



Title	Beitrag zur Chemie der Haut II. : Einfluss der Äscher= und Beiz=Methoden auf die chemische Zusammensetzung der Blössen
Author(s)	Grasser, G.; NAKANISHI, H.
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 24(1), 9-15
Issue Date	1928-11-15
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/12637">https://hdl.handle.net/2115/12637</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	24(1)_p9-15.pdf



# Beitrag zur Chemie der Haut

## II. Einfluss der Äscher- und Beiz-Methoden auf die chemische Zusammensetzung der Blößen

Von

Prof. Dr. G. GRASSER und Dr. H. NAKANISHI.

---

Die tierische Haut muss vor dem Gerben mit Alkalien behandelt („geäschert“) werden, um die Epidermis mit den Haaren und die Subcutis leichter mechanisch entfernen zu können; die so erhaltene Cutis, technisch Blösse genannt, muss weiters für gewisse Zwecke entkalkt und von den im Äscher abgebauten Coriin-Abkömmlingen befreit werden und nennt man letzteren Vorgang das „Beizen“. Das Entkalken geschieht mit Säuren oder mit Ammoniumchlorid, das Beizen wird mit Hilfe von Fermenten pflanzlicher oder tierischer Herkunft durchgeführt; insbesondere verwendet man hierfür einen Kleien-Absud (Kleien-Beize) oder das Pankreatin vermengt mit Ammoniumsalzen (Oropon).

In der vorliegenden Arbeit wurde nun frische, einige Tage alte, zu faulen beginnende und stark verfaulte tierische Haut einerseits, mit verschiedenen Mitteln geäscherte, gebeizte und entkalkte Blösse andererseits auf ihren Gehalt an jenen Hautsubstanzen (Globulin und Albumin) untersucht, die durch eine Natriumchlorid-Lösung aus ihr extrahierbar sind. Zu diesem Zwecke wurden die vorbehandelten Hautteile im Schüttelglas mit einer 10%igen NaCl-Lösung behandelt und die Filtrate mit verschiedenen Eiweiss-Reagenzien geprüft; insofern von diesen Reaktionen eine grössere oder kleinere Anzahl positiv ausfiel, konnte auf die Abwesenheit gewisser Eiweisstoffe geschlossen werden, welche also durch diese Vorbehandlung aus der Blösse (Äschern, Beizen) entfernt wurden. Folgende Eiweiss-Reaktionen kamen zur Verwendung:

1. Xanthoprotein-Reaktion (mit konz.  $\text{HNO}_3$  und NaOH-Lösung).
2. Millonsche Reaktion (mit einer Lösung von Hg in  $\text{HNO}_3$ ).

3. Biuret-Reaktion (mit  $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$ ).
4. Molisch-Reaktion (mit alkoholischer  $\alpha$ -Naphthol-Lösung).
5. Schwefel-Reaktion (mit Bleiacetat-Lösung).
6. Fehlingsche Reaktion (mit Fehlingscher Lösung).
7. Phenol-Reaktion (mit Phenol-Lösung).
8. Quecksilberchlorid-Reaktion (mit  $\text{HgCl}_2$ -Lösung).
9. Tannin-Reaktion (mit Grasser's Tannin-Reagenz).
10. Ferrocyanium-Reaktion (mit Ferrocyanium-Lösung).
11. Pikrinsäure-Reaktion (mit Pikrinsäure-Lösung).
12. Jod-Reaktion (mit KJ-J-Lösung).
13. Quecksilberjodid-Reaktion (mit  $\text{KJ-HgJ}_2$ -Lösung).
14. Essigsäure-Reaktion (mit verdünnter Essigsäure-Lösung).

Als Vorversuch wurde eine Gelatine-Lösung) mit genannten Reagenzien geprüft und fiel die Reaktion überall positiv aus mit Ausnahme der Xanthoprotein-, Schwefel-, Ferrocyanium-, Fehling- und Quecksilberjodid-Reaktion.

Die Ergebnisse der anderen Untersuchungen sind in Tabelle 1-7 niedergelegt. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Fäulnis die Globuline und Albumine zuerst angreift, da die Biuret-Reaktion, die Pikrinsäure- und die Essigsäure-Fällung ausbleiben, dagegen Schwefel abgespalten wurde und daher die Bleiacetat-Reaktion positiv ausfiel.

