HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Untersuchungen über die tierische Haut
Author(s)	Grasser, Georg; OHOKI, Hiroshi
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 27(2), 263-274
Issue Date	1930-10-21
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/12661
Type	bulletin (article)
File Information	27(2)_p263-274.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Untersuchungen über die tierische Haut

Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft

XIII. Mitteilung

Von

Prof. Dr. **Georg Grasser** und **Hiroshi Ohoki**

Die Ermittlung der Schrumpfungstemperatur (Sr) und der quantitativen Kochprobe (K) tierischer Haut und Blösse erwies sich in den zahlreichen vorausgehenden Untersuchungen*) als wertvoller Behelf für die Beurteilung chemischer und physikalisch- chemischer Veränderungen der tierischen Haut. Es war daher naheliegend, die Überführung der Rohhaut in die Blösse durch die heute mannigfach üblichen technischen Vorarbeiten des Gerbens, die sog. Äscherarbeiten, mit Hilfe der Bestimmung dieser Konstanten zu verfolgen.

Zu diesem Zwecke wurde die Haut eines frisch geschlachteten Rindes auf Sr und K untersucht und konnten hierfür die Werte 52° und 58% ermittelt werden. Diese Rohhant wurde durch Einlegen in eine 0.1%ige NaOH-Lösung 48 Stunden lang geweicht und konnte hierauf für Sr=48°, für K=41% festgestellt werden. Die relativ mässig zurückgegangene Sr ist auf die Quellung der Haut durch das Alkali zurückzuführen, dasselbe kann von der K gesagt werden. Inwieweit die anatomisch verschiedenen Teile der tierischen Haut durch die Alkalibehandlung auch verschieden stark beansprucht werden, geht daraus hervor, dass mechanisch abgelöste Unterhautbindegewebe nach dieser 48 stündigen Alkalibehandlung eine K von nur 28% aufwies.

Nach beendeter Weiche wurde die Haut 24 Stunden lang mit einer 3° Bé starken Na_2S-Lösung behandelt, wodurch ihre Haare ohneweiters mechanisch abschabbar wurden; nach Entfernen der restlichen

---

*) Vergl.: Grasser, Arbeiten a. d. Institute f. Gerbereiwissenschaft 5. und folgende Mitteilung.

[Jour. Facul. Agr., Hokkoido Imp. Univ., Sapporo. Vol. XXVII, Pt. 2. October, 1930.]

Unterhautbindegewebe wurde derart „Blösse" gewonnen, welche nach leichtem Waschen mit Wasser nun folgende Werte aufwies:

$$Sr = 52^{\circ},\ K = 53\%$$

Ein Teil dieser Blösse wurde nun durch mehrstündiges Behandeln mit einer 5% igen Natriumbisulfitlösung und darauffolgendes Waschen mit Wasser in die „entkalkte Blösse" übergeführt, welche nun für $Sr = 44^{\circ}$, für $K = 40\%$ aufwies.

Der grössere Teil der nichtentkalkten Blösse wurde aber mit einer gesättigten $Ca(OH)_2$-Lösung „nachgeäschert." Nach 24 stündigem Nachkalken wurde eine Blössen-Probe abermals auf Sr und K geprüft und konnten hierbei die Werte 51° und 43% ermittelt werden. Diese Nachbehandlung mit Kalkwasser hatte also die Sr der ursprünglichen Blösse kaum verändert, wohl aber deren K-Wert bedeutend (um 10%) herabgedrückt. Dies erklärt sich daraus, dass die gesättigte Kalklösung lösende Eigenschaft gegenüber Coriin*), den einen Hautbestandteil aufweist, wohl aber auch sonst eine chemische Veränderung der anderen Hautbestandteile zur Folge gehabt haben muss. Durch Entkalken dieses Blössenteiles mit 5% iger Natriumbisulfitlösung wurden beide Werte noch weitergehend herabgedrückt, indem für $Sr = 42^{\circ}$, für $K = 38\%$ erhalten wurden. Diese Zahlen kommen übrigens jenen sehr nahe, welche die Blösse nach ihrem ersten Entkalken aufwies. Das Kalken der Blösse wurde nun 96 Stunden lang fortgesetzt und hernach bei der leicht gewaschenen Blösse die Sr mit 58°, der K-Wert mit 45% ermittelt; beide Zahlen hatten also eine Zunahme durch das längere Kalken erfahren. Wurde diese Blösse nun mit einer 5% igen Bisulfitlösung entkalkt und gewaschen, so konnte für $Sr = 58^{\circ}$, für $K = 37\%$ festgestellt werden.

