem isoelektrischen Punkt entspricht, bei jeder beliebigen Reaktion zu erreichen⁷⁶⁾. Auf Grund der vorstehenden Anschauungen wird auch das Vorhandensein eines zweiten isoelektrischen Punktes für Kollagen und Gelatine bei etwa $\text{pH} = 8$ abgelehnt. Das bei Verwendung eines Phosphatpuffers festgestellte zweite Quellungsminimum wird nicht durch eine Ladungsumkehr, sondern durch ein Ladungsminimum infolge Einsetzens der antagonistischen Wirkung der Na-Ionen im System Na_2PO_4 - Na_2HPO_4 hervorgerufen⁷⁷⁾.

Die Säureaufnahme aus dem Pickel⁷⁸⁾ ist weitgehend unabhängig von dessen Kochsalzgehalt, wenngleich in einer anderen Arbeit bei Verwendung von Salzsäure ein Wachsen der Säureaufnahme mit steigendem Salzgehalt festgestellt wurde⁷⁹⁾. Die maximal gebundene Säuremenge beträgt bei starken Mineralsäuren nahezu unabhängig von den Verdünnungsverhältnissen 0,7 Äquivalent je Kilogramm Trockenkollagen (mit 20% Wasser⁸⁰⁾), daneben werden weitere Säuremengen capillar aufgenommen. Bei organischen Säuren ist die maximal gebundene Säuremenge im Vergleich mit den starken Mineralsäuren bei Anwendung gleicher Säureäquivalente wesentlich geringer, bei gleichem pH-Wert dagegen größer. Es wird nicht nur die ursprünglich zum Ansetzen des Pickels angewandte Säure, sondern auch die durch Umsetzung zwischen Säure und Pickelsalz entstehende Säure in dem durch die jeweiligen Affinitätsverhältnisse gebotenen Maße von der Haut aufgenommen. Die Aufnahme des Kochsalzes ist unabhängig von der verwendeten Pickelsäure proportional der Salzkonzentration. Seine Wirkung besteht hauptsächlich in einer Hemmung der Säurequellung, wobei schon geringe Kochsalzmengen eine Verminderung, aber erst höhere Kochsalzzusätze eine völlige Unterdrückung der Säurequellung bewirken. Diese Unterdrückung ist, unabhängig vom Äquivalenzverhältnis Säure : Salz, nur von der absoluten Salzkonzentration abhängig. Durch den Kochsalzzusatz wird zwar das Quellungsmaximum erniedrigt, seine Lage in Abhängigkeit von der Säurekonzentration aber nicht beeinflußt. Bei

Verwendung von Na_2SO_4 als Pickelsalz macht sich ferner dessen gegenüber dem Kochsalz stärker quellungs-hemmende Wirkung bemerkbar.

Temperaturerhöhung befördert die Einstellung des Gleichgewichtes der Säure- und Salzaufnahme, ungefähr dasselbe Gleichgewicht stellt sich aber auch bei niederer Temperatur ein, wenn der Prozeß lange genug fortgesetzt wird⁸¹⁾.

Gegenüber den bisher behandelten Säure-Salzpickeln zeigen Alkali-Salzpickel insofern ein anderes Verhalten, als die Neutralsalze die alkalische Kollagenquellung allgemein in nur geringem Maße vermindern, in einzelnen Fällen sogar erhöhen⁸²⁾.

3. Arbeiten der Wasserwerkstatt.

Aufgabe des Weichens ist es, die Haut von Konserverungsmitteln zu befreien und wieder in den natürlichen Quellungszustand zu bringen, ein Effekt, der bei gesalzenen Rohhäuten viel rascher zu erzielen ist als bei getrockneten Häuten. Es wird vielfach angeführt, daß beim Trocknen der Haut die Fibrillen durch die Koagulation der Albumine und Globuline fest miteinander verklebt werden⁸³⁾, andererseits konnte aber gezeigt werden, daß bei sachgemäßem Trocknen bei 30° die löslichen Proteine aus der getrockneten Haut mit 5%iger Kochsalzlösung zwar etwas langsamer, aber doch in der gleichen Menge extrahierbar sind wie aus frischer Haut⁸⁴⁾.

Bei der Weiche findet zunächst eine mechanische Wasseradsorption statt, der dann eine Hydratation der Proteine der Haut folgt⁸⁵⁾. Mit zunehmender Weichdauer macht sich ferner in steigendem Maße ein Inlösungsgehen stickstoffhaltiger Stoffe bemerkbar, das nicht nur auf die von Natur aus wasser- und neutralsalzlöslichen Proteine beschränkt bleibt, sondern sich auch auf die unlöslichen Proteine der Haut, insbesondere das Kollagen erstreckt⁸⁶⁾. Eine Erhöhung der Temperatur würde zwar den Weicheffekt fördern, gleichzeitig aber auch eine Steigerung der Fäulnisgefahr bedeuten⁸⁷⁾, und außerdem wird durch die Temperaturerhöhung auch die Hydrolyse des Kollagens verstärkt⁸⁸⁾. Praktische Anwendung findet dagegen insbesondere bei trockenen Häuten die Möglichkeit, die Weichdauer durch Anwendung von Anschärfungsmitteln zu verkürzen. Am meisten verwendet werden NaOH und Na_2S . Sie erhöhen den Weicheffekt beträchtlich, verursachen aber eine nicht unwesentliche Erhöhung des Hautsubstanzverlustes, während Natriumcitrat, Kaliumrhodanid und Natriumarsenit zwar keine so starke Erhöhung des Weicheffektes liefern, andererseits aber eine Schonung der Hautsubstanz gewährleisten⁸⁹⁾. Auch die umgebende Gasatmosphäre übt einen Einfluß auf den Weichprozeß sowohl hinsichtlich des Hydrationsgrades der Haut wie auch hinsichtlich der Menge der in Lösung gehenden Eiweißstoffe aus⁹⁰⁾.

