HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Beitrag zur Chemie der Haut Ⅰ. : Die Hydrolyse in sauren und alkalischen Medien
Author(s)	Grasser, G.; TAGUCHI, Sh.; Tau, Sun
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 24(1), 1-8
Issue Date	1928-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12636
Type	departmental bulletin paper
File Information	24(1)_p1-8.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Arbeiten aus dem Institute für Gerberei-Wissenschaft

II. Mitteilung[1])

Beitrag zur Chemie der Haut

I. Die Hydrolyse in sauren und alkalischen Medien

Von

Prof. Dr. **G. GRASSER**, Dr. **SH. TAGUCHI** und
Dr. **SUN TAU**

Die tierische Haut, die aus Epidermis, Cutis und Subcutis besteht, wird für die Zwecke des Gerbens chemisch derart behandelt, dass einerseits Epidermis und Haare, andererseits die Subcutis leicht entfernbar ist; es bleibt somit nur die Cutis (Lederhaut) zurück, die das Rohmaterial für die Gerbung vorstellt; man nennt sie technisch gereinigt „Blösse".

Die Cutis besteht anatomisch aus der Papillar- und Retikularschicht; beide setzen sich wieder aus Bindegewebsfasern und elastischen Fasern neben anderen organsierten Bestandteilen zusammen. Chemisch bestehen die Bindegewegsfasern aus Kollagen (der leimgebenden Substanz), die elastischen Fasern bestehen aus Elastin, beide Fasern werden noch von dem Corriin, der Interfibrillarsubstanz begleitet; Kollagen und Coriin sind optisch-färberisch nicht voneinander unterscheidbar, letzteres scheint aus ersterem dauernd zu entstehen.

Wird Kollagen mit kochendem Wasser behandelt, so schliesst es sich rasch zu Glutin auf; letzteres der Hydrolyse unterworfen, ergibt Aminosäuren.

Vorliegende Untersuchung soll nun feststellen, welche Zeiten für die Hydrolyse der Cutis durch verschiedene Säuren bezw. Alkalien erforderlich sind; im letzteren Falle wurde noch der Einfluss inerter Stoffe auf die alkalische Hydrolyse untersucht. Zu diesem Zwecke wurden 1–10 Gramm Blösse bei der sauren, 3 Gramm Blösse bei der alkalischen Hydrolyse mit den Säure- bezw. Alkali-Lösungen solange

---

1) 1. Mitteilung: Collegium 1928, 698.

[Jour. Facul. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIV, Pt. 1, Nov., 1928.]

behandelt, bis Auflösung der Blösse, bezw. Hydrolyse der Hautsubstanzen eingetreten war. Bei der rascher vor sich gehenden sauren Hydrolyse wurde diese solange fortgesetzt, bis das Tannin-Reagenz nach Grasser in der Hydrolysen-Flüssigkeit keinerlei Fällung mehr ergab. Die alkalische Hydrolyse wurde hingegen solange fortgesetzt, bis nur mehr die keratinhältige Narbenschicht zurückblieb. Die Gegenwirkung der inerten Stoffe auf die alkalische Hydrolyse wurde schliesslich dadurch ermittelt, dass je ein, fünf und zehn Gramm der Substanz zu Beginn der Hydrolyse zugesetzt worden waren und die hierdurch erzielte Verzögerung festgestellt wurde.

a. Die saure Hydrolyse.

Die saure Hydrolyse nahm folgenden Verlauf:

1) Salzsäure:

n-HCl hatte 10 g Blösse in einer Stunde vollständig hydrolysiert.
n/10-HCl „ 10 g „ „ sieben Stunden „ „
n/100-HCl „ 10 g „ „ 26 „ nicht „
n/100-HCl „ 2 g „ „ 44 „ „ ganz „
n/100-HCl „ 1 g „ „ 44 „ vollständig „

2) Salpetersäure:

n-HNO_3 hatte 10 g Blösse in 80 Minuten vollständig hydrolysiert.
n/10-HNO_3 „ 10 g „ „ 17 Stunden „ „
n/100-HNO_3 „ 1 g „ „ 27 „ nicht „
n/20-HNO_3 „ 1 g „ „ 15 „ hydrolysiert.