Das Entkalken beeinflusste hier also nicht die Sr, nur der K-Wert fiel um 8%.

Schliesslich wurde je die Hälfte dieser entkalkten Blösse einerseits mit 3% NH_4Cl, anderseits mit 1% Oropon (Pankreasferment-Präparat) „gebeizt"; hierdurch blieb die Sr unverändert (58°), die K-Werte fielen durch die NH_4Cl-Behandlung auf 34%, durch die Oropon-Behandlung auf 33% herab. Folgendes Schema möge den Verlauf dieses „*Äscherprozesses*" unter Angabe der hierbei erzielten Sr- und K- Werte zeigen:

---

*) Collegium 1924, 656, 476.

tierische Rohhaut (32°, 58%)

↓ geweicht

geweichte Haut (48°, 41%)

↓ mit Na_2S behandelt und enthaart

Blösse (52°, 53%)

mit $Ca(OH)_2$ nachbehandelt während

- entkalkt mit $NaHSO_3$ (44°, 40%)
- 24 Stunden (51°, 43%) → entkalkt mit $NaHSO_3$ (42°, 38%)
- 120 Stunden (58,° 45%) → entkalkt mit $NaHSO_3$ (58°, 37%)
  - gebeizt mit Oropon: (58°, 34%)
  - gebeizt mit NH_4Cl: (58°, 33%)

B) Anschliessend an diese Bestimmung kamen einige andere tierische Häute zur Untersuchung, und zwar wurde hier deren Hydrolysendauer in Wasser (HDn), in Natronlauge 0.3% ig (HDa) und in Salzsäure 0.05% ig (HDs) bestimmt, ausserdem wurden die Sr und die Quellung (Q) in 1% iger Salzsäure nach 6 Stunden festgestellt. Zum Vergleiche der erhaltenen Werte wurden auch jene der chrom- und quebrachogaren Rindsblösse mitbestimmt:

	HDn	HDs	HDa	Sr	Q
Katzenhaut	6½ Stunden	6 Minuten	9 Minuten	62°	2:3.6g
Hundehaut	6½ ,,	10 ,,	8 ,,	59°	2:3.3g
Kaninchenhaut	8 ,,	12 ,,	14 ,,	58°	2:3.8g
Schlangenhaut	12 ,,	20 ,,	22 ,,	65°	2:3.2g
Krokodilhaut	16 ,,	25 ,,	28 ,,	67°	2:3.3g
Walfisch (Epidermisspalt)	—	2 Stunden	—	>100°	—
Rindsblösse	4 ,,	20 Minuten	17 ,,	58°	2:3.4g
,, chromar	25 ,,	3¾ Stunden	7 Stunden	>100°	2:2 g
,, quebrachogar	5 ,,	½ ,,	½ ,,	83°	2:2.5g

C) Blössenhydrolyse und ihre Beeinflussung durch Salze. Um den Einfluss der verschiedenen Anionen der Natriumsalze bei der Hydrolyse einer Rindsblösse festzustellen, wurden je 1g Rindsblösse mit 50 ccm Wasser unter Zugabe von 0.1, 0.5 und 1.0g der betreffenden Salze über freier Flamme und Rückflusskühlung solange behandelt, bis alle Cutisschicht hydrolysiert und nur mehr die dünne Narbenschicht übriggeblieben war.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, in welcher die Hydrolysen-Zeiten in ganzen, 1/4 bezw. 1/8 und 1/16 Stunden angegegen sind, wirken natürlich die alkalisch reagierenden Lösungen (Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2S, $Na_2B_4O_7$ und Na- antimonat) am stärksten auf die Hydrolysenbeschleunigung ein. Die grösste Verzögerung bei geringster Salzmenge bewirken Sulfat, Thiosulfat und Lactat, alle anderen Salze weisen bei dieser Konzentration eine mittelmässige Wirkung auf. Alle Salze weisen mit steigender Konzentration eine Hydrolysenbeschleunigung auf, gleichbleibend ist sie nur beim Formiat und beim Salicylat. Bringen wir den Durchschnittswert der Salze nach ihren abfallenden Hydrolysen-Zeiten in eine Reihe, so erhalten wir:

TABELLE I.