Zur Erreichung der Haarlockerung wird das Schwitzen nur noch in verhältnismäßig wenigen Fällen angewandt. Hierbei wird der Eintritt der Haarlässigkeit durch Anwesenheit von NaOH und Säuren

⁷⁸⁾ E. R. Theis u. A. W. Goetz, J. A. L. C. A. 27, 570 [1932].

⁷⁹⁾ A. Küntzel u. J. Philips, Coll. 1932, 267. D. J. Lloyd u. W. B. Pleass, Biochemical J. 21, 6 [1927]; 22, 1008 [1928]; 23, 358 [1929].

⁸⁰⁾ Vgl. z. B. H. Spiers, J. S. L. T. C. 17, 193 [1933].

⁸¹⁾ F. Stather u. H. Herfeld, Coll. 1934, 317.

⁸²⁾ V. Casaburi, Cuir techn. 21, 178 [1928].

⁸³⁾ F. Stather u. H. Herfeld, Coll. 1934, 512.

⁸⁴⁾ E. R. Theis u. E. L. McMillen, J. A. L. C. A. 23, 372 [1928].

⁸⁵⁾ E. R. Theis u. J. M. Miller, ebenda 24, 290 [1929]. E. R. Theis, ebenda 25, 442 [1930].

⁸²⁾ A. Küntzel u. W. Preisentanz, Coll. 1930, 577.
⁸³⁾ A. Küntzel, Coll. 1930, 218. A. Küntzel u. W. Preisentanz, I. c.

⁸⁴⁾ E. R. Theis u. A. W. Goetz, J. A. L. C. A. 26, 505 [1931]; 27, 109 [1932].

⁸⁵⁾ A. Küntzel u. K. Buchheimer, Coll. 1930, 205.

in der Haut verzögert; Haarlässigkeit tritt erst ein, wenn alle Säure bzw. Alkali durch bakterielles Wirken neutralisiert ist, da der pH-Wert des Schwitzwassers bei Eintreten der Haarlässigkeit stets bei etwa $pH = 7$ liegt. Gleichzeitig wird durch die Anwesenheit von Säuren, weniger von Alkalien der Hautsubstanzverlust erhöht⁹⁴⁾.

Die gebräuchlichste Art der Haarlockerung ist die Anwendung eines Kalkäschers. Es wird dabei in erster Linie eine Lockerung der Epidermis durch Hydrolyse der Schleimschicht, die die verhornten Teile der Oberhaut mit dem Corium verbindet, angestrebt, so daß diese sich mitsamt den Haaren leicht mechanisch entfernen läßt. Daneben erfolgt eine Verseifung des Hautfettes und eine Schwellung und Anpeptisierung der Lederhaut. Eine Mitwirkung von Bakterien ist dabei zur Erzielung der Haarlockerung nicht erforderlich⁹⁵⁾.

Bei der Einwirkung von Kalk gelten hinsichtlich der Menge des vom Kollagen gebundenen Kalkes und der alkalischen Quellung die bereits früher erörterten Gesetzmäßigkeiten. Die Menge des darüber hinaus capillar aufgenommenen Kalkes wird außer durch die Konzentration der Kalklösung auch durch den Bau des kollagenen Fasergeflechtes und die Weite der Capillarräume bestimmt⁹⁶⁾.

Die haarlockernde Wirkung der Hydroxylächer beruht weniger auf einer hydrolysierenden Wirkung der Hydroxylionen als auf der Bildung reduzierender Stoffe aus den Abbauprodukten der Haut, die durch Aufspaltung der Disulfidbrücke des Cystins entstehen und ihrerseits wieder das Keratin an den Cystinbausteinen angreifen⁹⁷⁾. Reduktionsmittel erhöhen diese Wirkung infolge Reduktion der S-S-Brücke in zwei endständige SH-Gruppen, oxydierende Stoffe hindern sie⁹⁸⁾. Andererseits scheinen die Reduktionsprodukte den Angriff der Hydroxylionen auf das Kollagen zu hemmen. Kalkmilch liefert mehr reduzierende Stoffe als Kalkwasser und verdient daher beim Äschen den Vorzug. — Neben der Reduktion der Disulfidbrücke des Cystins ist für das Zustandekommen der Äscherwirkung noch ein pH-Wert über 11 erforderlich. Die enthaarende Wirkung alkalischer Stoffe hängt also ab vom pH-Wert ihrer Lösung und ihrem Vermögen, reduzierende Stoffe zu bilden und wirksam in Lösung zu erhalten.

Erhöhung der Temperatur auf 30° bewirkt beim Kalkächer eine Beschleunigung der Haarlockerung und eine Erhöhung der Keratinzerstörung, dagegen soll hierbei keine Steigerung des Angriffes auf das Kollagen stattfinden⁹⁹⁾. Dagegen ist bei Temperaturen über 35° auch eine Zunahme des Kollagenabbaues mit steigender Äschertemperatur festgestellt worden¹⁰⁰⁾, wobei allerdings von anderer Seite darauf hingewiesen wurde, daß kürzere Äscherdauer bei höherer Temperatur weniger Hautsubstanzverlust zur Folge hat als längeres Äschen bei niedrigen Wärmegraden¹⁰¹⁾.

