

XIX. Fachgebiet Lederchemie.

(Internationaler Verein der Leder-Industrie-Chemiker, Deutsche Sektion.)

Sitzung am 7. Juli 1936.

Wissenschaftliche Sitzung:

* Prof. Dr. A. Kuntzel, Darmstadt: „Reaktionen zwischen Gerbstoffen und dem Gerüsteiweißkörper der Tierhaut.“

Die Fasern der tierischen Haut bestehen aus Kollagen, demselben Gerüsteiweißkörper, aus dem auch die organische Substanz der Knochen zusammengesetzt ist. Während jedoch die Knochen infolge Einlagerung anorganischer Festkörper versteift und daher in hohem Grade formbeständig sind, ist das Hautgewebe weich und nachgiebig und schrumpft beim Austrocknen an der Luft unter Deformierung zusammen. Die Gerbung beruht nun auf dem Einbau von Gerbstoffen in das Molekülgitter der Hautfaser, wodurch die Faser eine verhältnismäßig hohe Formbeständigkeit beim Trocknen gewinnt. Diese Versteifung des Eiweißmolekülgitters wird durch chemische Vernetzungsreaktionen herbeigeführt, die einerseits an die Vulkanisierung des Kautschuks, andererseits an die Polymerisierung von organischen Molekülen zu Kunststoffen erinnern. Die Formaldehydgerbung entspricht z. B. im Prinzip der Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd zu Aminoplasten. Abgesehen von dem allgemeinen Schema der Gerbstoffeinlagerung, Vernetzung des Eiweißmolekülgitters und dadurch bedingt Versteifung der Faser, ist die Reaktionsweise der einzelnen Gerbstoffe mit der Hautsubstanz ebenso mannigfaltig, wie es die Gerbstoffe selbst sind. Bei der Chromgerbung findet eine innere Komplexsalzbindung zwischen aggregierten basischen Chromsalzen (Isopolychromibasen) mit endständigen Carboxylgruppen der Seitenketten des Hautsubstanz-Polypeptidgitters statt, wobei auch die basischen endständigen Gruppen der im Gitter eingebauten Arginin-, Lysin- und Cystidinmoleküle in die koordinative Bindung durch das Metallatom einbezogen werden. Umgekehrt können auch hochaggregierte Iso- und Heteropolysäuren mit mehreren basischen Gruppen des Hautsubstanzgitters salzartig reagieren. Das allgemeine Schema der Gerbstoffreaktion ist also Mehrfachreaktion eines mehrsaurigen oder mehrbasischen Gerbstoffaggregates bestimmter Teilchengröße mit mehreren Stellen der Hautsubstanz. Auch die pflanzlichen Gerbstoffe lassen sich in ihrer Wirkungsweise diesem Schema unterordnen: Die Haftgruppen auf seiten des Gerbstoffes sind Hydroxylgruppen, die mit dem Carbonylsauerstoff der Peptidgruppe oxoniumsalzartige Bindungen eingehen. Bei ihnen kommt ein neues Prinzip hinzu, das bei synthetischen organischen Gerbstoffen oder Mineralgerbstoffen noch nicht nachgeahmt werden konnte und das bei der Herstellung von sehr gerbstoffreichen festen Ledern (Riemen- und Sohlledern) von Bedeutung ist: Die Unbeständigkeit der pflanzlichen Gerbstoffe, die zur Abscheidung unlöslicher, das Ledergewicht erhöhender Spaltprodukte (Ellagsäure) führt bzw. das Prinzip der langsamen Kondensation der zur Ablagerung gelangenden Gerbstoffe innerhalb der Faser (Phlobaphenbildung bei Catechingerbstoffen).

Prof. Dr. F. Stather, Freiberg/Sa.: „Über den Dispersitätsgrad pflanzlicher Gerbextraktlösungen und seinen Einfluß auf deren Gerbvermögen.“ (Nach Versuchen mit R. Schubert.)