	0.1g	0.5g	1.0g
Natriumchlorid	$4\frac{1}{2}$	$3\frac{3}{4}$	$3\frac{3}{4}$
,, bromid	$3\frac{3}{4}$	$3\frac{3}{4}$	3
,, jodid	$3\frac{3}{4}$	$3\frac{1}{4}$	3
,, fluorid	4	$3\frac{3}{4}$	$2\frac{1}{2}$
,, nitrat	4	$3\frac{1}{4}$	$2\frac{3}{4}$
,, sulfat	$7\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{4}$	$2\frac{3}{4}$
,, sulfit	2	1	$\frac{3}{4}$
,, karbonat	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
,, bikarbonat	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
,, rhodanat	$2\frac{3}{4}$	1	1
,, thiosulfat	$9\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{3}{4}$
,, sulfid	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
,, borat	$1\frac{1}{2}$	1	1
,, phosphat	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{4}$	1
,, hydroxyd	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$1\frac{1}{16}$

TABELLE I (Fortsetzung)

	0.1g	0.5g	1.0g
Natriumoxalat	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$
,, lactat	8	5	2
,, citrat	$2\frac{3}{4}$	2	1
,, phthalat	$3\frac{1}{4}$	$3\frac{1}{4}$	2
,, antimonat	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$
,, succinat	3	2	$2\frac{1}{2}$
,, formiat	$3\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$
,, benzoat	$3\frac{1}{2}$	3	$2\frac{3}{4}$
,, tartrat	$3\frac{1}{4}$	2	$1\frac{3}{4}$
,, malonat	$3\frac{3}{4}$	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$
,, acetat	$4\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{2}$	2
,, butyrat	3	2	$1\frac{1}{2}$
,, salicylat	$3\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$
,, cynnamylat	5	3	$2\frac{1}{2}$
,, malat	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	$1\frac{1}{4}$

Thiosulfat > Lactat > Sulfat > Cinnamylat = Salicylat > Chlorid > Acetat > Fluorid = Nitrat > Bromid = Jodid > Phthalat = Oxalat = Formiat = Benzoat = Acetat > Malonat = Tartrat > Succinat = Butyrat > Rhodanat = Citrat > Phosphat = Malat > Sulfit > Borat > Sulfid = Bicarbonat > Karbonat = Antimonat > Hydroxyd.

Vergleichen wir die Stellung der einzelnen Salze innerhalb der Reihe mit jener in der lyotropen Reihe, so erkennt man auch hier das gruppenweise Auftreten von Salzen, so z. B. von Nitrat- Bromid- Jodid- Chlorid, die hier in ähnlicher Nachbarschaft wie in der lyotropen Reihe liegen. Dagegen liegt in der Hydrolysenreihe z. B. das Rhodanat ziemlich abseitig von den Halogensalzen, zu denen es der lyotropen Reihe gemäss zu rechnen wäre. Auch andere, ähnliche Unstimmigkeiten finden sich mehrfach beim Vergleich dieser beiden Reihen. Dies erklärt sich u. d. daraus, dass hier die alkalische Reaktion der Salze eine wesentliche Rolle spielt, während sie bei der lyotropen Reihe kaum zur Geltung kommt. Daraus erklärt sich aber, dass der lyotrope Einfluss der Salze auf eine andere Erscheinung zurückzuführen ist, als der die Hydrolyse beschleunigende Einfluss der Salze.

D) *Einfluss von Konservierungsmitteln auf die Haut.* Um einerseits den Einfluss von technisch möglichen Konservierungsmitteln auf den Zustand der Blösse, durch Bestimmung deren Schrumpfungstemperatur zu verschiedenen Zeiten, anderseits die konservierende Wirkung dieser Mittel festzustellen, wurden Blössenstücke, die durch ein NH_4Cl-Lösung gründlich entkalkt worden waren, 78 Tage lang in 1–5% ige Lösungen von Konservierungsmitteln eingelegt. Um gleichzeitig den Temperatureinfluss mit zur Wirkung zu bringen, wurde der Zeitraum von Mitte August bis Anfang November gewählt, so dass also ca 3 Wochen lang subtropische Zimmertemperatur, 6 Wochen lang eine gemässigte Temperatur und schliesslich etwa 2 Wochen lang Temperaturen nahe bei Null Grad auf die Blössenstücke einwirkten. Als Konservierungsmittel kamen folgende Stoffe in der dort genannten Konzentration zur Anwendung:

As_2O_3 (konz.), $HgCl_2$ (2%), NH_4Cl (5%), KCl (5%), NaCl (5%), NaF (5%), Na-perborat (5%), Salicylsäure (3%), Benzoesäure (3%), Phenol ($\frac{1}{2}$%), Kresolnatrium (2%), Chloroform (1%), Borsäure (3%), Äthylalkohol (10%). Der Einfluss dieser Stoffe auf die Blösse wurde durch die Bestimmung der Schrumpfungstemperatur und zwar nach 24 stündiger, fünftägiger und 78-tägiger Wirkungsdauer ermittelt und konnte folgendes festgestellt werden:

Arsenige Säure (H_3AsO_3) verursachte nach 24 Stunden eine Sr von 56°, nach 5 Tagen betrug sie 59° und am Ende der Versuchszeit $62\frac{1}{2}$°; die Blösse hatte an der Oberfläche weissliche Farbe angenommen, sie sah dem alaungaren Leder ähnlich und es zeigte die Narbenschichte einen lederähnlichen Charakter.

Mercurichlorid ergab nach 24 Stunden eine Sr von 61°, diese erreichte am Ende des fünften Tages 65° und am Ende des Versuches 67°. Dieser Wert stellte den maximalen der ganzen Versuchsreihe vor und kann dies nur auf eine leichte Gerbwirkung des Quecksilbersalzes zurückzuführen sein. Tatsächlich zeigte die Blössenoberfläche eine Spur gegerbten Charakter.

Ammoniumchlorid verursachte sowohl nach ein- als auch nach fünftägiger Einwirkung eine Sr von 48° und erreichte diese am Ende des Versuches $52\frac{1}{2}$°. Die Blösse zeigte keine Spur irgend einer äusserlichen Veränderung, trotzdem muss die erzielte Sr um etwa 5–6 Grade gegenüber der normalen Blösse als zu tiefliegend angesprochen werden, wofür allerdings keine Erklärung zu finden ist.

Kaliumchlorid scheint ohne jeden Einfluss auf die Blösse zu sein,

indem in allen Stadien ein gleicher Wert für die Sr, nämlich 52° ermittelt werden konnte. Die Blösse zeigte am Ende des Versuches keinerlei äusserlich erkennbare Veränderung.

Natriumchlorid verhielt sich ganz ähnlich, wie KCl, es verursachte ebenfalls in allen Stadien einen stets gleichmässigen Weit für die Sr, der hier im Durchschnitt um 1° höher war, als beim KCl. Die Blösse zeigte keine Veränderung, wies aber eine Spur eines fauligen Geruches auf.

Natriumfluorid ergab hach 24 Stunden 56°, nach 5 Tagen aber denselben Wert (58°), wie am Ende des Versuches. Die Blösse war vollständig unverändert geblieben.

Natriumperborat bewirkte nach 24 Stnnden eine Sr von 53°, die nach fünf Tagen auf 54½° und am Ende des Versuches auf 57° gestiegen war. Bereits am zweiten Tage machte sich deutlicher Ammoniakgeruch bemerkbar, der auf eine Oxydation von Spuren an Eiweiss zurückzuführen ist. Trotz dieses geringen Substanz-Abbaues und der damit eingetretenen kleinen Veränderung der Hautsubstanz bezw. der durch das Ammoniak eingetretenen alkalischen Reaktion hatte sich die Sr nur unwesentlich geändert. Diese Ammoniakbildung hielt bis zum Ende des Versuches an, die Blösse erschien aber im Übrigen äusserlich unverändert; der Endwert der Sr entsprach schliesslich ebenfalls einem normalen Mittelwert für die Sr einer Blösse. Dieser Versuch beweist also, dass mässige chemische Veränderungen in der Zusammensetzung der Blösse auf deren Sr keinen Einfluss auszuüben im Stande sind.

Salicylsäure brachte ihren sauren Charakter sowohl durch ein Quellen der Blösse als auch durch ein anfängliches Herabsetzen der Sr zur Geltung. Nach 24 Stunden betrug letztere 46° und hielt sie bis zum fünften Tage an. Am Ende des Versuches nahm sie etwas zu und erreichte 54°. Die Blösse zeigte ausser starker Quellung keine andere Veränderung.