Die gebräuchlichste Methode zur Beschleunigung der Äscherwirkung beruht auf der Anwendung von Ansärfungsmitteln, wie Natriumsulfid, ferner auch den Sulfiden

⁹⁴⁾ P. Chambard u. J. Azémar, Cuir techn. 25, 244, 260 [1932]; J. S. L. T. C. 16, 27, 403 [1932].

⁹⁵⁾ G. D. McLaughlin, G. E. Rockwell u. J. H. Blank, J. A. L. C. A. 22, 329 [1927].

⁹⁶⁾ A. Künzel u. R. Biedermann, Coll. 1931, 495.

⁹⁷⁾ R. H. Marriott, J. S. L. T. C. 12, 216, 281, 342 [1928].

⁹⁸⁾ E. R. Theis, J. A. L. C. A. 26, 352 [1931].

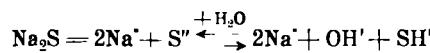
⁹⁹⁾ P. Pawlowitsch, Gerber 56, 97 [1930].

¹⁰⁰⁾ H. B. Merrill u. I. W. Fleming, Ind. Engng. Chem. 20, 21 [1928].

¹⁰¹⁾ McCandlish, Hide and Leather 77, Nr. 22 u. 23 [1929]. W. Kailin, Ref. Coll. 1931, 188.

des Calciums und des Arsens. In neuester Zeit sind die Sulfide der meisten Metalle hinsichtlich ihrer ansärfenden Wirkung auf den Äscher vergleichend untersucht worden¹⁰²⁾). Dabei konnte nur bei den Sulfiden der Alkalien, Erdalkalien, des Arsens und des Zinns eine deutliche beschleunigende Wirkung auf die Haarlockerung festgestellt werden.

Reine Hydroxylächer wirken hauptsächlich auf die Protoplasmaproteine der Schleimschicht ein, ohne die Haare anzugreifen. Sulfidächer dagegen zerstören auch die Keratine des Haars und der verhornten Epidermanteile. Von den in Sulfidlösungen enthaltenen Ionen zeigen weder die OH⁻ noch die SH⁻-Ionen die spezifische Wirkung auf Keratine, so daß der keratinerstörende Einfluß den S⁻-Ionen zukommen muß¹⁰³⁾. Entsprechend der Gleichung



wird die Wirkung auf das Keratin durch Alkalizusatz, z. B. den meist gleichzeitig anwesenden Kalk gesteigert¹⁰⁴⁾. Um die haarzerstörende Wirkung der Sulfide zu hemmen, ohne ihre haarlockernde Wirkung zu beeinträchtigen, ist vorgeschlagen worden, die Häute zunächst mit einer Schwefelnatriumbrühe zu behandeln, die mittels Salzsäure oder Natriumbisulfit neutralisiert wurde, und in einem zweiten Bade dann die Häute mit Kalkmilch zu behandeln¹⁰⁵⁾.

Auch Amine sollen eine Beschleunigung der Haarlockerung bewirken und die stark haarlockernde Wirkung alter Äscher wird auf deren Gehalt an Methylamin zurückgeführt¹⁰⁶⁾. Es ist daher wiederholt der Zusatz von Aminen zum Äscher vorgeschlagen worden. Von dem in käuflichem Methylamin stets vorhandenen Di- und Trimethylamin bewirkt nur Dimethylamin eine Beschleunigung der Haarlockerung¹⁰⁷⁾. Die Wirkung des Methylamins wird durch Temperaturerhöhung stark vergrößert¹⁰⁸⁾. — Zur Abkürzung des eigentlichen Enthaarungsprozesses und zur Schonung des Haars wurde eine Vorbehandlung der Haut mit anorganischen und organischen Stickstoffbasen empfohlen¹⁰⁹⁾.

Auch eine große Anzahl organischer Stickstoffverbindungen wurde hinsichtlich ihrer Beeinflussung der Enthaarungswirkung untersucht¹¹⁰⁾. Wenn auch in der Mehrzahl der Fälle ein Zusammenhang zwischen Konstitution und hemmender bzw. beschleunigender Wirkung auf die Enthaarung nicht ermittelt werden konnte, so wurde doch festgestellt, daß die Ersetzung von Sauerstoffatomen durch Imidogruppen, eine durch Substitution verursachte Verminderung des Reduktionsvermögens und insbesondere die Einführung von Phenylgruppen eine Verringerung des Aktivierungsvermögens zur Folge hat.

¹⁰²⁾ E. K. Moore, J. A. L. C. A. 28, 206 [1933].

¹⁰³⁾ M. Knye u. R. H. Marriott, J. S. L. T. C. 9, 591 [1925]. P. Pulevka, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 140, 181 [1929].

¹⁰⁴⁾ E. Kaversneva, Coll. 1934, 311. Vgl. auch F. O'Flaherty u. W. T. Roddy, J. A. L. C. A. 29, 53 [1934].

¹⁰⁵⁾ P. Pawlowitsch u. A. Smetkin, Russ. Pat. 8848; Gerber 56, 97 [1930]. N. Kotelnikow u. J. Bass, Ref. Coll. 1930, 133. P. Pawlowitsch, Ref. Coll. 1932, 98.

¹⁰⁶⁾ G. D. McLaughlin, J. H. Highberger u. E. K. Moore, J. A. L. C. A. 22, 345 [1927].

¹⁰⁷⁾ G. D. McLaughlin, J. H. Highberger u. E. K. Moore, ebenda 23, 318 [1928]. E. K. Moore, J. H. Highberger u. F. O'Flaherty, ebenda 27, 2 [1932].

