

DAS
ENTKÄLKEN UND BEIZEN
DER FELLE UND HÄUTE

Scientia et potentia humana in idem coincidunt, quia ignoratio causae destituit effectum. Natura enim non nisi parendo vincitur; et quod in contemplatione instar causae est, id in operatione instar regulae est. Bacon, Aphorism III.

Das Wissen und das Vermögen des Menschen fallen in eins zusammen, weil die Unkenntnis der Ursache den Erfolg preisgibt. Die Natur läßt sich nämlich nicht anders überwinden, als wenn man ihr nachkommt, und was bei der Betrachtung das Ansehen der Ursache in sich hält, das hat bei der Verwirklichung den Anschein der Regel.



JOSEPH T. WOOD.

DAS

ENTKÄLKEN UND BEIZEN DER FELLE UND HÄUTE

VON

JOSEPH TURNEY WOOD

Direktor der Firma Gebrüder Turney, A.-G., in Nottingham,
Mitglied der Prüfungskommission aus der Gerbung, Zurichtung und
Ausfärbung von Leder an dem Stadt- und Innungsinstitut in London,
Mitglied des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker etc.

NACH DER ENGLISCHEN AUSGABE
UNTER MITWIRKUNG DES VERFASSERS BEARBEITET
VON
ING.-CHEM. JOSEF JETTMAR

MIT 34 ABBILDUNGEN IM TEXT UND EINEM BILDNIS DES VERFASSERS



Druck und Verlag von Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Alle Rechte vorbehalten.

ISBN 978-3-663-06006-2 ISBN 978-3-663-06919-5 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-663-06919-5

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1914

VORWORT ZUR ENGLISCHEN AUSGABE.

Die vorliegende Schrift entsprang dem Wunsche, die zahlreichen Vormerkungen meiner mehr als 20jährigen Praxis und wissenschaftlichen Studien des Beizprozesses zu erhalten. Ich habe gewünscht, die Forschungen über diesen wichtigen Prozeß der Ledererzeugung abzuschließen, von der sich Lord Allerton paradox ausdrückte: „Ein gutes Leder ist bereits fertig, bevor es überhaupt zur Gerbung gelangt“, aber durch Umstände, die mich stets mehr und mehr zu der geschäftlichen Seite hinziehen, bin ich gezwungen, diese Absicht aufzugeben.

Zur Zeit, wo ich als Lehrling die Gerberei lernte, wurde jeder Fehler in dem Leder gerade diesem Prozesse der Ledererzeugung zugeschrieben, und gerade die vielen hier entstandenen Störungen und Fehler der Reinigungswerkstätte bestimmten mich zum Studium der Beizen. So wurde ich zunächst zur Untersuchung der Vorbedingungen dieses Prozesses bewogen. Das Beizen mit Hundekot ist eine nicht nur wenig angenehme und nicht gerade reinliche Arbeit, sondern es gefährdet auch die Gesundheit und ist dabei mit mehr Mühe und Sorgen verbunden, als sämtliche übrigen Operationen der Gerbung.

Indem ich die Resultate meiner Arbeiten bis zum heutigen Tage vorlege, gebe ich mich der Hoffnung hin, daß dadurch der jüngeren Generation der Gerbereichemiker gedient sein wird, der es vorbehalten bleibt, in diesem Teile der Gerbereichemie weiterzuarbeiten.

Ich bin der Meinung, daß die Auflösung des Problems, eine künstliche Beize auf wissenschaftlicher Begründung herzustellen, welche die bisher verwendeten rohen Naturstoffe völlig ersetzen würde, unmittelbar bevorsteht. Das Haupthindernis der Einführung einer Kunstbeize liegt nicht nur in der Bequemlichkeit der englischen Gewerbsleute, sondern auch in der nicht zu hohen Intelligenz der sich mit dem Beizprozesse befassenden Arbeiter. Wie bekannt, wird stets den meisten Neuheiten Widerstand geleistet, weil dadurch teilweise Änderungen in dem Herstellungsverfahren bedingt sind, teils auch infolge der bereits eingeborenen konservativen Natur des Menschen. Es ist recht bezeichnend, daß der größte Teil der bahnbrechenden Arbeit auf diesem Gebiete in England ausgeführt worden war, aber trotzdem die praktische Seite in Deutschland in die Hand genommen wurde, wobei durch freigebige Unterstützung von größeren Versuchen in der Gerberei die Möglichkeit geboten war, die Herstellung von Kunstbeizen in geschäftlichem Maßstabe zu entwickeln.

Als ich im Jahre 1886 unter Prof. Frank Clowes die Chemie studierte, untersuchte ich mikroskopisch verschiedene Brühen von der Oberlederfabrikation, namentlich auch die Kleienbeize. Damals war ich in der Bakteriologie noch nicht bewandert, weil davon zu jener Zeit in England nur wenig und bloß in der Pathologie gearbeitet wurde. Durch die Freundlichkeit des Prof. Clowes wurde ich Herrn Adrian Brown (damals neu angestellter Professor an der Universität in Birmingham) vorgestellt, und in seinem Laboratorium in Burton a. Trent habe ich die erste Reinkultur des *Bacterium aceti* gesehen, die ich isoliert hatte und deren chemische Tätigkeit ich genau studierte*). Ich hatte hier Gelegenheit, die Arbeitsmethoden und die zugehörige Apparatur kennen zu lernen. Auch kamen mir zu Anfang meiner Studien über die Reinkulturen die Ratschläge des Herrn Brown zustatten. Auch Prof. Percy Frankland, damals in Dundee, war mir beim Mikroskopieren unter anderem berätlich. Meinen besten

*) „J. S. Ch. I.“, März 1886.

Dank allen diesen Freunden, die mir den richtigen Weg gewiesen haben.

Das erste Resultat meiner Forschungen war eine kurze Vorlesung am 11. Dezember 1889 über „Methoden der Bakterienforschung mit Bezug auf die Kleienbeize“ vor der Chem. Industriegesellschaft. Nachdem mein Vortrag günstig aufgenommen wurde, nahm ich die Untersuchung über die Natur der Kleienbeize mit Herrn W. H. Willcox, B. Sc. (jetzt Chef-Chemiker in der Home-Office) vor, wodurch die Wirkung derselben gänzlich festgestellt und das Ergebnis im „J. S. Ch. I.“ vom 31. Mai 1893 veröffentlicht wurde. Dann folgte mit Dr. Willcox die Abhandlung „Über Reinkulturen eines Gärungsbazillus in der Kleienbeize“.

Im Jahre 1898 habe ich in Erwiderung auf einen Artikel des Direktors Eitner, Wien, in „Leather Trades Review“ (15. November) unter dem Titel „Das Wesen der Kleienbeize“ eine Übersicht des ganzen Gegenstandes veröffentlicht.

Schon in der ersten, oben angeführten Abhandlung habe ich die Aufmerksamkeit auf ein aus dem Hundekote isoliertes Bakterium gelenkt und meine Ansicht über diesen Gegenstand in einem Aufsätze „Die Gärung im Ledergewerbe“ in „J. S. Ch. I.“, 1897, S. 218, entwickelt, wobei ich als erster auf den Einfluß der Enzyme in den Beizen hinwies. Infolgedessen entschloß ich mich, die Erscheinungen bei den Kotbeizen in gleicher Weise wie bei der Kleienbeize zu studieren.