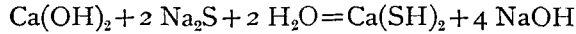
Aus Tabelle 2 ist vor allem ersichtlich, dass durch das Äschern mit  $\text{Ca(OH)}_2$  folgende Reaktionen ausbleiben: Die Molisch-Reaktion und die Phenol-Fällung; durch die verschiedenen Beizmethoden wird keine unterschiedliche Wirkung erzielt, alle bringen die Xanthoprotein-, Biuret-, Pikrinsäure- und Jod-Reaktion zu verschwinden, nur die Kleienbeize belässt noch die Essigsäure-Fällung aufrecht.

Tabelle 3 zeigt, dass ein kleiner Zusatz von Ammoniumchlorid zur  $\text{Ca(OH)}_2$ -Äscherung eine stärkere Extraktion der Globuline und Albumine bewirkt; durch diese Behandlung bleiben die Xanthoprotein-, Biuret-, Jod- und die Essigsäure-Fällung aus.

Die verschiedenen Beizmethoden haben dagegen hier keinerlei Unterschiede in der Zusammensetzung des  $\text{NaCl}$ -Extraktes hervorgerufen.

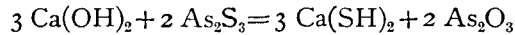
Tabelle 4 beweist, dass eine Nacheinanderfolge einer  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{NaOH}$ -Lösung zwecks Bildung des  $\text{Ca(OH)}_2$  in der Haut eine viel stärkere chemische Wirkung auf die Globuline und Albumine ausübt, als wenn gleich  $\text{Ca(OH)}_2$  zur Einwirkung gekommen wäre; natürlich konnten auch hier die verschiedenen Beizmethoden keine unterschiedliche Wirkung hervorrufen. Dagegen vermag diese Methode auf das Kollagen und Elastin nicht stärker einzuwirken.

Tabelle 5 zeigt, dass die Einwirkung von  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  neben  $\text{NaOH}$  zufolge der Reaktion:



auf die Haut eine stärkere ist, als jene des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; merkwürdigerweise treten hier aber positive Reaktionen auf bei der Molisch-Reaktion und der Phenol-Fällung und dürfte dies darauf zurückzuführen sein, dass das  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  auf das Kollagen und Elastin derart abbauend einwirkt, dass Stoffe entstehen, die in  $\text{NaCl}$ -Lösung löslich sind.

Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, dass  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  allein, das hier gemäss der Reaktion.



entstanden ist, eine stärkere Wirkung auf Kollagen und Elastin auszuüben im Stande ist. Es unterbleibt hier zwar die Molisch-Reaktion, dagegen trat aber die Quecksilberjodid-Reaktion positiv auf. Der positive Ausfall der Phenol-Reaktion beweist dagegen, dass obige Äscherung auf jenen Stoff milder einwirkt, der durch Phenol zur Fällung gebracht wird und der in der frischen Haut ebenfalls noch vorhanden ist.

Aus Tabelle 7 ersieht man, dass reine  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung noch etwas stärker auf die Globuline und Albumine einzuwirken im Stande ist, als es bei  $\text{Ca}(\text{SH})_2 + \text{NaOH}$  derfall war, indem hier die Molisch-Reaktion ausbleibt. Dagegen scheint Natriumsulfid auf das Kollagen und Elastin nicht einzuwirken, da hier keine Zunahme an positiven Reaktionen festzustellen ist.

Zusammenfassend kann also folgendes festgestellt werden:

Die verschiedenen Beizmethoden haben keinerlei Einfluss auf die Globuline und Albumine. Durch Hydrolyse der Haut (Überführung des Kollagens in Glutin) wird ein Gemenge aus Eiweissstoffen gebildet, das alle Reaktionen der frischen Haut aufweist und nur die Xanthoprotein-Reaktion nicht gibt; Schwefel konnte dagegen hier keiner nachgewiesen werden und kann dieser also nur durch die Fäulnis aus den Hauteiweiss-Substanzen abgespalten werden. Auf die Globuline und Albumine wirkt der reine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Äscher am schwächsten ein, dagegen vermag ein Zusatz von Ammoniumchlorid zu diesem Äscher oder die Einwirkung von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NaOH}$  zwecks Bildung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in der Haut oder reines Natriumsulfid auf die Globuline und Albumine sehr stark einzuwirken. Eine etwas schwächere Einwirkung auf dieselben hat das  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  dagegen in Gegenwart von  $\text{NaOH}$ , wie es bei der Wechselwirkung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  entsteht. Benutzt man dagegen  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  allein, wie es bei Anwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{As}_2\text{S}_3$  entsteht, so wirkt dieses nur auf das Kollagen und Elastin stärker ein, kommt aber sonst in seiner milden Wirkung dem reinen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Äscher am nächsten.