¹⁰⁸⁾ P. Pawlowitsch, Gerber 56, 97 [1930].

¹⁰⁹⁾ M. Bergmann u. F. Stather, D. R. P. 482 418.

¹¹⁰⁾ E. K. Moore, J. A. L. C. A. 28, 245 [1933].

Auch das umgebende Gasmedium übt einen Einfluß auf die Äscherwirkung aus¹¹¹⁾.

Neben der haarlockernden Wirkung des Aschers ist auch seine Wirkung auf die Proteine des Coriums von großem Interesse. Soweit es sich hierbei um Quellungserscheinungen handelt, sind diese bereits an früherer Stelle behandelt worden, es sei aber noch darauf hingewiesen, daß Kalk bei der Einwirkung auf die kollagene Faser in mancher Beziehung gegenüber Natronlauge Abweichungen zeigt¹¹²⁾. Die Quellung ist für die eigentliche Haarlockerung nicht erforderlich, sie erleichtert aber die nachfolgende mechanische Bearbeitung der Blöße, und außerdem erfährt das Kollagen hierbei eine Zustandsänderung, die sich in einer leichteren Ausschmelzbarkeit zu Gelatine, einer Lockerung und Aufspaltung von Nebenvalenzbindungen und zum Teil auch in einem Abbau zu löslichen Produkten bemerkbar macht, wodurch in der Haut Platz für die nachfolgende Gerbstoffablagerung geschaffen wird und gleichzeitig gerbstoffbindende Gruppen frei werden¹¹³⁾). Hierbei befördert Kalk mehr die Ausschmelzbarkeit, Natronlauge und Schwefelnatrium steigern mehr die Abbauwirkung; Temperaturerhöhung steigert mehr den Abbau, Verlängerung der Einwirkungsdauer mehr die Ausschmelzbarkeit¹¹²⁾.

Immer wieder werden auch Vorschläge zur Einführung von Fermentäschern gemacht. So ist in der Berichtszeit u. a. empfohlen worden, Schimmelpilzenzyme und andere Fermente pflanzlichen Ursprungs zur Haarlockerung zu verwenden¹¹⁴⁾. Ebenso ist die Verwendung des Papains, eines Fermentes aus dem Saft des Melonenbaumes, für die Verwendbarkeit zur Haarlockerung eingehend studiert worden¹¹⁵⁾.

Bevor die Häute zur Gerbung gelangen, müssen sie zunächst einer Entkalkung unterzogen werden. Dabei kann der capillar aufgenommene Kalk ohne weiteres neutralisiert werden¹¹⁶⁾, wobei gleichzeitig auch das Gleichgewicht zwischen capillarem und gebundenem Kalk gestört und ein Teil des gebundenen Kalkes aus seiner Bindung entlassen wird. Eine vollständige Entfernung des gebundenen Kalkes aus der Haut ist aber nur durch solche Mittel möglich, die eine stärkere Affinität zum Kalk besitzen als das Kollagen. Man muß entsprechend unterscheiden¹¹⁶⁾ zwischen schwachen Entkalkungsmitteln (Borsäure, Bisulfit), die den Kalkgehalt unter gleichzeitiger Abnahme der Quellung nur bis zu einer bestimmten Grenze vermindern können, und starken Entkalkungsmitteln (insbesondere Säuren), die mit ansteigender Menge eine ständige Kalkabnahme bewirken, wobei die alkalische Quellung anfangs abnimmt, aber schon nach Zugabe von geringen Säuremengen einer Säurequellung Platz macht. Ammonsalze stehen, soweit sie Säuren der zweiten Gruppe enthalten, zwischen beiden Gruppen je nach dem Grad ihres hydrolytischen Zerfalls in freie Säure und Ammoniak. Sie vermindern mit steigender Menge sowohl die Quellung wie den Kalkgehalt der Haut¹¹⁶⁾.

Wenn vielfach die Entkalkung der Blöße zusammen mit der Beize durchgeführt wird und es auch möglich ist, ohne Anwendung von Entkalkungsmitteln rein

¹¹¹⁾ E. R. Theis u. J. M. Miller, ebenda 25, 2 [1930].

¹¹²⁾ A. Künzel u. J. Philips, Coll. 1932, 267; 1933, 193, 207, 213; diese Ztschr. 45, 775 [1932].

¹¹³⁾ R. H. Marriott, Leather Wld. 22, 305 [1930]. C. H. Spiers, J. S. L. T. C. 17, 193 [1933]. A. Künzel u. J. Philips, l. c.

¹¹⁴⁾ E. K. Kawersnewa u. E. M. Olejnikowa, Ref. Coll. 1933, 264. M. Ch. Berliner, Cuir techn. 21, 508 [1928].

¹¹⁵⁾ M. Bergmann, M. Lissitzin u. G. Schuck, Coll. 1931, 132; diese Ztschr. 43, 911 [1930].

¹¹⁶⁾ A. Künzel u. R. Biedermann, Coll. 1931, 495.

fermentativ eine Entkalkung der Blöße infolge der neutralisierenden Wirkung der Eiweißabbauprodukte zu bewirken¹¹⁷⁾), so muß doch die eigentliche Beizwirkung von dieser Entkalkung streng getrennt werden. Die Beize ist ein fermentativer Prozeß, und während man früher geneigt war, das Wesentliche der Beize in einer Entfernung der nichtkollagenen Bestandteile der Haut (letzte Epidermisreste, Bindegewebszellen des Coriums, elastische Fasern¹¹⁸⁾) zu erblicken, hat sich in neuerer Zeit immer mehr die Auffassung Geltung verschaffen können, daß die Hauptaufgabe des Beizprozesses in einer Entquellung und gelinden Anpeptisierung des Kollagens zu erblicken ist, die bei normal verlaufender Beize noch nicht zu wesentlichen Mengen löslicher Abbauprodukte führt, aber eine chemische und strukturelle Auflockerung der kollagenen Fasern bewirkt¹¹⁹⁾.