Die Arbeit wurde im Jahre 1895 begonnen, und da ersichtlich war, daß sie eine ziemlich geraume Zeit in Anspruch nehmen wird, veröffentlichte ich im November 1898 zunächst „Beiträge zur Zusammensetzung und Wirkungsweise der Hundekotbeize in der Ledererzeugung“, dann am 30. November 1899 „Weitere Bemerkungen über die Wirkungen der Kotbeize“.

In diesen Abhandlungen habe ich auf die Grundzüge hingewiesen, nach denen Reinkulturen von Bakterien zum Beizen von Häuten verwendet werden können; ich gab auch die Zusammensetzung der Flüssigkeit an, die als ein geeignetes Nährmedium

für das Bakterium dienen könnte und welche zugleich die meisten chemischen Verbindungen des Hundekotes enthalten würde.

Inzwischen haben Dr. Popp und Dr. Becker in Frankfurt a. M. unabhängig von mir die Bakterien des Hundekotes studiert und sind auf den Gedanken gekommen, diese geschäftlich zu verwerten. Mein teurerer Freund, Franz Kathreiner in Worms (gestorben am 6. April 1905), hat mich mit diesen Herren in Fühlung gebracht, so daß uns ermöglicht wurde, gemeinsam zu arbeiten; als Resultat dessen kam eine künstliche Beize, „Erodin“ benannt, in den Handel; von dieser wird in dem Abschnitte über künstliche Kotbeizen ausführlich gesprochen.

In meiner Schrift gebe ich zunächst eine kurze Beschreibung des Beizens, dann eine möglichst kurze Zusammenfassung unseres jetzigen Wissens über diesen Prozeß, weiter führe ich die wichtigsten von den verschiedenen Patenten an, die auf Herstellung von Kunstbeizen genommen wurden.

Obwohl meine Schrift der Zweckmäßigkeit halber in verschiedene Abschnitte eingeteilt wurde, so ist wohl leicht einzusehen, daß man weder die Chemie von der Physik, noch die Bakteriologie von der Chemie, noch die Wirkung der Enzyme von den übrigen drei zu trennen vermag.

Meine eigenen Abhandlungen habe ich so veröffentlicht, wie ich sie vorgetragen habe; dabei gebe ich gerne zu, daß die Bibliographie nicht vollständig ist, aber sie enthält dennoch die meisten Werke, welche ich zu Rate zog.

Niemand dürfte besser wissen als ich, wie mein Werk unvollständig ist und wieviel Untersuchungen noch nötig sein werden, um abgeschlossen zu sein.

Dank der Gerbereiabteilung an der Leedser Universität und der Tech. College of the Sellers Company in Bermondsey, ist die Zeit der Unwissenheit vorbei, und zweifellos werden die dort ausgeführten Arbeiten bei ihrer praktischen Ausübung in den Fabriken den späteren Generationen zunutzen kommen.

Ich möchte noch meinen besonderen Dank aussprechen den Herren Douglas J. Law und Dr. H. J. S. Sand für ihre Mit-

hilfe bei der Vorbereitung meiner Vormerkungen zur Veröffentlichung, dem Dr. J. Gordon Parker, Direktor am Leather Sellers' Technical College in London für die Beschreibung des Beizens der Häute, und dem Prof. Král in Prag für einige Mikrophotographien von Bakterien.

Nottingham, im Januar 1912.

Joseph T. Wood.

VORWORT ZUR DEUTSCHEN AUSGABE.

Herr Prof. H. R. Procter schrieb mir im Mai 1912: „Haben Sie schon das neu erschienene Buch von Herrn Wood über das Beizen und Entkälken gesehen? Wenn nicht, so lesen Sie es durch, es ist eine Schrift, ohne die sich ein moderner Gerbereichemiker nicht behelfen kann.“ Ich las das Buch und faßte gleich damals den Gedanken, diese vorzügliche Schrift auch den der englischen Sprache nicht mächtigen Fachgenossen zugänglich zu machen, was auch durch die Opferwilligkeit des Verfassers ermöglicht wurde.

Dabei habe ich mit Woods Einverständnis seine Schrift nicht nur übersetzt, sondern auch unter dessen ausgiebiger Mithilfe teils ergänzt — indem namentlich die neuen Forschungen und Patente eingeschaltet wurden —, teils den deutschen Verhältnissen angepaßt, insbesondere auch die Einteilung nach Woods einzelnen Aufsätzen fortgelassen. Den V. Abschnitt über die Enzyme

hat der Autor völlig umgearbeitet. Der Verleger hat einige Abbildungen neu zeichnen lassen, um die deutsche Ausgabe recht würdig auszustatten, so daß sie neben dem englischen Original ihren Platz in der Literatur behaupten kann.

Es wäre nur zu wünschen, daß das vorliegende Buch auch recht in die Praxis eindringen möchte, um jene praktischen Erfolge zu zeitigen, die sowohl der Autor, als auch der Übersetzer bei ihrer Arbeit vor Augen hatten.

Prag-Kön. Weinberge, im September 1913.

Ing. J. Jettmar.

Herrn kais. Rat Dr.-jur. W. Schuster

Sekretär der Handels- und Gewerbekammer in Prag
und Direktor deren Gewerbeförderungs-Institutes,
ehem. Landtagsabgeordneten des Königr. Böhmen,
Vizepräsidenten des Nationalökonomischen Vereins
etc. etc.

hochachtungsvollst gewidmet

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Abschnitt: Das Entkälken und Beizen	1
Das Beizen von Geschirr- und Oberleder	17
Geschirrleder	18
Oberleder	18
Das dritte Verfahren	19
II. Abschnitt: Chemie der Kotbeizen	21
1. Die chemische Zusammensetzung der Exkremeute	22
2. Die Reaktionen des Hundekotes	26
3. Die Wirkung der Phosphate in der Kotbeize	34
4. Verlust an Hautsubstanz während des Beizens	38
5. Der Gneist	41
6. Wirkung der Vogelmistbeize	42
III. Abschnitt: Die Physik des Kotbeizens	44
1. Das spezifische Gewicht der Haut	48
2. Das Schwellen und Verfallen	52
3. Der Einfluß von festen Stoffen auf das Beizen	57
4. Die Konzentration der Wasserstoffione in der Beizbrühe	58
5. Das Leitungsvermögen der Beizbrühen	62
6. Messen des Schwellens und des Verfallens der Felle	63
IV. Abschnitt: Die Bakteriologie der Kotbeize	71
1. Die Taubenmistbeize und ihre Verwendung	83
2. Allgemeine Betrachtungen über das Wachstum der Bakterien in verschiedenen Nährböden	88
3. Schimmelpilze und die Fäulnis	95
V. Abschnitt: Die Wirkung der Enzyme	104
VI. Abschnitt: Originalarbeiten über die Kotbeize	119
1. Wirkung von verdünnten Säuren in der Kotbeize	125
2. Einwirkung der Galle auf die Felle	127
3. Wirkung der Bakterien in der Kotbeize	127
4. Der Einfluß von festen Stoffen in der Beize	137
VII. Abschnitt: Künstliche Kotbeizen	138
Erodin	141
Oropon	146
Dermiforma	152
Puerin	152
Succanine	153
Purgatol	153
Esco	153