## TABELLEN.

TABELLE 1.

Reaktion No.	frische Haut	einige Tage alte Haut	zu faulen beginnende Haut	stark verfaulte Haut
1	+	+	+	+
2	-	-	-	-
3	+	+	-	-
4	+	+	+	+
5	-	-	+	+
6	-	-	-	-
7	+	+	+	+
8	-	-	-	-
9	+	+	+	+
10	-	-	-	-
11	+	+	-	-
12	+	+	+	+
13	-	-	-	-
14	+	+	-	-

TABELLE 2.

Reaktion No.	mit Ca(OH) <sub>2</sub> geäscherte und hernach			
	nicht	mit NH <sub>3</sub> Cl	mit Oropon	mit Kleie
	gebeizte Blösse.			
1	+	-	-	-
2	-	-	-	-
3	+	-	-	-
4	-	-	-	-
5	-	-	-	-
6	-	-	-	-
7	-	-	-	-
8	-	-	-	-
9	+	+	+	+
10	-	-	-	-
11	+	-	-	-
12	+	-	-	-
13	-	-	-	-
14	+	-	-	+

TABELLE 3.

Reaktion No.	mit $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,6\% \text{NH}_4\text{Cl}$ geäscherte und hernach			
	nicht	mit $\text{NH}_4\text{Cl}$	mit Oropon	mit Kleie
	gebeizte Blösse.			
1	—	—	—	—
2	—	—	—	—
3	—	—	—	—
4	—	—	—	—
5	—	—	—	—
6	—	—	—	—
7	+	+	+	+
8	—	—	—	—
9	+	+	+	+
10	—	—	—	—
11	+	+	+	+
12	—	—	—	—
13	—	—	—	—
14	—	—	—	—

TABELLE 4.

Reaktion No.	Zweibad-Äscherung mit $\text{CaCl}_2$ und $\text{NaOH}$ und hernach			
	nicht	mit $\text{NH}_4\text{Cl}$	mit Oropon	mit Kleie
	gebeizte Blösse.			
1	—	—	—	—
2	—	—	—	—
3	—	—	—	—
4	—	—	—	—
5	—	—	—	—
6	—	—	—	—
7	+	+	+	+
8	—	—	—	—
9	+	+	+	+
10	—	—	—	—
11	+	+	+	+
12	—	—	—	—
13	—	—	—	—
14	—	—	—	—

TABELLE 5.

Reaktion No.	Äscherung mit $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S}]$ und hernach			
	nicht	mit $\text{NH}_4\text{Cl}$	mit Oropon	mit Kleie
	gebeizte Blösse.			
I	—	—	—	—
2	—	—	—	—
3	—	—	—	—
4	+	+	+	+
5	—	—	—	—
6	—	—	—	—
7	+	+	+	+
8	—	—	—	—
9	+	+	+	+
10	—	—	—	—
11	+	+	+	+
12	—	—	—	—
13	—	—	—	—
14	—	—	—	—

TABELLE 6.

Reaktion No.	Äscherung mit $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{As}_2\text{S}_3]$ und hernach			
	nicht	mit $\text{NH}_4\text{Cl}$	mit Oropon	mit Kleie
	gebeizte Blösse.			
I	+	+	+	+
2	—	—	—	—
3	+	+	+	+
4	—	—	—	—
5	—	—	—	—
6	—	—	—	—
7	+	+	+	+
8	—	—	—	—
9	+	+	+	+
10	—	—	—	—
11	+	+	+	+
12	+	+	+	+
13	+	+	+	+
14	+	+	+	+

TABELLE 7.

Reaktion No.	Äscherung mit $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung und hernach			
	nicht	mit $\text{NH}_4\text{Cl}$	mit Oropon	mit Kleie
I	—	—	—	—
2	—	—	—	—
3	—	—	—	—
4	—	—	—	—
5	—	—	—	—
6	—	—	—	—
7	+	+	+	+
8	—	—	—	—
9	+	+	+	+
10	—	—	—	—
11	+	+	+	+
12	—	—	—	—
13	—	—	—	—
14	—	—	—	—