Für den Gerbereichemiker von besonderem Interesse ist die Art der Wirkung proteolytischer Enzyme¹²⁰⁾ auf Kollagen bzw. Gelatine. An Gelatinefolien konnte diesbezüglich gezeigt werden¹²¹⁾, daß der Abbaugrad bei Einwirkung von Trypsin proportional der Zeit und der Quadratwurzel aus der Fermentkonzentration ist, während bei hinreichendem Fermentüberschuß die Fermentmenge ohne Einfluß ist. Das wirksame Ferment geht mit der Gelatine nach bestimmten stöchiometrischen Mengenverhältnissen eine Verbindung mit andersartigen physikochemischen Eigenschaften ein, wobei die gebundene Fermentmenge und damit die Abbaugeschwindigkeit nur von der Größe der Oberfläche des Substrates abhängig ist. Durch bloßes Auswaschen ist diese Verbindung nicht wieder zu zerstören. — Ähnliche Beziehungen konnten auch für Kollagen ermittelt werden¹²²⁾. Dabei ist von Bedeutung, daß das im Äscher gequollene Kollagen sich gegenüber Fermenten andersartig verhält als das unbehandelte Kollagen; es ist wesentlich fermentempfindlicher und wird nicht nur an den äußeren Randfibrillen, sondern an allen Fibrillen der Faser gleichmäßig angegriffen, wodurch eine gleichmäßige Auflockerung der gesamten Faserstruktur erfolgt¹²³⁾. Dabei bewirkt eine Säurequellung die größte Fermentempfindlichkeit, bei der Alkaliquellung nimmt die Empfindlichkeit in der Reihenfolge Kalk-Schwefelnatrium, Kalk, Natronlauge ab. Es kommt dabei nicht darauf an, daß quellende Stoffe bei der Fermenteinwirkung zugegen sind, vielmehr zeigt auch nach Neutralisation der quellenden Stoffe dasjenige Kollagen die stärkste Fermentangreifbarkeit, das zuvor am stärksten gequollen war, bei dem also die stärkste Auflockerung der Nebenvalenzbindungen stattgefunden hat, und damit in stärkstem

¹¹⁷⁾ A. Künzel u. B. Pototschnig, Coll. 1932, 562.

¹¹⁸⁾ Vgl. J. Schneider jr. u. A. Hajek, Biochem. Z. 195, 403 [1928]. A. Künzel u. B. Pototschnig, Coll. 1932, 572.

¹¹⁹⁾ E. Stiasny, Coll. 1929, 608. E. Stiasny, Gerbereichemie (Dresden und Leipzig 1931), S. 300 ff. A. Künzel u. B. Pototschnig, Coll. 1931, 475; 1932, 480.

¹²⁰⁾ Über die Fortschritte hinsichtlich des Studiums proteolytischer Fermente in den letzten Jahren ist erst kürzlich berichtet worden: E. Waldschmidt-Leitz, diese Ztschr. 47, 475 [1934]; vgl. auch E. Waldschmidt-Leitz, Coll. 1928, 543, und das Sammelreferat von A. Künzel u. R. Biedermann, Coll. 1931, 167.

¹²¹⁾ M. Bergmann, Coll. 1932, 751; diese Ztschr. 45, 774 [1932]. M. Bergmann u. F. Föhr, Biochem. Z. 250, 568 [1932].

¹²²⁾ M. Bergmann, G. Pojarlieff u. H. Thiele, Coll. 1933, 581; diese Ztschr. 46, 672 [1933]. Vgl. auch A. Künzel u. O. Dielsche, Coll. 1931, 136, 146. A. Vlcek u. J. Pospisil, Gerber 59, 99, 111 [1933].

¹²³⁾ A. Künzel u. B. Pototschnig, Coll. 1932, 480, 559, 571. M. Bergmann, G. Pojarlieff u. H. Thiele, l. c.

Maße bereits eine Peptisierung eingeleitet wurde¹²⁴⁾). Einzelne gequollene Fasern werden bei der Fermenteinwirkung rasch gelöst, bei gleichzeitiger Zugspannung werden die Fasern aber ohne Auflösung in der Hauptsache entquollen. Für die Praxis des Beizvorganges ergibt sich hieraus, daß die lockeren Hautteile, bei denen die Fasern sich in weniger starker gegenseitiger Verspannung befinden, bei gleichzeitiger geringerer Entquellung einen stärkeren Angriff in der Beize erfahren als die Kernpartien der Haut¹²⁵⁾). Lediglich durch Verwendung von warmem Wasser oder Entkälzungsmitteln kann nicht das gleiche Verfallen der Blößen erreicht werden wie bei Mitverwendung von Fermenten.

In allerneuester Zeit ist auf Grund entsprechender Verdauungsuntersuchungen vermutet worden, daß bei der verhältnismäßig kurzen Dauer des praktischen Beizprozesses die kollagenen Fasern selbst noch keinen wesentlichen Angriff erfahren, daß vielmehr lediglich eine mit Kollagen zwar verwandte, aber amorphe Kittsubstanz in Lösung gebracht wird¹²⁶⁾), während nach früheren Angaben die Existenz einer besonderen Kittsubstanz verneint wird^{128, 50, 51)}.