Neben der vergleichenden Ermittlung des Dispersitätsgrades der Lösungen 10 verschiedener handelsüblicher pflanzlicher Gerbextrakte zur Charakteristik dieser und des Einflusses der Konzentration und der Alterung der Lösungen auf deren Teilchengröße wurden durch Konzentrationsänderung, Ultrafiltration, Dialyse, freie Diffusion und fraktionierte Entgerbung Lösungen verschiedenen Dispersitätsgrades der verschiedenen Gerbextrakte hergestellt und das Gerbvermögen der verschiedenen dispersen Gerbstoffe in Ausgerbversuchen mit Hautpulver unter Ermittlung des aufgenommenen und des irreversibel gebundenen Gerbstoffes, sowie des Bindungsgrades bestimmt. Nach den Versuchsergebnissen bestehen starke Beziehungen zwischen dem Dispersitätsgrad der verschiedenen

Gerbextraktlösungen und deren Gerbvermögen. Die Affinität pflanzlicher Gerbextraktlösungen zu Hautsubstanz nimmt mit zunehmender Teilchengröße der zur Gerbung verwandten Gerbextraktlösungen zu, die eigentliche gerbende Wirkung der vom Hautpulver aufgenommenen Stoffe, der Bindungsgrad, ist aber um so größer, je kleiner die an der Gerbung beteiligten Gerbstoffteilchen sind.

Dr. O. Röhm, Darmstadt: „Unterleder aus einheimischen Gerbstoffen.“

Im Jahre 1934 wurden in Deutschland 70 000 t Unterleder hergestellt und für 24,7 Mill. RM. ausländische Gerbstoffe eingeführt. Die Herstellung des Unterleders mit Hilfe von Gerbrinden und Gerbhölzern dauert zum Teil viele Monate, was großes Betriebskapital erfordert. Vortr. hat mit seinen Mitarb. ein neues Gerbverfahren ausgearbeitet, das nur einheimische Rohstoffe verwendet, nämlich ein Abfallprodukt der Zellstofffabrikation, die sog. Sulfitcelluloseablauge, und Kieselsäure. Beide Produkte werden besonders zubereitet, und nach einer neuen Methode wird die Haut damit gegerbt. Die Herstellung des Leders ist in 10 Tagen beendet. Die Ausbeute ist ungefähr dieselbe wie bei gewöhnlichem lohgerem Leder. Ebenso halten sich die Kosten der Herstellung in den bei lohgerem Leder üblichen Grenzen. Die Brauchbarkeit des neuen sog. Telaonunterleders ist durch seine gute Verarbeitbarkeit durch den Schuhmacher und durch zahlreiche Tragversuche als mindestens ebenso gut erwiesen wie die des guten lohgeren Leders. Ebenso kann das Leder gelagert werden, ohne daß es an Qualität verliert. Die chemische Untersuchung des Leders ergibt gemäß seiner Herstellung natürlich andere Werte als die von lohgerem Leder. Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit denen von lohgerem Leder in den Hauptpunkten überein. Die Haltbarkeit insbesondere ist besser als die von lohgerem Leder. Das Telaonunterleder wird seit Monaten in kleinen Mengen hergestellt und von Schuhmachern verbraucht. Die Fabrikation kann jederzeit ins Große übertragen werden. Vortr. warnt aber davor, eine solche Neuheit der Lederindustrie aufzuzwingen. Er empfiehlt vielmehr die langsame freiwillige Aufnahme durch die Gerber, da die Herstellung von Leder eine Kunst ist und jede Änderung dieser Kunst von den Ausübenden neu gelernt werden muß.

Prof. Dr. W. Graßmann, Dresden: „Affinitätsmessungen an Gerbstoffen“ (nach Versuchen mit R. Bender u. V. Windbichler).

Die vor kurzem beschriebene Methode zur Messung der Affinität von Gerbstoffen zur Hautsubstanz¹⁾ erlaubt Aussagen über die Festigkeit, mit der Gerbstoffe vom Kollagen adsorptiv gebunden werden. Während Gerbstoffe mit hoher Faseraffinität auch aus ganz verdünnten Lösungen nahezu vollständig adsorbiert werden, erhält man mit Gerbstoffen geringer Affinität Kurven, die auf die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes zwischen gelöstem und adsorbiertem Gerbstoff hinweisen. Beispiel einer Substanz mit ausgesprochen hoher Affinität ist das Tannin, während Catechin nur verhältnismäßig geringe Affinität aufweist. Die meisten geprüften Gerbstoffe lassen sich zwischen diese beiden Extremfälle einreihen, u. zw. etwa in folgender Reihenfolge nach fallender Affinität: Tannin, Mimosa, Quebracho, Kastanie, Badan, Sumach, Pichte, Eichenholz, Gambir, Ligninsulfosäure, Catechin. Die Möglichkeiten, auf Grund der Adsorptionskurve Aussagen über die Einheitlichkeit oder Nichteinheitlichkeit eines Gerbmateri als zu machen, sind beschränkt. Kurven, die auf das Vorliegen mehrerer Komponenten von unterschiedlicher Affinität zur Hautsubstanz hinweisen, wurden z. B. mit Sumach- und Gambirextrakten erhalten. Entsprechende Kurven erhält