3) Schwefelsäure:

n-H_2SO_4 hatte 10 g Blösse in 220 Minuten vollständig hydrolysiert.
n/10-H_2SO_4 „ 10 g „ „ 34 Stunden nicht „
n/10-H_2SO_4 „ 2 g „ „ 15 „ „
n/100-H_2SO_4 „ 1 g „ „ 24 „ nicht „
n/20-H_2SO_4 „ 1 g „ „ 30 „ „ „
7n/100-H_2SO_4 „ 1 g „ „ 25 „ „

4) Metaphosphorsäure:

n-H_3PO_4 hatte 5 g Blösse in 14 Stunden vollständig hydrolysiert.
n-H_3PO_4 „ 7 g „ „ 20 „ „ „
n/10-H_3PO_4 „ 1 g „ „ 30 „ nicht „

5) Borsäure:

n/2-H_3BO_3 hatte 1 g Blösse in 36 Stunden nicht hydrolysiert.

6) Ameisensäure:

n-HCOOH hatte 10 g Blösse in 36 Stunden nicht hydrolysiert.
n-HCOOH „ 5 g „ „ 40 „ „ „
n-HCOOH „ 1 g „ „ 46 „ „ „
2n-HCOOH „ 1 g „ „ 33 „ „ „

7) Oxalsaure:

n-$C_2H_2O_4$ hatte 10 g Blösse in 8 Stunden vollständig hydrolysiert.
n/10-$C_2H_2O_4$ „ 2 g „ „ 36 „ nicht „

8) Milchsäure:

n-C_2H_5O.COOH hatte 2 g Blösse in 33 Stunden vollständig hydrolysiert.
n-C_2H_5O.COOH „ 5 g „ „ 41 „ nicht „

9) Buttersäure:

n-C_3H_7.COOH hatte 5 g Blösse in 40 Stunden nicht hydrolysiert.
n-C_3H_7.COOH „ 1 g „ „ 45 „ „ „

10) Essigsäure:

n-CH_3COOH hatte 10 g Blösse in 48 Stunden nicht hydrolysiert.
n-CH_3COOH „ 5 g „ „ 25 „ „ „
n-CH_3COOH „ 1 g „ „ 42 „ „ „
2n-CH_3COOH „ 1 g „ „ 42 „ „ „

11) Monochloressigsäure:

n-CH_2ClCOOH hatte 1 g Blösse in 3½ Stunden vollständig hydrolysiert.
n-CH_2ClCOOH „ 10 g „ „ 28 „ „ „

12) Trichloressigsäure:

n-CCl_3COOH hatte 1 g Blösse in 5½ Stunden vollständig hydrolysiert.
n-CCl_3COOH „ 2 g „ „ 22 „ nicht „

13) Weinsäure:

n-$C_4H_6O_6$ hatte 2 g Blösse in 22 Stunden vollständig hydrolysiert.

14) Citronnensäure:

n-$C_6H_8O_7$ hatte 2 g Blösse in 32 Stunden vollständig hydrolysiert.
n-$C_6H_8O_7$ „ 5 g „ „ 38 „ nicht „

Zusammenfassend kann also folgendes über die Hydrolyse mit sauren Mitteln gesagt werden:

Der Verlauf der Blössen-Hydrolyse ist nicht ein physikalischer Prozess (z.B. Katalyse), bei dem die Gegenwart kleiner Säure-Mengen bereits grosse Blössen-Mengen aufschliessen; in allen Fällen erforderten grössere Blössen-Mengen auch grössere Säuren-Mengen. Es konnte z.B. mit 100 ccm n/100-HCl weder 10 g noch 2 g Blösse, sondern nur 1 g hydrolysiert werden. Die stärkste hydrolysierende Wirkung wiesen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure auf, viel schwächer wirken dagegen Weinsäure, Citronensäure und Milchsäure, sehr schwach wirkt Ameisensäure, die erst als 2n-Säure eine Hydrolyse bewirkt. Borsäure, Buttersäure und Essigsäure vermochten in den vorliegenden Versuchen überhaupt keine Hydrolyse zu erwirken; chloriert man dagegen die Essigsäure, so nimmt die Hydrolysen-Geschwindigkeit ziemlich stark zu. Eine höhere Chlorierung ermag aber nicht stärker hydrolysierend zu wirken, im Gegenteil war die Monochloressigsäure im Stande selbst 10 g Blösse schon in 28 Stunden vollständig zu hydrolsieren, während Trichloressigsäure 2 g Blösse in 22 Stunden nicht aufzuschliessen vermochte.

Bringt man also die hier untersuchten Säuren nach ihrer abnehmenden hydrolysierenden Wirkung in eine Reihe, so ergibt sich nachstehende Folge:

Salzsäure — Salpetersäure — Schwefelsäure — Oxalsäure — Phosphorsäure — Weinsäure — Citronensäure — Milchsäure — Ameisensäure — Borsäure — Buttersäure — Essigsäure.