Der Angriff des Pankreasins auf Kollagen wird gesteigert mit zunehmender Einwirkungsdauer und zunehmendem Verteilungsgrad des Kollagens infolge Vergrößerung der Oberfläche und leichterer Durchtränkbarkeit¹²⁶⁾). Durch Steigerung der Temperatur wird die Pankreatinempfindlichkeit des Kollagens erhöht, nach Erreichung eines Optimums erfolgt aber bei weiterer Temperatursteigerung wieder eine Abnahme des Kollagenabbaus¹²⁷⁾). Läßt man bei 40° stets neue Mengen Pankreatin auf dasselbe Kollagenstück einwirken, so konnte nach 23maligem Wechsel ein Abbau von 73% erreicht werden¹²⁸⁾). Wenn dabei nach 4-tägiger Einwirkungsdauer der prozentuale Abbau des jeweils eingebrachten Kollagens eine Abnahme erfährt, so wird dies teilweise auf den hemmenden Einfluß der im Kollagen angereicherten Abbauprodukte zurückgeführt¹²⁸⁾, es kann aber auch diskutiert werden, ob das Kollagen nicht aus verschiedenen schwer verdaulichen Anteilen besteht¹²⁸⁾.

Unneutralisierter Kalk hemmt die proteolytische Wirksamkeit, Kalksalze dagegen wirken schwellungsvermindernd und erhöhen die Fermentwirkung beträchtlich¹²⁸⁾). Es ist daher zu empfehlen, vor Beginn der Fermenteinwirkung zunächst eine teilweise Entkälzung der Blößen durch reine Neutralisationsmittel zu bewirken. Ferner üben die in den meisten Beizpräparaten vorhandenen Ammonsalze neben ihrer entkälzenden Wirkung auch einen fördernden Einfluß auf die Tätigkeit der Enzyme aus¹³⁰⁾). Diese Aktivierung steigt bei niederen Salzkonzentrationen fast proportional zur Salzmenge bis zur Erreichung eines Maximums an, über das hinaus weitere Ammonsalzzusätze keine Förderung der enzymatischen Wirksamkeit mehr bewirken.

¹²⁴⁾ F. Nauen, Coll. 1931, 151. Vgl. auch M. Bergmann, G. Pojarieff u. H. Thiele, l. c.

¹²⁵⁾ W. Graßmann, diese Ztschr. 47, 772 [1934].

¹²⁶⁾ A. Künzsel u. O. Dietsche, Coll. 1931, 136, 146.

¹²⁷⁾ F. Stather u. H. Machon, Biochem. Z. 239, 430 [1931].

¹²⁸⁾ P. Rona, H. Kleinmann u. E. Dreßler, ebenda 228, 6 [1930].

¹²⁹⁾ A. Künzsel u. B. Pototschnig, l. c. A. Grynkrat, J. A. L. C. A. 27, 577 [1932]. R. H. Marriott, J. S. L. T. C. 16, 6 [1932].

¹³⁰⁾ J. Schneider jr. u. A. Vlcek, Coll. 1928, 22. V. Kubelka u. J. Wagner, Coll. 1929, 260, 328. V. Kubelka u. K. Dousa, Coll. 1930, 66. A. Künzsel u. B. Pototschnig, Coll. 1931, 475. A. Künzsel, Coll. 1932, 404; 1933, 458. S. J. Sokolow, Ref. Coll. 1931, 235. H. B. Merrill, J. A. L. C. A. 28, 288 [1933].

Die maximale Aktivierung wird bei höheren Enzymkonzentrationen bereits durch geringere Ammonsalzmengen erreicht als bei niederen Enzymkonzentrationen.

Es sei noch auf eine der üblichen Auffassung widersprechende Beiztheorie hingewiesen¹³¹⁾), nach der das Wesen des Beizvorganges nicht in einem Eiweißabbau, sondern einem Eiweiß koagulierenden Vorgang zu erblicken sei. Die wirksame Substanz der Beize sei demgemäß nicht ein proteolytisches, sondern ein koagulierendes Agens, als welches ein Labferment angesprochen wird. Diese Theorie hat aber bisher noch keine Bestätigung erfahren, von anderer Seite ist sie bereits abgelehnt worden¹³²⁾.

An Stelle der technisch meist verwendeten Enzyme der Bauchspeicheldrüse enthaltenden Präparate ist zum Beizen auch ein Enzymgemisch aus Fischeingeweiden¹³³⁾ sowie ein aus Darmschleim hergestelltes Präparat¹³⁴⁾ auf seine Verwendbarkeit untersucht worden. Ebenso sind in neuerer Zeit wiederholt pflanzliche Proteasen vorgeschlagen worden, so die Fermente des Schimmelpilzes *Aspergillus oryzae*¹³⁵⁾ und das in den Blättern, Früchten und im Milchsaft des Melonenbaumes vorkommende Papayotin¹³⁶⁾.