¹⁾ Coll. 1935, 521.

man mit Mischungen, z. B. aus Ligninextrakt und hochaffinen Gerbstoffen. Zusätze von Nichtgerbstoffen beeinflussen die Adsorptionskurve von Gerbstoffen nicht oder kaum. Die Affinitätskurve von Mimosaextrakt bleibt z. B. vollkommen unverändert, wenn man ihm so viel Nichtgerbstoff aus Fichtenrinde zufügt, daß das Verhältnis von Gerbstoff zu Nichtgerbstoff dem in Fichtenrindenextrakten üblichen entspricht. Ligninextrakte verschiedener Herstellungsart sowie isolierte Ligninsulfosäure zeigen verhältnismäßig geringe Affinität zur Hautsubstanz und untereinander sehr ähnliche Adsorptionskurven. Die Methode ist zur Prüfung der Frage angewandt worden, ob aus Mischungen von hochaffinen und niederaffinen Gerbstoffen eine getrennte bzw. aufeinanderfolgende Aufnahme der Komponenten durch die Hautsubstanz stattfindet. Dies ist z. B. für Mischungen aus Quebracho + Ligninextrakt oder Tannin + Ligninextrakt nicht, oder doch nicht sehr ausgesprochen der Fall. Die Ergebnisse sehen eher so aus, als ob aus derartigen Mischungen Komplexe der Komponenten von mittlerer Affinität zur Hautsubstanz adsorbiert würden.

Dr. K. Wolf, Darmstadt: „Zur Frage der Säurebestimmung in pflanzlich gegerbtem Leder.“ (Nach Versuchen mit P. Schubert.)

Der Säuregehalt pflanzlich gegerbter Leder ist für ihre Lagerbeständigkeit und Brauchbarkeit mitbestimmend. Eine zuverlässige analytische Methode für die Säurebestimmung in solchen Ledern ist daher für Hersteller und Verbraucher ein Bedürfnis. Von den zahlreichen vorgeschlagenen Untersuchungsverfahren verdienen diejenigen besondere Beachtung, die sich in irgendeiner Form der pH -Messung bedienen, weil sie im Vergleich zu gravimetrischen Methoden einfacher und schneller zu arbeiten gestatten und weil sie vom Anion der Säure weitgehend unabhängig sind. Die wichtigsten Methoden dieser Art sind: Methode Atkin-Thompson, Methode Otto, Methode Innes-Kubelka. Ihre Ausführungsform wird kurz beschrieben, und ihre theoretischen Grundlagen werden einer Kritik unterzogen.

Das Verfahren nach Atkin-Thompson beruht auf der Voraussetzung, daß sich aus den pH -Werten verschiedener Verdünnungsstufen von Pufferlösungen extrapoliatorisch der pH -Wert der unverdünnten Stufe ermitteln läßt. Auf Grund von exakten Glaselektroden-Messungen definierter Puffersysteme und mit Hilfe der Theorie der Pufferlösungen wird gezeigt, daß diese Voraussetzung falsch ist. Nach der Methode Otto schließt man aus dem Verlauf der Titrationskurven wäßriger Lederextrakte auf den Gehalt des Leders an freier schädlicher Säure. Als Kriterium wird die Steilheit des Abschnitts zwischen $pH=4$ und $pH=5,5$ der in einem vorgeschriebenen Maßstab aufgezeichneten Titrationskurve eingeführt. An Titrationskurven von pflanzlichen Gerbstofflösungen wird im Vergleich mit den entsprechenden Kurven von Auszügen der mit den gleichen Gerbstoffen hergestellten Lederpulver gezeigt, daß für die Form der Kurve viel mehr der verwendete Gerbstoff als die Menge und die Art der zugesetzten Säure ausschlaggebend ist. Inwieweit dieser Befund durch die Art der Extraktion des Leders beeinflusst wird, bedarf noch der näheren Untersuchung. Am zweckentsprechendsten ist nach den angestellten Untersuchungen die Methode Innes-Kubelka. Ihre theoretischen Voraussetzungen treffen zwar streng genommen auch nicht zu; jedoch sind die auf Grund praktischer Erfahrungen empirisch festgesetzten Grenzwerte, welche für die Beurteilung des Säuregehalts des Leders herangezogen werden, brauchbare qualitative Kriterien. Die Methode Innes-Kubelka wird daher empfohlen.