	Seite
VIII. Abschnitt: Patente auf künstliche Kotbeizen . . .	154
des OTTO PAUL AMEND	154
O. H. NOWAK	154
W. M. NORRIS	155
C. H. BOEHRINGER Sohn	155
Dr. H. NÖRDLINGER	156
EDMUND SIMON	156
FRANCIS JAMES OAKES	158
LEOPOLD JELLINEK	159
L. LEDERER	159
Sir JOHN TURNEY und J. T. WOOD	160
Dr. POPP und Dr. BECKER	160
J. T. WOOD	164
Dr. OTTO RÖHM	173
Dr. G. EBERLE	175
Dr. H. BECKER	178
Dr. ED. KOHN	182
IX. Abschnitt: Die Kleienbeize	183
1. Beschädigungen durch die Kleienbeize	185
2. Gärungen der Kleienbeize	187
3. Die Produkte der Gärung in der Kleienbeize	192
4. Herstellung der Reinkulturen aus der Kleienbeize	204
5. Ausführung der Gärungen	207
X. Abschnitt: Bibliographie	216
Autorenverzeichnis	224
Namen- und Sachregister	226

Angaben und Abkürzungen.

B mit Nummer in einer Klammer bezieht sich auf die Bibliographie S. 216 bis 223.

Alle Maß- und Gewichtsangaben sind nach dem metrischen System angeführt. Die Thermometergrade beziehen sich auf das 100grädige Thermometer von Celsius.

„J. S. Ch. I.“ Abkürzung für das „Journal of the Society of Chemical Industry“.

D. R.-P. bedeutet das Deutsche Reichs-Patent.

A. P. Österreichisches Patent.

E. P. Englisches Patent.

F. P. Französisches Patent.

U. St. P. Patent der Vereinigten Staaten in Nordamerika.

I. Abschnitt.

Das Entkälken und Beizen.

„Beizen sind Stoffe, die mit dem Kalk nicht nur eine chemische Verbindung einzugehen imstande sind, wodurch derselbe löslich und somit vollständig unschädlich wird, sondern auch den gegenseitigen festen Schluß der einzelnen Wandungen der Zellelemente mechanisch lockern, den ganzen Bau der Haut in sich nachgiebiger machen und so die Verschiebbarkeit der einzelnen Hauptgebilde erhöhen.“ J. C. H. Lietzmann, 1862.

Entkälken und Beizen sollen die Haut und das resultierende Leder weich und nachgiebig machen. Die geäscherten Blößen müssen völlig entkälkt sein, bevor sie in die Gerbbrühen hineinkommen; für leichte und weiche Leder sollen sie auch verfallen, damit die Elastizität oder das Zurückprallen der Hautfasern beseitigt wird, so daß ein fertig gegerbtes Leder ausgezogen werden kann, ohne zurückzuschellen. Das geschieht bei den Oberledern in der üblichen Weise, indem die Blößen in eine Beize hineinkommen, die aus einem Aufguß von Hundekot in etwa 35 bis 40° warmem Wasser besteht, und darin so lange verbleiben, bis das gewünschte Resultat erreicht wird, was der Beizer nach dem Griffen des Felles erkennt. Ein gutes Kennzeichen, ob das Fell gut verfallen ist, besteht darin, daß es eine Zusammenpressung mit dem Daumen und Zeigefinger aushält. Ein richtig gebeiztes Fell wird, wenn man es auf den Boden fallen läßt, auch völlig schlaff sein, wobei sich die Falten dicht aufeinanderlegen. Tatsächlich kann aber nur durch längere Erfahrung und einen gewissen Instinkt festgestellt werden, ob die Häute richtig gebeizt sind oder nicht.

Die Verwendung des Hundekots in der Gerberei ist uralte, davon zeugen die im Talmud enthaltenen Vorschriften. Dort heißt es im Traktat Beradoth, c. 3 (im jerusalemischen Talmud, fol. 6d, im babylonischen, fol. 25a), daß man von Hunde- und Schweinekot, die zur Lederbereitung dienen, beim Gebet sich soweit entfernen müsse, als der Geruch dieser Stoffe reicht. Die Gerberei wird sonst als ein nötiges Handwerk gewürdigt, da sie das Schreibmaterial für Gesetzzellen usw. liefert, aber der Gerber selbst stand in gutem Geruche nicht. „Die Welt

kann weder des Gewürzkrämers noch des Gerbers entbehren“, meint der Talmud (Messachim 65a), „wohl dem Gewürzkrämer, aber wehe dem, dessen Beschäftigung es ist, Gerber zu sein“. Unter Umständen galt es für die Frau als Scheidungsgrund, wenn der Mann die Gerberei betrieb. Im Mittelalter war die Kotbeize der Weißgerber allgemein bekannt¹⁾, und sie wurde wohl auch in der Lohgerberei verwendet. Im Jahre 1419 gab es in Prag 162 Ledererzeuger, die in dem amtlichen Verzeichnisse als Stänker („smradaři“) angeführt werden, wohl aus dem Grunde, daß ihr Gewerbe keine Wohlgerüche verbreitete²⁾; vielleicht wurden früher auch die lohgaren Häute stark mit Hundekot gebeizt, dagegen nur wenig gegerbt, wie wir es aus der nachfolgend angeführten Schrift erfahren.

Wir kennen keine ältere Fachschrift über die Ledererzeugung, welche über das Beizen berichten würde. Es war dies immer eine geheim gehaltene Operation, bei welcher das Resultat stets von der richtigen Beurteilung des Beizers abhing, die aber nur zu häufig falsch war, weil niemand den Vorgang des Beizens richtig verstanden hat.

Die älteste Bemerkung über die Beize hat WOOD in einem englischen Buche bei H. SEYMOUR-JONES in Wrexham gefunden, betitelt: „Das Leder auszugeren und zuzurichten, mit einer Auszählung von sämtlichen verschiedenen Verfahren, die in Europa und Asien zum Rot- und Gelbfärben von Leder üblich sind, gesammelt und veröffentlicht auf Kosten der Dubliner Gesellschaft; beigelegt Mr. PHILIPPS Färbmethode des Saffianleders, die von der Gesellschaft zur Gewerbebeförderung usw. genehmigt, mit einem Preise von 100 £ und einer Goldmedaille für die Mitteilung des Geheimnisses ausgezeichnet wurde. Außerdem die neue vom seligen DAVID MACBRIDE, M. D., in London, erfundene Gerbmethode. Neuer Abdruck von J. NOURSE, auf dem Strande, Buchhändler seiner Majestät, 1780“³⁾.