Eine noch sehr umstrittene Frage ist die der Wertbestimmung technischer Beizprodukte, wobei insbesondere die Auswahl eines geeigneten Substrates Schwierigkeiten bereitet¹³⁷⁾. Verwendet werden in der Hauptsache Casein, Gelatine und Kollagen, daneben ist auch Milch vorgeschlagen worden¹³⁸⁾. Kollagen wäre naturgemäß das idealste Substrat, und es werden immer wieder Methoden, die die Verwendung von Kollagen als Substrat vorschlagen, diskutiert¹³⁹⁾. Es besteht jedoch bei allen diesen Verfahren die Schwierigkeit, Kollagen mit stets einheitlichen, wohldefinierten Eigenschaften zu erhalten, zumal die Einwirkung der Enzyme auf Kollagen je nach deren Vorgeschichte stark variiert. Ebenso ist die Gelatine nicht stets gleichmäßig zu beschaffen, ihre Lösungen sind zu viscos und neigen leicht zur Gelbildung, und schließlich dauert der Abbau bei Gelatine unter gleichen Bedingungen wesentlich länger als bei Casein. Daher wird heute den Caseinmethoden praktisch stets der Vorzug gegeben, da sie methodisch einfach und exakt sind und Casein, namentlich das bekannte „Hammarsten“-Casein, stets einheitlich zu erhalten ist. Als besonders einfache Ausführungsart ist hierbei die interferometrische Bestimmungsmethode empfohlen worden¹⁴⁰⁾. Als weitere Methode zur Beizwert-

¹³¹⁾ E. Lenk, Coll. 1931, 732; diese Ztschr. 44, 981 [1931].

¹³²⁾ A. Künzsel u. B. Pototschnig, Coll. 1932, 574 ff.

¹³³⁾ F. Stather u. H. Machon, Coll. 1931, 721; diese Ztschr. 44, 983 [1931].

¹³⁴⁾ P. S. Kopeliowitsch, Ref. Coll. 1932, 596.

¹³⁵⁾ O. Gerngross, D. R. P. 459 990. Vgl. G. Rockwell u. F. O'Flaherty, J. A. L. C. A. 26, 216 [1931].

¹³⁶⁾ W. Ackermann, Coll. 1930, 74. M. Bergmann, M. Lisitzin u. G. Schuck, Coll. 1931, 132.

¹³⁷⁾ V. Kubelka, Coll. 1928, 604; 1931, 710. J. Schneider jr. u. A. Vlcek, Coll. 1928, 22. V. Kubelka u. J. Wagner, Coll. 1929, 247, 328. A. Vlcek, Gerber 55, 208, 219 [1929]. A. Boidin, J. S. L. T. C. 12, 614 [1928]; 15, 257 [1931]; 17, 339 [1933]. V. Kubelka u. K. Dousa, Coll. 1930, 66. A. Künzsel u. B. Pototschnig, Coll. 1931, 475. A. Künzsel, Coll. 1932, 404; 1933, 458. S. J. Sokolow, Ref. Coll. 1931, 235. H. B. Merrill, J. A. L. C. A. 28, 288 [1933].

¹³⁸⁾ A. Boidin, Cuir techn. 22, 440 [1929].

¹³⁹⁾ K. H. Göller, Coll. 1933, 547. A. Künzsel, G. Marquardt u. O. Engel, Coll. 1934, 330.

¹⁴⁰⁾ K. H. Göller, J. S. L. T. C. 17, 16 [1933]. A. Künzsel, Coll. 1934, 325.

bestimmung ist vorgeschlagen worden, die an belichteten und entwickelten photographischen Platten mit fortschreitender Verdauung infolge teilweisen Inlösungsgehens des Silberkorns erfolgende Aufhellung als Maß für die enzymatische Wirksamkeit zu verwenden^{141).} Andere Autoren haben einzelne kollagene Fasern, die

¹⁴¹⁾ M. Bergmann u. O. Dietsche, Coll. 1929, 583. M. Bergmann u. F. Föhr, Biochem. Z. 250, 568 [1932]; diese Ztschr. 43, 24 [1930].

zuvor in Kaliumrhodanidlösung zum Schrumpfen gebracht wurden, unter Belastung der Fermentlösung ausgesetzt und als Maß für die enzymatische Wirksamkeit die Zeitspanne bis zum Abfallen der Belastungsklammern gewählt^{142).} Diese Methode soll sich für qualitative, nicht jedoch für quantitative Untersuchungen eignen^{143).}

¹⁴²⁾ J. A. Jovanovits u. A. Alge, Coll. 1932, 215. J. A. Jovanovits, Coll. 1932, 761; diese Ztschr. 45, 775 [1932].

¹⁴³⁾ A. Künzel, G. Marquardt u. O. Engel, l. c.

Aufgaben der Chemie im neuen Deutschland*).

IX. Aufgaben der Wasserchemie.

Von Dr. L. W. HAASE,

Wissenschaftlichem Mitglied an der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene zu Berlin-Dahlem
(Chemische Abteilung II).

(Eingeg. 14. Dezember 1934.)

Die Problemstellungen auf dem Gebiete des Wasserfachs sind heute teilweise andere als vor 30 und 50 Jahren. Auf dem Gebiete des Trinkwassers und des Brauchwassers kam es seinerzeit in erster Linie auf die gesundheitlich und ästhetisch einwandfreie Anlage der Wassergewinnung, der Wasserförderung, der Fortleitung und der Verteilung an. Heute dagegen richtet man, ohne selbstverständlich die gesundheitlichen Belange außer acht zu lassen, das Hauptaugenmerk auf die Brauchbarkeit des Wassers in chemischer Beziehung; besonders das korrosionschemische Verhalten hat in den letzten Jahrzehnten entsprechend der stetig wachsenden Anlage großer Geldmittel in den zentralen Wasserversorgungsanlagen sehr an volkswirtschaftlicher Bedeutung gewonnen. Die Aufgabe der Werkstofferhaltung erfordert heute die größte Aufmerksamkeit und Sorgfalt.