Dr. W. v. Stokar, Berlin: „Vorgeschichtliche Lederfunde und Lederherstellungsmethoden.“

In seiner Einleitung glaubt Vortr. die Entwicklung der Lederverarbeitung in drei große Etappen teilen zu können. Von unserer Zeit zurückgehend, bildet die große Weltausstellung in Paris 1855 den ersten Abschnitt, denn sie leitete die Industrialisierung der Lederverarbeitung ein. Vorher war die Gerberei reines Handwerk, zurück bis zu Karl dem Großen, der in seinem „capitulaire de villis“ das Gerben im Haushalt verbot und auf einen Stadtteil beschränkte. Vorher, in der ganzen deutschen

Vorzeit, war die Lederherstellung, ebenso wie das Weben, Töpfen und Schmieden, reine Hausarbeit. Da aus der Vorzeit keine schriftlichen Überlieferungen vorliegen, müssen die Lederfunde selbst für sich sprechen. Bis hinauf in die jüngere Steinzeit liegen Lederfunde vor aus Mooren, bronzzeitlichen Grabhügeln, hallstattzeitlichen Brandbestattungen, aus den wenigen Salzbergwerken der Vorzeit und endlich auch einige Stücke aus den Pfahlbauten der zirkumalpinen Seen. Darüber hinaus aber lassen einzelne Knochen und Steinwerkzeuge des Paläolithikums erkennen, daß auch der Mensch der Eiszeit es sehr wohl verstand, die Felle der erbeuteten Jagdtiere auf Leder zu verarbeiten. Einige Menschenplastiken aus der Eiszeit lassen erkennen, daß man damals schon nicht die Felle einfach umhängte, sondern sich richtige Kleider zuschnitt, die die Form unserer heutigen Eskimogewänder gehabt haben dürften. Die Schneidewerkzeuge, die Ahlen und Nähadeln zur Kleiderherstellung sind uns erhalten. Als mit Beginn der jüngeren Steinzeit aus dem Jäger, der unstet umherzog, der Ackerbauer wurde, schuf er die ersten Keramiken, die eindeutig ihrer Form nach beweisen, daß sie die Nachahmung von Ledergefäßen sind. Gegen Ende der jüngeren Steinzeit treten dann die ersten richtigen Lederfunde auf, wie z. B. Riemenstücke in Robenhäusern und vor allem der Dolch von Stade, der wegen seiner wunderbaren Erhaltung berechtigtes Aufsehen gemacht hat. Die Bronzezeit bringt uns Leder als Schwertscheiden, Wehrgehänge, Gürtel, Schuhe und Riemen. Aus dem Ende der Bronzezeit ist uns sogar ein Rundschild aus Leder erhalten. Von der Hallstattzeit an finden wir dann das Leder überall da, wo wir es heutigen Tages auch noch verwenden. Die Untersuchung der verschiedenen Lederfunde hat ergeben, daß hauptsächlich Rind- und Schafleder verwendet worden ist. Die Bestimmung des Gerbstoffes jedoch stößt noch auf große Schwierigkeiten. Einwandfrei konnte bis jetzt die Phosphatgerbung festgestellt werden, die wohl die älteste sein dürfte und über ganz Mitteleuropa gleichmäßig verbreitet war. Während die Illyrier Ostdeutschlands und die Urkelten Süddeutschlands lange an dieser uralten Gerbungsmethode festhielten, können wir bei den Germanen seit der zweiten Periode der Bronzezeit bereits Alaungerbung nachweisen. Seit wann in der Vorzeit die Pflanzengerbung auftritt, konnte bisher einwandfrei noch nicht festgestellt werden.