Setzt man für diese Säuren die Prozentzahlen der Ionisation (bei 0,001 Mol im Liter), so erhält man folgende Zahlen-Reihe:

100—100—97—87—89—65—60—31—36—0,08—11,4—12,8.

Auch diese Reihe zeigt somit ein ziemlich übereinstimmendes Abfallen der Werte, wie es erstere Reihe ergab.

Bringen wir schliesslich die Mol H im Liter für diese Säuren in eine Reihe, so ersehen wir auch hier ein deutliches Sinken der Werte:

0,001—0,001—0,002—0,0009—0,0009—0,0007—0,0006—0,0003—0,0003—0,0000008—0,0001—0,0001.

Ionisation und Wasserstoff-Konzentration scheinen also für die Hydrolysen-Wirkung der verschiedenen Säuren auf Hautsubstanz allein massgebend zu sein. Bemerkenswert ist noch der Umstand, dass die Buttersäure und Essigsäure hydrolytisch ein ähnliches Verhalten wie die schwächste anorganische Säure, die Borsäure aufweist.

Diese hier gefundenen Resultate stimmen auch mit der praktischen Erfahrung der Gerberei überein, indem man bei der Verwendung von Säuren die starken Mineralsäuren auch nur dort verwendet, so sie aus technischen Gründen unersetzbar sind, dagegen überall sonst die schwachen Säuren, besonders Borsäure, Essigsäure, Buttersäure, Ameisensäure und Milchsäure benutzt.

b. Die alkalische Hydrolyse.

Als alkalisch reagierende Flüssigkeiten wurden n/10 und n/100-Lösungen folgender Stoffe angewandt: Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Ammoniumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Bariumhydroxyd, Strontiumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd, Ammoniumsulfid, Natriumsulfid, Calciumhydrosulfid, Natriumtetraborat, Natriumsilikat.

Für die n/10 und n/100-Lösungen konnten folgende Reihen mit ansteigender Hydrolysen-Dauer festgestellt werden (Vergl. Tabelle I):

Diese beiden Reihen zeigen also, dass die Stärke der Lösungen im allgemeinen von grossem Einfluss auf die Hydrolyse der Blösse ist, indem einerseits dieselben chemischen Stoffe je nach ihrer vorliegenden Konzentration in diesen Reihen verschieden zu liegen kommen, andererseits aber selbst bei dem rasch hydrolysierenden Kaliumhydroxyd eine achtfache Zeit erforderlich ist, falls die Konzentration der Lösung von n/10 auf n/100 fällt.

Die Gegenwirkung der inerten Stoffe wurde nur bei einigen Alkalien erprobt; zur Anwendung kamen Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Ammoniumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Bariumhydroxyd als n/10 und n/100-Lösungen. Von den inerten Stoffen konnten nur solche gewählt werden: die ohne chemischen Einfluss auf die Alkalien sind; es fanden Verwendung:

Natriumsulfat, Natriumacetat, Natriumchlorid, Natriumnitrat, neutrale Glukose und neutraler Cellulose-Extrakt (anneutralisierter Fichtenholzextrakt „Hansa"). Die Zeiten, welche die Hydrolysen durch diese Zusätze brauchten, zeigen folgende zwei Tabellen (Vergl. Tabelle II u. III).

Vergleicht man die verschiedene Dauer der Hydrolyse, wie sie durch die inerten Stoffe beeinflusst wurde, so erkennt man in allen Fällen eine deutliche Verlängerung der Zeit; eine Ausnahme machte nur das Natriumacetat bei Natriumcarbonat, Calciumhydroxyd, Ammo-

niumsulfid und Natriumsulfid in deren n/100-Lösungen, indem grössere Acetatmengen durch Abspaltung von Essigsäure beim Kochen der Lösungen die Alkalinität vernichten und die Hydrolyse in eine saure überführen.

Selbst bei dem stark hydrolysierend wirkenden Natriumhydroxyd in dessen n/10-Lösung vermögen alle inerten Stoffe die Hydrolysen-Geschwindigkeit deutlich herabzusetzen. Den grössten Einfluss übt in allen Fällen die Glukose aus, ihr am nächsten steht der Celluloseextrakt. Hiermit erklärt sich die schützende Wirkung zuckerartiger Stoffe auf die Hydrolyse der Blösse, welche in letzter Zeit auch praktische Anwendung in der Mitverwendung von Celluloseextrakt beim Äschern gefunden hat.

Die neutralen Alkaliensalze zeigen alle einen Hydrolysenschutz und kommt derselbe natürlich besonders bei der n/100-Lösung stärker zum Ausdruck.