Das Leitungsmaterial ist dem ständigen Angriff seitens des Wassers und des Bodens und somit dem allmählichen Zerfall ausgesetzt. Die Erhaltung dieser Vermögenswerte ist unsere Pflicht. Keineswegs überall hat man sich aber die Erkenntnisse der Korrosionsforschung, insbesondere diejenigen des Korrosionsschutzes, zu eigen gemacht und Nutzen daraus gezogen.

Das Problem der **Werkstofferhaltung** kann von der Materialseite und von der Wasserseite her gelöst werden. Durch bessere und durch neue Werkstoffe, durch Schutzüberzüge und Vorbehandlung kann man auch bei wenig geeigneten, also angriffslustigen Wässern sich vor allzu schneller Zerstörung der Einrichtungen des Wasserwerksbetriebes schützen, doch versagen solche Maßnahmen bei besonderer Beanspruchung und bei längerer Dauer des Angriffs allzuoft. So glaubte man schließlich, in der Verwendung immer edlerer Werkstoffe einen Ausweg gefunden zu haben. Heute beginnt sich jedoch die Erkenntnis durchzusetzen, daß die Werkstoffe am besten durch sachgemäße Wasseraufbereitung zu erhalten sind. Die theoretischen und praktischen Grundlagen hierfür sind vorhanden, und der Erfolg kann daher nicht ausbleiben. Wir kennen heute schon sehr gut die Bedeutung der einzelnen Ionen und

Molekülgruppen im Wasser, ihr Zusammenwirken und ihren Einfluß auf die bekannten und alterproben Werkstoffe, wie z. B. Eisen und Stahl, Blei und Kupfer. Fast ebenso alt sind die Kenntnisse von dem Verhalten der verschiedensten Wässer gegenüber nichtmetallischen Baustoffen, wie Mörtel, Zement und Beton. Wir kennen weiter Ursachen der Korrosion und Wege zu ihrer Bekämpfung, doch klaffen hier noch große Lücken in unserer Erkenntnis, und es ist an der Zeit, diese zu schließen. Oft werden neue Beobachtungen gemacht, die sich nur schwer in den Rahmen unserer bisherigen Auffassungen von der Korrosion einordnen lassen, und ebenso häufig versagen wieder erprobte Verfahren der Wasseraufbereitung. Die Untersuchungen über die Bedingungen der Entstehung eines natürlichen Korrosionsschutzes, die Beeinflussung eines Wassers im Sinne der Bildung eines künstlichen Korrosionsschutzes, die Bedeutung der verschiedenen Materialien bei der Entstehung solcher Schutzschichten, desgleichen der Einfluß der Oberfläche, der Temperatur und des Drucks sind Aufgaben der Wasserchemie. Bei weiterem Anwachsen der Industrie und Zunahme der Bevölkerung wird es immer seltener gelingen, ein gesundheitlich wie ästhetisch ebenso einwandfreies Wasser ohne jegliche Aufbereitung zu fördern, das zugleich in chemisch-technischer Beziehung brauchbar ist.

Oft sind die Wasserwerke in den Anfängen der Entwicklung oder im Althergebrachten stehengeblieben, und gewiß ist nicht immer Geldmangel die Ursache gewesen, sondern häufig mangelnde Erkenntnis und ungenügende Beschäftigung mit den Fortschritten auf diesen Gebieten. Zahlreiche Werke glauben auch ihre Aufgabe damit gelöst zu haben, wenn sie dem Verbraucher überhaupt Wasser liefern, ohne sich darum zu kümmern, wozu dieser das Wasser benötigt, und ob infolge des wasserseitigen Angriffs der Rohrleitungen und Armaturen die Beschaffenheit des Wassers sich so verändert, daß Nachteile beim Verbrauch dem Abnehmer dadurch erwachsen. Es ist allerdings heute noch die große Frage, ob eine zentrale Wasserversorgung verpflichtet ist, ein für alle Zwecke geeignetes Wasser zu liefern, oder nur Wasser schlechtweg. Bevor man jedoch zu dieser Frage Stellung nehmen kann, muß man sich darüber schlüssig sein, ob es möglich ist, ein für alle Zwecke geeignetes Wasser herzustellen.

Es ist z. B. unmöglich, ein natürliches Wasser so aufzubereiten, daß es ohne zusätzliche Behandlung als Trinkwasser und ebensogut auch als Kesselspeisewasser oder Warmwasser geeignet ist; es ist aber wohl möglich und kann vom Verbraucher billigerweise gefordert werden, daß das gelieferte Kaltwasser so aufbereitet ist, daß es keine irgendwie störenden oder gar schädlichen Beimengungen

*) In dieser Reihe bereits erschienen: I. A. Binz: „Wissenschaft und Praxis“, diese Ztschr. 47, 1 [1934]. II. W. Bauer: „Zur Frage der Rohstoffversorgung Deutschlands“, ebenda 47, 2 [1934]. III. L. Ubbelohde: „Chemie, Rohstoffproblem und nationale Wirtschafts-Steuerung“, ebenda 47, 4 [1934]. IV. Schilling: „Chemische Fragen der Bastfaserforschung“, ebenda 47, 7 [1934]. V. W. Bauer: „Die deutsche Ernährungsbilanz“, ebenda 47, 323 [1934]. VI. A. Gluschke: „Kampf den Tierseuchen“, ebenda 47, 327 [1934]. VII. K. Götze: „Die Entwicklung der Kunstseide und ihre Bedeutung für die nationale Wirtschaft“, ebenda 47, 741 [1934]. VIII. Sessous: „Stand der Sojabohnenzüchtung und ihre Bedeutung für die Wirtschaft“, ebenda 47, 789 [1934].