Benzoesäure verhielt sich ganz ähnlich wie die Salicylsäure, indem sie nach 24 Stunden eine Sr von 46°, nach fünf Tagen eine solche von 47½° und am Ende des Versuches eine solche von 57° ergab. Auch hier blieb die Blösse im Allgemeinen unverändert, bis auf eine Quellung, welche aber geringer war, als dies bei der Salicylsäure sich zeigte.

Phenol bewirkte in allen Stadien eine gleichbleibende Sr von 57°, die Blösse zeigte auch keinerlei Veränderung.

Kresolnatrium ist in wässeriger Lösung ähnlich wie Seife hydro-

lytisch gespalten, trotzdem wirkt seine Lösung nicht quellend auf Blösse. Letztere weist nach 24 Stunden und nach 5 Tagen eine Sr von 51° auf, welche am Ende des Versuches 57° erreichte. Die Blösse war ziemlich stark verfallen und blassbraun gefärbt, hatte also eine mässige Veränderung erlitten.

Chloroform ergab in allen Stadien für die Blösse eine absolut gleichbleibende Sr von 58°, am Ende des Versuches war sie vollständig unverändert gebleiben.

Borsäure verhielt sich ähnlich, wie Chloroform, die Sr betrug in allen Stadien 60° und zeigte die Blösse ebenfalls keinerlei äusserlich sichtbare Veränderung.

Alkohol der als 10% ige Lösung nur als Vergleichsversuch herangezogen wurde, bewirkte auch in allen Stadien eine gleichbleibende Sr von rund 58°, die Blösse zeigte am Ende des Versuches keinerlei Veränderung.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass KCl, Phenol, Chloroform, Borsäure und Alkohol jene Konservierungsmittel verstellen, welche sowohl die äussere Beschaffenheit der Blösse unverändert lassen als auch deren Sr in allen Zeitstadien einen gleichen Wert ergeben. Die günstigste Wirkung scheinen Borsäure, Fluorkalium und Chloroform zu äussern, so dass diese Mittel für sich oder auch gemischt angewandt, technisch am meisten bemerkenswert sind. Sie änderten auch nicht die normale Sr einer gesunden Rinderblösse (58°), dagegen verursachten von den untersuchten Mitteln die Salicylsäure und die Benzoesäure zu Beginn des Versuches die niederste Sr (46°), während Mercurichlorid am Ende des Versuches durch schwache Gerbwirkung die maximalste Sr (67°) verursachte; eine mässige Gerbwirkung schien noch arsenige Säure aufzuweisen, was sich sowohl an der Blösse als auch durch die mässig erhöhte Sr ($62\frac{1}{2}$°) zu erkennen gab.

E) Aus der medizinischen Praxis ist es bekannt, dass Natriumchlorid die desinfizierende Wirkung einer Phenollösung dadurch erhöht, dass ersteres das Phenol aus der wässerigen in die Eiweissphase treibt. Dieser Vorgang tritt sowohl bei lebendem Bakterieneiweiss als auch beim totem (koagulierten) Eiweiss in gleicher Weise auf. Es war nun von Interesse, ausser NaCl noch andere Neutralsalze in verschiedenen Mengen einer alkohol-wässerigen Phenollösung beizumischen, sie auf Blösse 72 Stunden lang zur Einwirkung zu bringen und die hierdurch erzielten Veränderungen durch Ermittlung der Sr zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden 100g Phenol in 250 ccm Äthylalkohol gelöst

und 750 ccm Wasser zugefügt. Je 25 ccm dieser Lösung wurden mit 1, 2 und 4g folgender Salze versetzt:

KCl, NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, KJ, KF, KBr, K-acetat, K-citrat, K-tartrat, K-formiat und KCNS.

Nun wurden Blössenstückchen 72 Stunden lang eingelegt und nach Beendigung des Versuches deren Sr bestimmt, wodurch folgende Ergebnisse erzielt wurden:

Kaliumchlorid-Zusätze von 1, 2 und 4g bewirkten Sr von 25°, 24° und 23°; ähnlich geringe Verminderungen verursachten *Kaliumacetat* mit 38°, 38° und 37° und *Kaliumtartrat* mit 29°, 28° und 28° und *Kaliumcitrat* mit 29°, 27° und 26°, *Natriumchlorid* ergab bei jeder versuchten Menge eine Sr von 25°. *Natriumnitrat* verminderte die Sr auf 35°, 30° und 27°, ähnlich wirkte auch *Natriumsulfat* mit Sr von 35°, 27° und 27°.