In dem Kapitel über „alum“-gare Kalbfelle zu Buchbinderleder (S. 138) sagt der Autor, daß die geäscherten Häute, nachdem sie entfleischt sind, in folgender Weise behandelt werden: „Um sie »alum«-gar zu machen, gibt man in ein großes Faß drei bis vier Eimer Hundekot (dieser Hundekot wird »Alum« genannt) und gießt einen großen Eimer

¹⁾ Aus einer Broschüre über das „Cropon“ von der Internat. Hygieneausstellung in Dresden 1911; hier nach einer Mitteilung des Dr. M. BRAUN in Breslau.

²⁾ W. W. TOMEK, „Geschichte der Stadt Prag“, 2. Bd., S. 373, 1871.

³⁾ Der englische Titel ist rückwärts in der Bibliographie [B. 3] angeführt. Weitere Exemplare befinden sich im Britischen Museum und in der Bibliothek des englischen Patentamtes. Siehe auch LAMB-JABLONSKI, „Lederfärberei und Zurichtung“, S. IX u. f. (Berlin, Springer, 1912.)

Wasser ein, damit die Brühe verdünnt wird; wenn dies alles vorbereitet ist, steigt der Arbeiter in das zur Hälfte mit Wasser gefüllte Faß hinein und tritt die Brühe mit den Holzschuhen. Der »Alumer«¹⁾ gießt aus seinem Kessel Wasser in jenes Geschirr, wobei er es mit kaltem Wasser versetzt, legt die Felle ein, taucht sie mit langen Stöcken unter und läßt sie eine Zeitlang darin treiben.“

Diese Operation wird fast so beschrieben, wie man sie noch heute ausführt, wobei die Beize durch wiederholtes Ausschöpfen der Brühe, deren Anwärmen und Wiedezurückgießen stets bei gleicher Temperatur gehalten wurde. Aber weder diese Ware noch das Maroquin sollen nach dem Kotbeizen noch mit der Kleienbeize reingemacht werden, wie dies jetzt geschieht; die Felle werden einfach entfleischt und wiederholt in reinem Wasser ausgewaschen, bevor sie gegerbt werden.

Das Maroquinleder (S. 204). Die trockenen Felle werden drei oder vier Tage geweicht, dann auf dem Baume ausgestreckt und mit schwachen Kalkäschern in einem Monat haarlässig gemacht. In Nikosia werden die Felle in zerfallenen Kalkstaub eingelegt und darin im Sommer 20, im Winter 25 bis 30 Tage belassen; nach dem Äschern werden die Häute gut rein gemacht und gewässert. Der Autor fährt fort:

„Wenn die Wasserarbeiten beendet sind, gibt man die Felle in den Hundekot, die sogenannte Kotbeize (mastering); für je vier Dutzend Felle gibt man einen Eimer Hundekot von etwa 16 bis 17 Liter, was mit den Händen unter genügendem Wasserzusatz zu einem Brei angerührt wird. Die Felle werden hierin eingegeben, in der Beize einige Minuten bearbeitet, dann umgelegt und in der Beize liegen gelassen.

Man beläßt die Felle etwa 12 Stunden in der Beize, wodurch sie geöffnet und von der Rauheit befreit werden, so daß sie schlaff und voll gemacht sind und vergären können. Der Hundekot macht auch durch seine alkalischen Bestandteile die Felle rein und fettfrei, was sonst die Ausfärbung behindern würde. Von der Kleienbeize werde ich noch später reden.

In Diarbekir werden die Beizen in abweichender Weise verwendet. Während die Felle getrocknet werden, hebt man große Gruben im Boden ähnlich wie unsere Äschergruben aus, füllt sie mit Hundekot, den man mit Wasser bis zur Honigkonsistenz oder zu einer dünnen Brühe verdünnt; in dieser Brühe werden die Felle acht Tage im Winter und drei Tage im Sommer gebeizt, wobei sie jeden Tag mit den Füßen getreten werden. Dann nimmt man sie aus dem Hundekot heraus und wäscht sie gut in frischem Wasser aus, worauf man sie mit einer Beize aus mit

1) Verstehe „der Beizer“.

Wasser verrührter Weizenkleie behandelt, worin die Felle im Winter sechs Tage, im Sommer drei Tage verbleiben, dabei werden sie ähnlich wie vorher jeden Tag mit den Füßen getreten; dann nimmt man sie heraus und wäscht sie in frischem Wasser aus, wo sie dann zum Färben fertig sind.“

Von diesen primitiven Methoden sind die meisten Gerber bis zum heutigen Tage nur wenig abgewichen, ausgenommen daß sie anstatt die Felle und die Beize mit Stöcken umzurühren, hierzu das Haspelgeschirr verwenden, wodurch die Arbeit bedeutend verkürzt wird. Bevor das Beizen beschrieben wird, soll vorher das Entkälken der Felle besprochen werden, denn obwohl die geäscherten Häute direkt in die Beize hineinkommen können, wobei sie ganz befriedigend verfallen, wäre in diesem Falle mehr Hundekot und Zeit nötig, so daß man die Felle in der Regel von dem größten Teil von Kalk mit Wasser befreit, bevor man sie in die Beize einbringt. Manchmal verwendet man dazu eine stark verdünnte Salzsäure oder eine andere Säure, um die Zeit des Auswässerns abzukürzen.

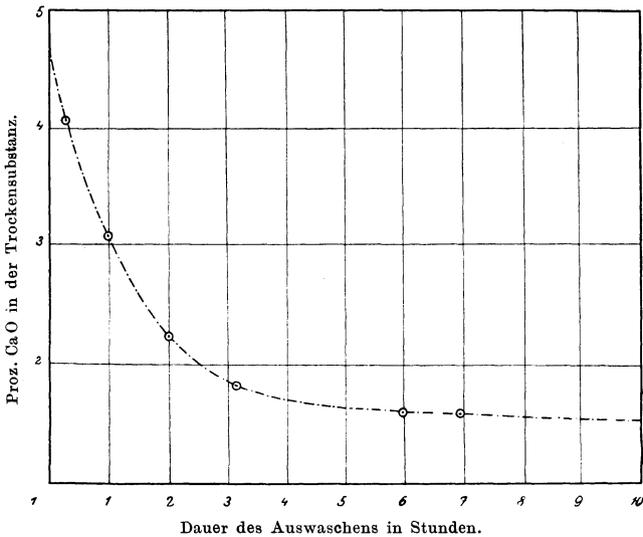
Wir wissen recht gut, daß man den Kalk aus den Häuten durch bloßes Auswaschen im Wasser nicht ganz entfernen kann, wenn das Auswaschen auch noch so lange anhält. Ein geäschertes Schaffell hält 4,6 Proz. Kalk, Ca O, auf das Trockengewicht gerechnet; nach dem Auswaschen enthält es folgende Kalkmengen, wie durch Versuche festgestellt wurde.