Eine spätere Untersuchung soll sich noch mit der hydrolysenschützenden Wirkung anderer Zuckerarten und verschiedener Alkohole befassen und den Einfluss der inerten Stoffe auch bei der sauren Hydrolyse feststellen.

TABELLE I.

Zeite	n/10-Lösung von:
30 Minuten	KOH, NaOH, Na_2CO_3, $Sr(OH)_2$
eine Stunde	K_2CO_3
eine Stunde, 5 Min.	Na_4SiO_4
eine ,, 15 ,,	Na_2S
eine ,, 35 ,,	$Na_2B_4O_7$
zwei Stunden, 5 ,,	$Ba(OH)_2$
zwei ,, 40 ,,	$(NH_4)_2S$
vier ,,	$Ca(HS)_2$
vier ,, 15 ,,	$Mg(OH)_2$
sieben ,, 35 ,,	$Ca(OH)_2$
acht ,,	NH_4OH

Zeit	n/100-Lösung von:
vier Stunden	KOH
sechs ,,	$Na_2B_4O_7$
sechs ,, 30 Min.	NH_4OH
sieben ,,	Na_4SiO_4
sieben ,, 30 ,,	NaOH, K_2CO_3, $Sr(OH)_2$
acht ,,	Na_2CO_3
vierzehn ,,	$Mg(OH)_2$, $Ba(OH)_2$
neunzehn ,,	Na_2S
neunzehn ,, 20 Min.	$(NH_4)_2S$
26 ,, 30 ,,	$Ca(OH)_2$
33 ,,	$Ca(HS)_2$

TABELLE II.

n/10-Lösungen der Alkalien.

		NaOH	Na_2CO_3	$Ca(OH)_2$	$(NH_4)_2S$	Na_2S	$Na_2B_4O_7$
Neutraler Cellulose-Extrakt	1 g:	40′	2h	2h	6h15′	3h35′	3h40′
	5 g:	2h	8h30′	20h	6h15′	10h	12h30′
	10 g:	23h	9h30′	25h30′	6h	12h	14h30′
Neutrale Glukose	1 g:	27h	11h30′	16h30′	8h30′	25h	22h10′
Na_2SO_4	1 g:	30′	1h30′	35′	2h	2h	2h30′
	5 g:	30′	2h	50′	3h30′	2h	2h30′
	10 g:	30′	3h	55′	3h45′	2h20′	4h30′
$NaC_2H_3O_2$	1 g:	30′	1h25′	45′	3h20′	1h30′	2h30′
	5 g:	55′	2h15′	1h	3h30′	1h50′	2h30′
	10 g:	1h	3h	2h	3h40′	2h10′	2h40′
NaCl	1 g:	30′	1h30′	1h	3h30′	1h20′	3h
	5 g:	45′	2h50′	1h30′	5h45′	1h45′	4h15′
	10 g:	1h	3h30′	3h	7h	4h	4h20′
$NaNO_3$	1 g:	32′	3h	1h30′	2h45′	1h50′	2h
	5 g:	40′	3h	2h30′	3h30′	2h35′	2h10′
	10 g:	1h	5h	3h45′	4h45′	3h50′	3h

TABELLE III.

n/100-Lösungen der Alkalien.

		NaOH	Na_2CO_3	$Ca(OH)_2$	$(NH_4)_2S$	Na_2S	$Na_2B_4O_7$
Neutraler Cellulose-Extrakt	1 g:	8h	9h	12h	6h	9h	7h20′
	5 g:	15h	20h	23h	18h20′	19h	9h15′
	10 g:	18h	23h	23h	19h30′	20h	15h
Neutrale Glukose	1 g:	16h	13h30	27h	9h10′	13h	10h
Na_2SO_4	1 g:	3h20′	3h30′	4h	5h	3h40′	3h50′
	5 g:	3h40′	4h30′	4h30′	5h30′	4h10′	4h
	10 g:	3h50′	5h	>40h*	6h	4h40′	5h
$NaC_2H_3O_2$	1 g:	2h45′	23h	8h	4h	3h50′	3h
	5 g:	3h	17h	3h	3h40′	3h40′	3h30′
	10 g:	3h30′	4h	4h	3h10′	3h	3h30′
NaCl	1 g:	3h30′	3h45′	4h	5h	4h20′	4h
	5 g:	3h30′	4h50′	4h	7h	4h40′	5h
	10 g:	4h	7h30′	5h	8h	5h	6h
$NaNO_3$	1 g:	3h	3h20′	3h10′	4h40′	3h40′	3h
	5 g:	3h10′	4h	4h30′	5h20′	4h	3h
	10 g:	4h30′	6h10′	5h	6h36′	5h	5h

* $CaSO_4$!