Eine starke Verminderung der Sr mit zunehmenden Salzmengen verursachte *Kaliumjodid*, welches Werte von 39°, 32° und 28° ergab.

Eine eigentümliche Wirkung wiesen wieder *Kaliumfluorid*, *Kaliumbromid* und *Rhodankalium* auf, welche zum Teil bereits Zimmertemperatur (20–22°) als Sr ergaben. Während Rhodankalium 40, 38° und Zimmertemperatur ergab, verursachte Kaliumbromid 32°, 28° und Zimmertemperatur, Kaliumfluorid vermochte jedoch bereits bei einem Zusatze von 1g bei Zimmertemperatur die Blösse zu schrumpfen und hielt dies natürlich auch bei Zusätzen von 2g und 4g an.

Diese Untersuchung ergab somit die eigentümliche Tatsache, dass alle Salzzusätze in Gegenwart von Phenol die Sr der Blösse von ihrem Normalwert (58°) ganz bedeutend herabdrückten; während Phenol ohne Salzzusatz eine Sr von 57° bewirkt, also die Blösse in dieser Beziehung kaum beeinflusst, vermögen die Neutralsalze eine solche starke Verminderung der Sr hervorzurufen. Die stärkste Verminderung verursachen Fluorid, Bromid, Rhodanat und Chlorid, eine mittelmässig starke Nitrat, Sulfat, Jodid, Citrat und Tartrat, die geringste Acetat. Eine Ähnlichkeit mit der lyotropen Reihe kann hier nur insofern angesprochen werden, als alle Halogensalze mit Ausnahme des Jodids starke Beeinflussung, Acetat eine schwache Beeinflussung zur Folge haben, Nitrat und Sulfat hier aber entgegen der lyotropen Reihe nahe beisammenliegende, mittlere Werte aufweissen. Daraus dürfte wohl zu schliessen sein, dass die Neutralsalze die Phenolwirkung zwar stark zu beeinflussen vermögen, dass hierbei aber die lyotropen Einflüsse ebenso-

wenig zur Geltung kommen, als dies bereits in allen anderen vorausgehenden Fällen bei Blösse festgestellt werden konnte.

F) Pickel-Einflüsse auf die Haut. Werden Mischungen aus Neutralsalz und Säure auf Blösse zur Wirkung gebracht, so tritt eine eigentümliche Veränderung der letzteren ein, die zwar ähnlich ist der alleinigen Salzwirkung (Pöckelung), gerbereichemisch aber doch wesentlich von der letztgenannten abweicht. Das Pickeln ruft eine viel stärkere Entquellung (Dehydratisierung) hervor, als eine konzentrierte Salzlösung; hierdurch werden die Blössenfibrillen derart voneinander isoliert, dass sie nach dem Trocknen und Dehnen wie weissgares Leder aussehen. Die Säure des Pickels scheint die Elementarkomplexe der Mizellen derart zu durchdringen, dass eine auflockende Wirkung der letzteren eintritt und dass dann die entwässernden Salzionen das Kollagen stärker als ohne Säure entwässern können. Das Pickeln spielt besonders als einleitender Prozess der Chromgerbung eine wesentliche Rolle, indem es dort die Gerbgeschwindigkeit der Chromsalzlösung erhöht, die Gerbintensität verkleinert und die Proteine der teilweise hydrolysierten Blössensubstanz unlöslich ausfällt.

Für die Pickelwirkung sind Art und Menge der Säure und des Salzes massgebend; in der Praxis ist es auch üblich, zugleich mit der Pickelflüssigkeit leichte Gerbmittel, wie Formaldehyd oder Aluminiumsulfat anzuwenden. Für die vorliegende Untersuchung war es daher von Interesse, nicht nur die beiden Salze NaCl und Na_2SO_4 bei jedem Versuch abwechselnd heranzuziehen, sondern auch die technisch üblichen Säuren, d. s. Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure zu benutzen.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass Blössenstücke 24 Stunden lang in Pickelflüssigkeiten eingelegt wurden, welche folgende Zusammensetzung aufwiesen:

a) 100 ccm H_2O + 10g NaCl + 1 ccm HCl
b) 100 ccm H_2O + 10g Na_2SO_4 + 1 ccm HCl
c) 100 ccm H_2O + 10g NaCl + 1 ccm H_2SO_4
d) 100 ccm H_2O + 10g Na_2SO_4 + 1 ccm H_2SO_4
e) 100 ccm H_2O + 10g NaCl + 1 ccm HCOOH
f) 100 ccm H_2O + 10g Na_2SO_4 + 1 ccm HCOOH
g) 100 ccm H_2O + 10g NaCl + 1 ccm CH_3COOH
h) 100 ccm H_2O + 10g Na_2SO_4 + 1 ccm CH_3COOH
i) 100 ccm H_2O + 10g NaCl + 1 ccm $CH_3CH.OH.COOH$
k) 100 ccm H_2O + 10g Na_2SO_4 + 1 ccm $CH_3CH.OH.COOH$

l) 100 ccm H_2O + 10g NaCl + 2g $Al_2(SO_4)_3$
m) 100 ccm H_2O + 10g Na_2SO_4 + 2g $Al_2(SO_4)_3$
n) 100 ccm H_2O + 10g NaCl + 1g HCHO
o) 100 ccm H_2O + 10g Na_2SO_4 + 1g HCHO
p) 100 ccm H_2O + 10g NaCl + 1g HCHO + 1g $Al_2(SO_4)_3$
q) 100 ccm H_2O + 10g Na_2SO_4 + 1g HCHO + 1g $Al_2(SO_4)_3$.

Nach beendeter Einwirkung dieser Pickelflüssigkeiten auf die Blössenstücke wurde bei letzteren die Sr ermittelt und konnte folgendes ersehen werden (Vergl. Tabelle):

Der Na_2SO_4-Zusatz hat in allen Fällen mit Ausnahme des Vers. m) eine Erhöhung der Sr gegenüber derjenigen unter Mitverwendung von NaCl bewirkt. Die geringsten Sr wurden erhalten bei den normalen Säurepickeln und dem reinen Alaunpickel; diese Temperaturen stiegen aber dort stark an, wo Formaldehyd mitverwandt wurde, was auf dessen echte Gerbwirkung gegenüber der Blösse zurückzuführen ist. Die verschiedenen untersuchten Säuren zeigten kaum eine unterschiedliche Wirkung mit Ausnahme der Milchsäure, welche die höchste Sr unter den Säurepickeln hervorrief. Insofern sich die Zustandsänderung der Blösse durch das Pickeln mit Hilfe der Sr-Bestimmung ausdrücken lässt, kann wohl geschlossen werden, dass $Al_2(SO_4)_3$-Zusätze wenig Wirkung ausüben, dagegen ein Formaldehyd-Zusatz eine stark fixierende Wirkung der durch die Pickelsäuren und Pickelsalze hervorgerufenen Fibrillenisolierung zur Folge hat.

Ein $Al_2(SO_4)_3$-Zusatz zum formaldehyd-hältigen Pickel verringert

TABELLE

	NaCl	Na_2SO_4
HCl	40°	42°
H_2SO_4	41°	43°
HCOOH	39°	42°
CH_3COOH	42°	46°
$CH_3CH.OH.COOH$	41°	43°
$Al_2(SO_4)_3$	41°	40°
$Al_2(SO_4)_3$+HCHO	44°	50°
HCHO	66°	80°

hingegen nur die Gerbintensität des Formaldehyds, was auf den sauren Charakter der $Al_2(SO_4)_3$-Lösung zurückzuführen ist. Würde man daher dem reinen Säurepickel Formaldehyd zufügen, so träte hierdurch eine nur mässige Gerbwirkung des letzteren auf, die etwa derjenigen der Mischung aus $Al_2(SO_4)_3$ und Formaldehyd entsprechen würde.

Zusammenfassend kann an Hand dieser Versuche unter Hinweis auf deren speziellen Ergebnisse erkannt werden, dass die Schrumpfungstemperatur in allen Fällen ein sehr geeignetes Mittel für den Verfolg physikalisch-chemischer Veränderungen der Haut vorstellt; wenn auch keine engen Beziehungen zwischen der Schrumpfung, der Hydrolyse und der Lyotropie bestehen, so konnten doch vielfach auffallende Ähnlichkeiten in der Wirkungsweise verwandter Stoffe ermittelt und insbesondere charakteristische Eigenschaften für einzelne Salze festgestellt werden.