Das Auswaschen hat gedauert	Der Kalkgehalt in der trockenen Haut Proz.	Ausgewaschene Menge Kalk Proz.
1 Stunde	3,05	34
2 Stunden	2,20	52
3 „	1,75	62
6 „	1,55	66
7 „	1,55	66
24 „	1,50	67

Setzt man das Auswaschen weiter fort, so wird in jeder nachfolgenden Zeitperiode immer weniger Kalk entfernt, so daß man — wie ersichtlich — ziemlich bald den Punkt erreicht, wo ein weiteres Auswaschen zur bloßen Zeitverschwendung wird. In der Praxis erreicht man diesen Punkt in etwa zwei Stunden. Das Vorschreiten des Auswaschens kann man am besten durch die Kurve in einem Diagramm, Fig. 1, veranschaulichen, in welchem die Ordinaten die Prozente Kalk, CaO, in trockener Haut darstellen, während die Abszissen die Zeit

in Stunden angeben. Man sieht, daß diese Kurve eine Hyperbel darstellt, die sich asymptotisch der geraden Linie nähert (was in unserem Falle etwa 1½ Proz. Kalk entspricht) — oder es ist, mit anderen Worten gesagt, nicht möglich, sämtlichen Kalk auszuwaschen, ohne das Wasser ins Ungemessene zu wechseln, weil jedes nachfolgende Auswaschen immer weniger Kalk auswäscht als das vorhergehende. Dies ist ein typischer Fall für das Auswaschen von Narbenspalten von der Spaltmaschine bei Verarbeitung zu „skivers“ (Schafnarbenspalten). Diese halten etwa 4 bis 5 Proz. Kalk, auf die Trockensubstanz gerechnet,

Fig. 1.



und nachdem sie durch sechs Stunden in einem Haspelgeschirr ausgewaschen wurden, ist darin noch etwa 1,5 bis 1,9 Proz. Kalk zugegen¹⁾.

¹⁾ Einige Analysen von Narbenspalten in der Nottinghamer Fabrik der Turney Brothers Ltd. gaben folgende Resultate:

	Wasser	Kalk	Kalk in der Trocken- substanz
	Proz.	Proz.	Proz.
Narbenspalte direkt von der Spaltmaschine . . .	76,3	1,14	4,8
Dieselben nach 24stündigem Auswaschen . . .	0,22 ^h	86,0 ^f	1,57
Dieselben gebeizt	—	—	0,80
Andere Narbenspalte	79,7	1,06	5,20
Dieselben soweit wie möglich mit Salzsäure ent- kälkt	—	—	0,45
Die Felle im natürlichen Zustande	64,0	—	0,125

Der Effekt des Auswaschens hängt von der Härte des Wassers (ob es hart oder weich ist) und von dessen Temperatur ab. Bei zu hartem Wasser setzt sich an den Narben der Blößen der unlösliche kohlen-saure Kalk an und auf den Stellen, welche von ihm bedeckt sind, greift die Beize, gleichgültig ob Hundekot oder eine künstliche Beize, nicht mehr an. Es hat deshalb auch gar keinen Zweck, wenn nach der Beize die sogenannten Kalkschatten bemerkt werden, diese etwa durch ein Säurebad oder einen Pickel zu entfernen, denn die Stellen, die durch den kohlen-sauren Kalk vor der Wirkung der Beize geschützt und ungebeizt geblieben sind, färben sich später natürlich doch ganz anders als die ge-beizten Stellen. Es ist daher nötig, vor Einbringen in die Beize etwa vorhandene Schattenflecke, welche sich durch das raue Gefühl beim Darüberstreichen und durch den Mangel an Glanz der betreffenden Stelle verraten, zu entfernen, was zweckmäßig durch ein schwaches Säurebad geschieht. Auch muß natürlich dafür gesorgt werden, daß nicht etwa die Blößen in der Beize selber rau werden, was man am einfachsten vermeidet, wenn man zum Anstellen der Beize nur weiches Wasser verwendet oder das Wasser weich macht. Letzteres geschieht, indem man dem Beizwasser gesättigtes Kalkwasser zusetzt, und zwar braucht man für je 100 Liter Wasser und 1 deutschen Grad vorüber-gehender Härte $\frac{1}{2}$ Liter gesättigtes Kalkwasser¹⁾.

Was die Temperatur anbelangt, so verwendet man besser kaltes Wasser, bis der Kalk zum großen Teil entfernt ist, weil kaltes Wasser

M. C. LAMB hat in Narbenspalten für Skivers folgende Mengen vor-gefunden :

	Asche	Kalk	Kalk in der Asche
Narbenspalte von der Spaltmaschine	9,3	3,2	34,8
Dieselben nach dem Auswaschen	4,1	1,5	35,1
" " " Kotbeizen	3,1	0,9	29,1
" " " Kleienbeizen	1,7	0,55	32,4

Die Zahlen geben Prozente in der Trockensubstanz an.

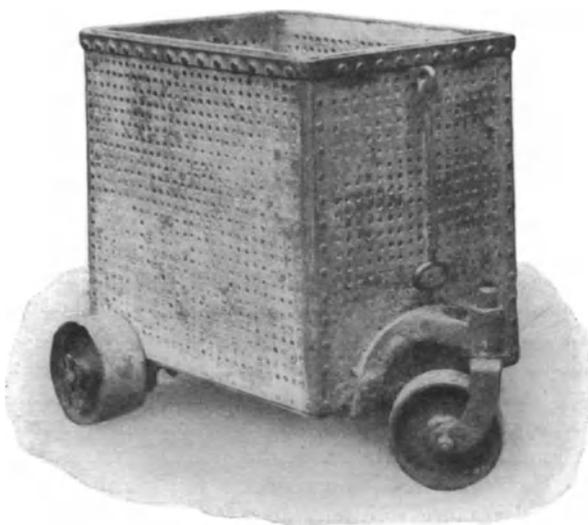
MUNRO PAYNE („Tanners' Year Book“ 1905, S. 75) gibt in den geäscherten Häuten folgende Kalkmengen als Calciumhydrat, auf die Trockensubstanz bei 100° berechnet, an :

Direkt aus den Äschern, minimal 2,836, maximal	3,859	Proz. Ca(OH) ₂
Zu gebufftem Leder geäschert	4,621	" "
Zu loh-garem Leder geäschert	3,7659	" "
Dieselben nach dem Beizen	0,889	" "
Geäscherte Kalbfelle	2,601	" "
Dieselben gebeizt	0,1215	" "
Geäscherte Ziegenfelle	5,613	" "
Dieselben gebeizt	1,268	" "

¹⁾ Siehe PROCTER-JETTMAR, „Taschenbuch“ (Dresden, Steinkopff, 1913).

mehr Kalk als warmes Wasser auflöst. 100 cm³ gesättigtes Kalkwasser enthält bei 10° 0,134 g CaO, bei 40° nur 0,1119 g CaO; dabei verursacht ein nur wenig wärmeres Wasser eine bedeutende Zersetzung in vollgeäscherter Haut, wodurch die Hautsubstanz aufgelöst wird und infolgedessen für das Leder verloren geht. Bei kalkhaltigen Häuten soll das Wasser nicht mehr als 28° warm sein, wogegen ein kalk- oder alkalifreies Fell auch 49° verträgt, ohne daß das Hautgewebe Schaden leidet. LAMB zieht ein kurzes, halbstündiges Auswaschen in einem 35 bis 38° warmen Wasser aus dem Grunde vor, weil mit der steigenden Tem-

Fig. 2.