Dr. W. Hausam, Dresden: „Über einen neuen, durch farbstoffbildende Mikroorganismen verursachten Schaden an Schafleder“ (nach Untersuchungen mit E. Liebscher).

Beim Trocknen gegerbter Schaffelle trat Schimmelbildung mit anschließender Fleckenbildung auf. Die bakteriologische Untersuchung ergab, daß die isolierten Schimmelpilze *Penicillium commune* und *Aspergillus niger* wohl in der Lage sind, bei künstlicher Beimpfung von Schaflederstückchen nach längerem Verweilen bräunliche bis schwarzbräunliche Flecken zu bilden, daß aber als eigentlicher Fleckenbildner eine *Dematium*-Art anzusprechen ist. Dieser hefeähnlich wachsende Pilz erzeugt ein olivgrün bis schwarzgrünes Pigment und verursacht innerhalb 48 h weinrote bis rotbraune Fleckenbildung. Der Farbton der künstlich verursachten Flecken stimmt mit dem der auf natürlichem Wege entstandenen Flecken völlig überein. Die Fleckenbildung läßt sich beliebig auch auf anderen feuchten Ledern hervorrufen.

Prof. Dr. F. Flöd u. H. Berczely, Karlsruhe: „Zur Kenntnis der Bichromat-Gelatine.“

Bei dem Bichromat-Gelatine-Prozeß ist zwischen Lichtreaktion und Gerbungsreaktion zu unterscheiden. Bei der experimentellen Ermittlung der sog. „scheinbaren Lichtempfindlichkeit“ der Gelatinen werden beide Reaktionen in ihrer Gesamtwirkung verfolgt. Daneben spielt die sog. „Dunkelgerbung“, d. h. die ohne Lichtwirkung vor sich gehende Veränderung der Quellung und Löslichkeitseigenschaften von sensibilisierten Gelatinen eine Rolle. Die verschiedenen Handelsgelatinen weisen trotz gleichartiger Sensibilisierung erhebliche Unterschiede in bezug auf ihre scheinbare Lichtempfindlichkeit auf. Die Kenntnis der für dieses unterschiedliche Verhalten maßgebenden Eigenschaften der Gelatine sollte es ermöglichen, durch zielbewußte Beeinflussung beliebige Ausgangsgelatinen

so zu verändern, daß sie im voraus festgelegte Eigenschaften erreichen. Es wurde hierzu die Rolle der mittleren Micellargröße und der möglichen Beimengungen der Gelatinen untersucht. Weiterhin wurden Lichtreaktionen und Gerbungsreaktionen getrennt in ihrer Wirkung verfolgt. Bei letzterer wurden quantitative Beziehungen in Form einer Gleichung gefunden zwischen der Lösungsdauer der Gelatinen im ungegerbten bzw. gegerbten Zustand und den Cr^{III} -Mengen, die zur Gerbung nötig sind. Die Konstanten in dieser Gleichung stehen im Zusammenhang mit der Dunkelgerbung und der Lagerungsfähigkeit der sensibilisierten Gelatinen sowie mit ihrer scheinbaren Lichtempfindlichkeit. Ihre Abhängigkeit von der durchschnittlichen Micellargröße der Gelatinen wurde untersucht. Man kann nun eine Definition der für den Bichromat-Gelatine-Prozeß maßgebenden Eigenschaften der Gelatine durch zahlenmäßige Angabe der Lösungsdauer im unsensibilisierten Zustand, der Dunkelgerbung und den aus der Gleichung für die Gerbungsreaktion sich ergebenden Konstanten erreichen.