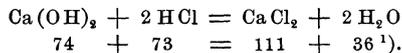
Kubischer Rollwagen.

peratur die Häute besser verfallen, aber dies wird nur auf Kosten der Hautsubstanz erreicht, wie bereits erwähnt wurde.

Um an Zeit und Wasser zu sparen, wenden wir die nachfolgende Methode an: Die Felle werden mittels eines kubischen Rollwagens (Fig. 2) abgemessen; ein solcher faßt etwa 250 kg feuchter Felle. Man gibt vier solche Wagen in das Haspelgeschirr und leitet das Wasser mit einer 1 zölligen Röhre ein. Die Felle werden darin $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde gehaspelt; dann stellt man das Wasser ab und gibt 4 Liter gewöhnlicher, stark verdünnter Handelssalzsäure durch ein durchlöcherteres Bleirohr ein. Nachdem alle Säure eingelassen ist, läßt man die Haspel wieder $\frac{1}{2}$ Stunde laufen, dann wird wieder $\frac{1}{2}$ Stunde Wasser eingelassen, um das sämtliche gebildete Calciumchlorid zu beseitigen. Während

dieses letzten Auswaschens wird durch das Siebrohr im hinteren Teile des Haspelgeschirres (s. Fig. 4) warmes Wasser eingelassen, um die Temperatur der Felle zu erhöhen, damit sie nicht kalt in das Beizgeschirr hineinkommen und dadurch die Temperatur der Beizbrühe erniedrigen. Nun sind die Felle zum Beizen bereit.

Die chemische Einwirkung der Säure ist recht einfach und kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden :



Es sei bemerkt, daß die Menge der anzuwendenden Säure bloß etwa den fünften Teil jener Menge beträgt, die zur völligen Neutralisation des Kalkes nötig ist. Würde man mehr Säure verwenden, so nehmen die Felle die überschüssige Säure auf, bevor noch der Kalk im Inneren neutralisiert ist; aber es soll der Kalk bloß aus den Außenschichten entfernt werden, der im Inneren abgelagert wird später durch die Beize entfernt (s. den III. Abschnitt). Will man mehr Säure verwenden, so muß es langsam erfolgen, wodurch aber unnötig viel Zeit vergeudet wird.

Was die Verwendung von anderen Säuren zum Entkälken anbelangt, so hält LAMB die Ameisensäure für besser als die Salzsäure und versichert, daß durch jene der Kalk wirksamer entfernt wird. Er schreibt dem gebildeten Calciumformiat eine verfallende Wirkung zu, so daß weniger Ameisensäure nötig ist, als die der Salzsäure äquivalente Menge beträgt, wenn man bloß die Auflösungsfähigkeit des Kalkes berücksichtigt. Wir kommen darauf noch in dem II. Abschnitt zurück. WOOD hat bessere Resultate durch Verwendung von gleichen Mengen Essigsäure und Ameisensäure erhalten, als mit jeder Säure allein; aber die Arbeitskosten sind bedeutend höher als bei Verwendung von bloßer Salzsäure.

Die Milchsäure wird zum Entkälken sehr häufig benutzt; man wendet 1 Proz. Milchsäure (50 Proz.), auf das Blößengewicht gerechnet, an, wobei man sie fortschreitend in kleinen Portionen zusetzt. Dadurch wird zwar sämtlicher Kalk nicht entfernt, aber es genügt, um sie schnell

¹⁾ Aus den Molekulargewichten ist ersichtlich, daß 74 g Calciumhydrat, Ca(OH)_2 , äquivalent 56 g Kalk, CaO , zu ihrer Neutralisation 73 g Chlorwasserstoff, HCl , benötigen. Diese Gasmenge ist in 265 g oder etwa 230 cm^3 der Handelssalzsäure von 18° Bé enthalten, so daß für 100 g Kalk 410 cm^3 18 gradige Säure nötig sind; hieraus folgt, daß zur völligen Neutralisation der in 100 kg Blößengewicht enthaltenen 400 g Kalk 1640 cm^3 Salzsäure nötig wären. Diese Menge Säure zu verwenden, ist aus den vorher angegebenen Gründen nicht rätlich.

beizfähig zu machen. In einer deutschen Lederfabrik wird zum Entkälken von Ziegenfellen 0,5 cm³ Milchsäure auf 1 Liter Brühe bei 25° verwendet.

Manche Gerber messen die Säure auf das Dutzend der Felle ab. Nach Woods Vormerkung wurden 1200 cm³ Ameisensäure (90 proz.) zu zehn Dutzend mittlerer Ziegenfelle bei 35° durch $\frac{5}{4}$ Stunden verwendet.

Die folgende Tabelle von H. R. PROCTER¹⁾ gibt uns die Kosten verschiedener Säuren an, welche zum Auflösen von 1 kg Kalk nötig sind, zu annähernd jetzigen Preisen. Die Dissoziationskonstante K gibt ihre relative Stärke (s. den III. Abschnitt) an, das Äquivalent $\dot{A}q.$ das Gewicht in Kilogrammen der 100 proz. Säure, die zum Auflösen von 28 kg Kalk nötig ist. Gewöhnlich halten 1000 kg der feuchten gut geäscherten Felle, von Haar und Fleisch befreit, etwa 4 kg Kalk,

Säure	Äq.	K	100 kg	Stärke	Kosten für
			kosten	Proz.	1 kg CaO
			<i>M</i>		<i>M</i>
Salzsäure	36,5	200	6,6	31,5	0,25
Schwefelsäure . . .	49	200	8,0	95,0	0,15
Oxalsäure	63	0,1	60,8	99,0	1,48
Ameisensäure	46	0,021 4	70,0	87,4	1,28
Milchsäure	90	0,013 8	52,0	49,7	3,30
Essigsäure	60	0,001 8	36,0	40,0	1,83
Buttersäure	88	0,001 15	41,0	82,8	1,46
Borsäure	62	0,000 000 01	54,0	99,0	1,20

Diese Tafel zeigt, daß die Schwefelsäure am billigsten zu stehen kommt, aber wegen der schweren Löslichkeit des Calciumsulfats verwendet man besser die Salzsäure. PROCTER hat das Gemisch von Schwefelsäure und Kochsalz im molekularen Verhältnis anempfohlen, um dem Eisen auszuweichen, durch welches die gewöhnliche Handelssalzsäure verunreinigt ist. WOOD hat diesbezügliche Versuche angestellt und völlig zufriedenstellende Resultate erhalten²⁾.

Seit kurzem wird auch die Buttersäure, welche jetzt im großen nach dem EFFRONT-Verfahren erzeugt wird, zum Entkälken verwendet³⁾, und es scheint, daß sie infolge ihrer geringen Gestehungskosten gut ver-

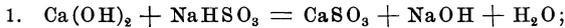
¹⁾ „Tanners' Year Book“ 1911, S. 59.

²⁾ Zur erschöpfenden Kenntniss des Entkälkens mittelst Säuren s. das XIII. Kapitel in PROCTERS „Principles of Leather Manufacture“ und JETTMARS „Handbuch der Chromgerbung“, S. 303 u. f.

³⁾ Siehe auch „L'Acide Butyrique dans la Tannerie“ von URBAIN J. THUAU im „Le Cuir“ 1910, Augustheft; auch „Collegium“ 1910, S. 347 u. 363 und JETTMARS „Moderne Gerbmethode“, S. 28.

wendbar sein wird. Nach Dr. PARKER löst sie weniger Hauptsatzsubstanz auf als die Ameisen-, Essig- oder Milchsäure, was auch THUAU bestätigt. Man braucht etwa $\frac{1}{2}$ kg 80 proz. Säure auf 100 kg der wie üblich ausgewaschenen Schaffelle und verwendet sie genau so, wie die übrigen Säuren, indem man sie in kleinen, stark verdünnten Portionen nach und nach zusetzt.

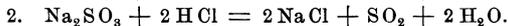
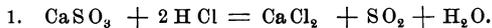
Auch saure Salze werden zum Entkälken verwendet und PROCTER empfahl hierzu das Natriumbisulfat [doppeltschwefelsaures Natron, NaHSO_4 ¹⁾]. Später wurde das Natriumbisulfid (NaHSO_3) anempfohlen ²⁾. Die Häute werden in einer verdünnten Lösung eine halbe Stunde gewalkt, wobei sich das Salz mit dem Kalk nach der folgenden Gleichung verbindet:



sind Sulfide zugegen, so erfolgt die folgende Reaktion:



Nach dieser Behandlung wird die theoretisch berechnete Menge der stark mit Wasser verdünnten Säure in das Walkfaß durch die Hohlwelle eingelassen und die Häute laufen noch eine halbe Stunde weiter. Es erfolgen die nachfolgenden Reaktionen:



Die so gebildete schweflige Säure schwellt die Häute leicht an und beseitigt dabei die durch alkalische Polysulfide gebildeten Flecke; sie soll angeblich auch die leidigen Salzflecke entfernen.

Ein interessantes, von Dr. G. EBERLE ³⁾ eingeführtes Beizverfahren, das eigentlich bloß eine Entkalkung darstellt, besteht in Verwendung von organischen Säuren in Form ihrer Anhydride, Lactone oder Lactide. Im Laufe des Prozesses werden diese Verbindungen langsam zersetzt, indem sich ihre freien Säuren bilden, die sich in statu nascendi direkt mit dem Kalk in der Haut verbinden. Es wurden die Anhydride der Essig-, Propion-, Butter- und Milchsäure, sowie die Lactone der γ -Oxybuttersäure $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{O}$ und die Lactide der Milchsäure geprüft.

PROCTER [B. 156] hat in seinen Studien über die Säureschwellung gezeigt, daß die Grenze des Schwellvermögens bei einer Konzentration

¹⁾ „Principles“, S. 155.

²⁾ ETTORE GIUSIANA, „Le déchaulage des Peaux en tripe“ im „Collegium“ 1910, S. 14.

³⁾ „Verfahren zum Beizen von Häuten“ in „Ledertechn. Rundschau“ 1910, Nr. 24 und im „Collegium“ 1910, S. 372.

der aktuellen Wasserstoffione zwischen $C_H = 10^{-5}$ bis 10^{-4} liegt; nachdem nun die Konzentration der Wasserstoffione einer Mischung von schwacher Säure mit der äquivalenten Menge irgend eines von ihren Salzen der Dissoziationskonstante dieser Säure gleichkommt, so können die Häute ohne jede Gefahr vor einer Beschädigung bei Verwendung irgend einer Säure, die lösliche Kalksalze bildet und deren Dissoziationskonstante 10^{-5} nicht übersteigt, entkalkt werden, wenn zu der Säure eine äquivalente Menge eines von ihren löslichen Salzen zugesetzt wird. In der Praxis behandelt man feuchte Blößen, deren Kalkgehalt 0,6 Proz. beträgt, in der Weise, daß man 100 kg Blößen in einem Haspelgeschirr mit je 1,28 kg Essigsäure und 1,76 kg Natriumacetat in 400 Liter Wasser so lange laufen läßt, bis sie am Schnitt vollkommen kalkfrei erscheinen, was man mit einer Phenolphthaleinlösung feststellt, die nicht mehr rot gefärbt wird. Nachdem die Felle herausgenommen sind, fällt man den aufgelösten Kalk mit Oxalsäure aus, zieht die klare Lösung ab, verschärft sie mit Essigsäure und Natriumacetat auf die ursprüngliche Stärke und verwendet sie nochmals.

In ähnlicher Weise kann auch die Buttersäure und das Natriumbutytrat verwendet werden. Am besten setzt man zu der Buttersäure eine genügende Menge einer Lösung von Natriumcarbonat zu, um die Hälfte der Säure zu neutralisieren, und rührt um, bis alles Kohlendioxyd entwichen ist. Zu dem Zwecke löst man 3 kg Kristallsoda in 15 Liter heißem Wasser auf, trägt unter Umrühren 2,7 kg Buttersäure ein und gibt das Gemisch in das Haspelgeschirr. Es soll stets abgewartet werden, bis sämtliches Kohlendioxyd entwichen ist, denn sonst würde der in der Blöße vorhandene Kalk zu Calciumcarbonat gebunden sein, das im Wasser schwer löslich ist. Wenn man anstatt des Natriumsalzes ein Ammoniumsalz verwendet, so wird eine vorbeizende Wirkung herbeigeführt. Das Gemisch der Säure mit ihrem Salz kann beim Entkälken auch in der Weise hergestellt werden, daß man kleine Säuremengen zusetzt, solange noch die Beize alkalisch auf das Phenolphthalein reagiert; dabei bildet der Kalk lösliche Kalksalze. Nach dieser Behandlung sind aber die Felle leicht sauer, so daß man sie kurze Zeit in einer Läuterbrühe behandeln muß, die man mit 1 Proz. (vom Blößengewicht) Magnesiumcarbonat in dem alten Bade anstellt, bevor man sie in die Kotbeize einbringt.

PROCTER hat auch eine ökonomische Methode für die Verwendung von starken Säuren zwecks Freimachen von schwachen Säuren aus ihren Kalkverbindungen in folgender Weise vorgeschlagen: Zu der ersten Brühe wird bloß eine organische Säure verwendet, wobei man einen Überschuß davon sorgfältig vermeidet, was chemisch kontrolliert wird. Nachdem die erste Partie Felle diese Säurebeize durchgemacht hat,

enthält sie das Kalksalz der benützten organischen Säure, und dieses Salz erniedrigt, wie früher angegeben, die Ionisation der Säure. Für die zweite Fellpartie wird bloß die organische Säure in ein wenig größerer Menge verwendet, wobei die Gefahr der Schwellung durch die angesammelten Kalkverbindungen verhindert wird.