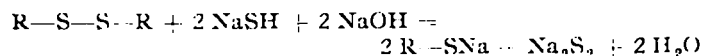
Priv.-Doz. Dr. A. Schöberl, Würzburg: „Die hydrolytische Aufspaltung der Disulfidbindung, ein Beitrag zur Chemie des Keratins.“

Wichtige schwefelhaltige Substanzen sind durch die Eigenschaften der in ihnen vorkommenden Disulfidbindung hinsichtlich ihres Reaktionsvermögens ausgezeichnet. Das Hormon Insulin, das Peptid Glutathion, die große Gruppe der Gerüsteweißstoffe, die Keratine, sie alle enthalten in ihren Molekülen als Baustein die Aminosäure Cystin als den Träger der Disulfidgruppe. Alle diese Stoffe zeigen gegenüber Alkali ein gleiches Verhalten. Alkali bricht aus ihnen H_2S heraus und wandelt ihre Moleküle in charakteristischer Weise um. Für diese Umwandlungen ist in Modellversuchen an Disulfidcarbonsäuren die stets gültige Grundreaktion herausgearbeitet worden. Sie besteht in einer Hydrolyse der Disulfidbindung nach: $\text{HOOC.C(R}_1\text{)(R}_2\text{).SS.C(R}_1\text{)(R}_2\text{).COOH} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HOOC.C(R}_1\text{)(R}_2\text{).SH} + \text{HOOC.C(R}_1\text{)(R}_2\text{).SOH}$, wobei Sulfhydrylverbindung RSH und Sulfensäure RSOH entstehen. Die Hydrolyse verläuft nicht nur in alkalischer Lösung, sondern auch im physiologischen pH -Bereich. Aus den Sulfensäuren können durch Abspaltung von H_2S Ketoverbindungen hervorgehen, die als Hydrazone in den Spaltansätzen nachweisbar waren. Komplikationen treten auf, wenn, wie beim Glutathion, auch die Sulfhydrylverbindung gegen Alkali instabil ist. Aber auch bei diesem Beispiel wird die Disulfidform viel leichter von Natronlauge gespalten. Durch die ausgeführten Modellversuche erscheinen die jeder Hausfrau und jedem Textilchemiker geläufigen Schädigungen an Schafwolle durch alkalische Waschmittel und heißes Wasser in einem neuen Licht. Auch bei diesem Keratin (Ker.SS.Ker.) bewirkt Alkali eine Hydrolyse zu einer Sulfhydrylverbindung (Ker.SH), dem Keratein, und zu einer Sulfensäure (Ker.SOH), die dann H_2S abspaltet. In der Tat haben kürzlich J. A. Crowder und Milton Harris²⁾ in der mit Natronlauge vorsichtig behandelten Wollfaser Sulfhydryl- und Ketogruppen nachweisen können. So ergeben sich bei folgerichtiger Anwendung der Grundreaktion auch auf Disulfide von sehr kompliziertem Bau neue Gesichtspunkte für bereits lange bekannte Tatsachen. Auch der lösenden Wirkung von Thio- glykolsäure auf Keratine in alkalischer Lösung wird vermutlich eine Hydrolyse der Disulfidbindung vorausgehen. Die eigentliche Reduktion würde sich dann zwischen Thio- glykolsäure und SOH-Verbindung abspielen: $\text{Ker.SOH} + 2 \text{HOOC.CH}_2\text{SH} \rightarrow \text{Ker.SH} + (\text{HOOC.CH}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{O}$.

Prof. Dr. A. Küntzel, Darmstadt: „Zur Chemie der Keratolyse der Sulfide.“

Die Keratolyse in Na_2S -Lösungen ist abhängig von der Sulfhydrat- und Hydroxylionenkonzentration. Beide Ionen können bis zu einem gewissen Grad durch einander ersetzt werden, wenn der gleiche keratolytische Effekt, z. B. Beginn der Lösung der Haare, herbeigeführt werden soll: Je geringer die $[\text{SH}^-]$, um so höher ist die erforderliche $[\text{OH}^-]$ und umgekehrt.

Die Punkte gleichen keratolytischen Effektes liegen im logarithmischen Netz (auf den Ordinaten sind pH - bzw. pSH -Werte aufgetragen) auf einer Geraden. Die gefundene Abhängigkeit stimmt formal mit der Gleichung von Dixon und Quastel überein, welche die Beziehung des Reduktionspotentials wäßriger Cystein-Cystin-Lösungen von der $[\text{OH}^-]$ und $[\text{RSH}]$ zum Ausdruck bringt. Abgesehen von freier Thio- glykolsäure erfolgt Keratolyse nur im stark alkalischen Gebiet. Wesentlich für das Inlöslichwerden des Haarkeratins ist nämlich nicht allein die Reduktion:



sondern auch die darauf folgende osmotische Quellung des reduzierten Keratins, wofür insbes. die ionisierten R-SNa-Gruppen verantwortlich zu machen sind. Auch bei der Thio- glykolsäurekeratolyse ist wesentlich die Säurequellung, die nach der reduktiven Aufspaltung der S-S-Brücken einsetzen kann. Die Keratolyse im alkalischen Milieu ist von einem erheblichen OH^- -Verbrauch begleitet. Bei zu geringer Anfangs- Hydroxylionen-Konzentration kommt daher die Keratolyse zum Stillstand. Zusätze von neutralem Na_2SO_3 lassen jedoch die Reduktion wieder in Gang kommen, weil das Natrium- disulfid der obigen Gleichung unter Bildung von Thiosulfat reduziert und so der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt wird: $\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Durch Natrium- sulfidzugabe läßt sich also die für die sulfidische Keratolyse erforderliche Alkalität herabsetzen. Die Folgerungen für die technische Haarlockerung werden besprochen.

Dr. C. Rieß, Darmstadt: „Zur Frage der Analyse von Degras und Moellon.“

Die übliche Analysenmethode für Degras und Moellon liefert keinen Wert für den Gesamtfettgehalt. Es wird daher i. allg. die Differenz des Pflichtigen von 100 als Gesamtfett angesprochen. Andererseits gibt die Summe des Unverseifbaren, der Oxysäuren und der nichtoxydierten Fettsäuren einen Wert für den Gesamtfettgehalt, der erheblich (etwa 10%) hinter dem indirekt ermittelten zurückbleibt und nicht ausschließlich durch den Verlust des Glycerins bei der Verseifung erklärt werden kann. Die Untersuchung hat nun ergeben, daß bei dem üblichen Trennungsgang Verluste durch Verwerfen der sauren wäßrigen Lösung und der Waschwässer nach Abscheiden der Fettsäuren entstehen, wobei es sich offenbar um niedrig molekulare Fettsäuren aus dem Wollfett im Degras handelt. Ferner ergab sich, daß im Degras in der Regel kleine Mengen von ätherunlöslichen Verunreinigungen (etwa 1%) enthalten sind, die zusammen mit den Verlusten bei der Analyse und dem abgespaltenen Glycerin obige Differenz erklären. Es wird daher folgende Methode für die Gesamtfettbestimmung empfohlen: Durch Abdampfen mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbad wird zunächst das Wasser vertrieben und so das Gesamtflüchtige bestimmt; der Trockenrückstand wird in Äther gelöst und filtriert, wobei man das Unlösliche erhält; die ätherische Lösung ergibt schließlich nach dem Eindampfen den Gesamtfettgehalt.

Für die Beurteilung eines Degras oder Moellon ist ferner der Gehalt an Wollfett und Mineralöl von Bedeutung, für den die übliche Degrasanalyse keinen Anhaltspunkt gibt. Nach einem Vorschlag von W. Rieß³⁾ lassen sich diese beiden Bestandteile in guter Annäherung aus dem Gehalt des Degras an Unverseifbarem und dessen Acetylzahl berechnen. Es zeigte sich nämlich, daß die Menge an Unverseifbarem in den in der Degrasfabrikation verwendeten Wollfettarten nur mäßigen Schwankungen unterworfen ist und daß deren Acetylzahl recht konstant (≈ 150) ist. Aus der Acetylzahl des Unverseifbaren läßt sich also das Wollfettunverseifbare und damit das Wollfett selbst angenähert berechnen. Gleichzeitig erhält man durch Abziehen des Wollfettunverseifbaren vom Gesamtunverseifbaren einen Anhaltspunkt für den Mineralölgehalt. Da auch die verwendeten Trane einen kleinen Gehalt an Unverseifbarem (0,6–2%) aufweisen (mit einer Acetylzahl von etwa 60–65), so ist eine entsprechende Korrektur notwendig.

²⁾ Amer. Dyestuff Reporter 25, 264 [1935].

³⁾ Coll. 1936, 343.