Für die nachfolgende Anschärfung des Gemisches werden, sagen wir, drei Molekulargewichte Schwefelsäure mit einem Molekulargewicht irgend einer organischen Säure verwendet, was so lange fortgesetzt werden kann, bis die Brühe viel zu schlammig wird; die letzte Anschärfung vor dem Weglassen wird bloß mit Schwefelsäure allein ausgeführt, um an organischer Säure zu sparen. Obwohl die letztere nur eine schwach lösende Wirkung auf die Hautsubstanz ausübt, so häuft sich in der Brühe doch eine gewisse Menge organischer Stoffe an, die hauptsächlich aus der teilweise von den Äschern aufgelösten Hautsubstanz besteht; diese Säure kann an sich nicht schädlich einwirken und die Fäulnis findet in sauren Brühen nicht schnell statt, aber man kann als Vorsichtsmaßregel ein antiseptisches Mittel, z. B. Karbolsäure (etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 kg auf 400 Liter Brühe) oder Sublimat (50 bis 100 g auf 400 Liter Brühe), oder zugleich mit dem Anschärfungsgemisch eine Portion Borsäure [etwa 2 kg¹⁾] zusetzen.

Dieses Verfahren ist recht zweckmäßig ausgearbeitet, weil es viel billiger ist, als wenn man die organische Säure allein verwendet, und auch ohne chemische Kontrolle ausgeführt werden kann, wobei es, systematisch ausgeführt, nur eine geringe Aufmerksamkeit erfordert, um die richtigen Mengen der Säurezusätze kennen zu lernen. Kommen die Felle zu prall heraus, so muß man die Menge Schwefelsäure verringern, sind sie zu flach, so muß sie erhöht werden.

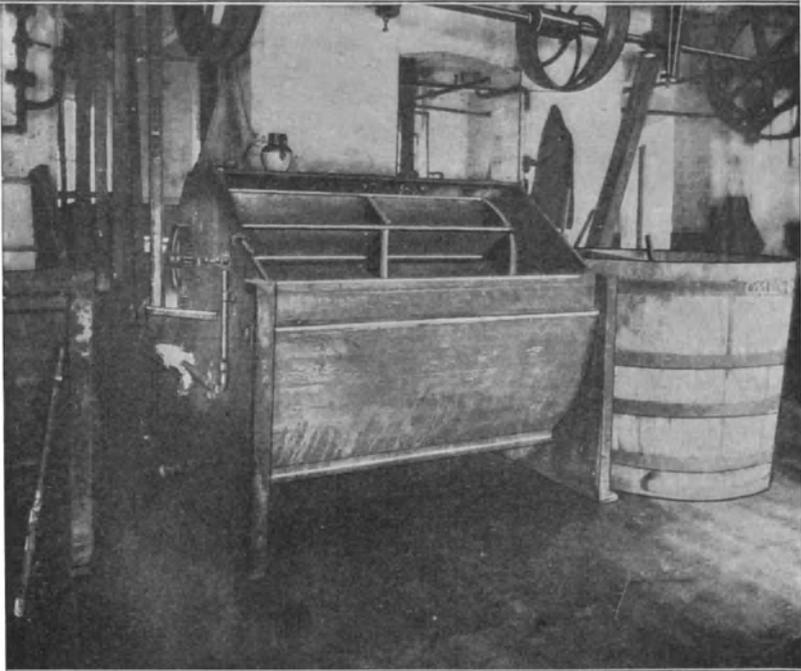
Es ist wohl nicht zu verwundern, daß bei dem Interesse, welches an dem Entkälken neuerdings besteht, wieder verschiedene Geheimmittel auftauchen. So unter anderem soll ein Präparat, das unter dem Phantasienamen „Glykoformazin“ in den Handel kommt, nicht nur die Kot- und Kleienbeize, sondern auch jedes andere Beizmittel ersetzen. Dieses Mittel soll für Vache-, Sohl- und sonstige Unterleder, Riemen und Geschirrlleder, Oberleder aller Gerbungen, dann auch für Glacéleder in gleicher Weise eine vorzügliche Beize darstellen. JOS. HILDEBRAND, der dieses Präparat untersuchte²⁾, hat gefunden, daß es an 95 Proz. bei 100° flüchtiger Bestandteile enthält, welche aus Wasser und freier Ameisensäure bestehen; neben diesen enthält das Glykoformazin noch ein wenig Melasse und ameisen-saure Salze, so daß es sich ähnlich wie Purgatol

¹⁾ Siehe JETTMAR, „Handbuch der Chromgerbung“, S. 309.

²⁾ „Der Gerber“ 1912, Nr. 906, S. 143.

verhält (das aus milchsaurem Ammoniak und Melasse besteht) und nur als Entkalkungsmittel dienen kann.

Fig. 3.



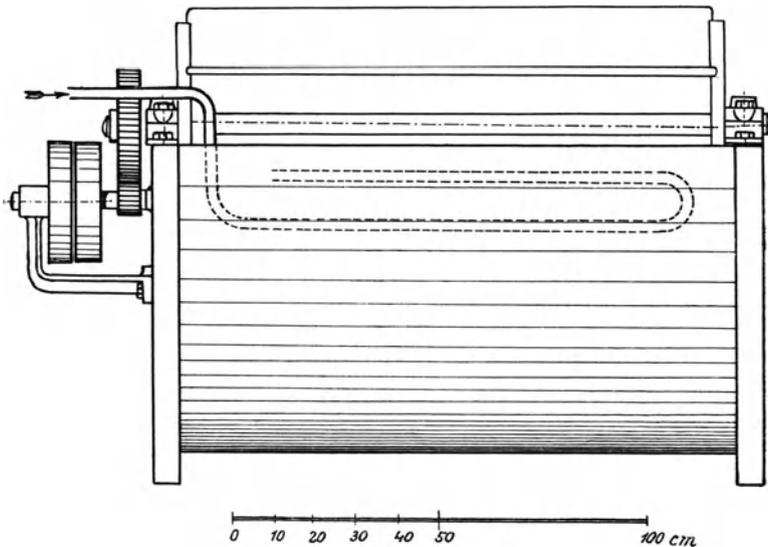
Ein Haspelgeschirr zum Beizen, bei abgenommenem Deckel.

HILDEBRAND hat auch die verschiedenen Entkalkungsmittel untersucht und seine Resultate in mehreren Tafeln im „Gerber“ zusammengestellt, von denen wir die letzte mit der Preisberechnung anführen.

Die verwendeten Entkalkungsmittel	100 kg des Entkalkungsmittels kosten in Graz	1 kg Säure neutralisiert an Kalk	Die Neutralisation von 1 kg Kalk kostet	Die Neutralisation von 100 kg Blöße kostet
	K	g	K	K
Salmiak	108,00	507,7	1,12	0,41
Buttersaures Ammoniak .	142,00	168,6	8,38	3,00
Buttersäure	83,74	261,2	3,18	1,17
Milchsäure	94,00	248,0	3,78	1,39
Ameisensäure	79,00	553,0	1,39	0,51
Glykoformazin	85,00	312,7	5,27	1,88
Salzsäure	8,00	269,8	0,29	0,11

Die Versuchsstücke wurden zusammen ausgegerbt; die hieraus erhaltenen Leder wiesen in bezug auf die Beschaffenheit des Narbens keine Unterschiede auf, so daß sämtliche Entkalkungsmittel in gleicher Weise einwirkten. Für ein sicheres und ungefährliches Entkälken sind nach HILDEBRAND Ammoniaksalze den freien Säuren vorzuziehen, wobei das Bad wiederholt benutzt werden kann, wenn es von dem freigemachten Ammoniak befreit wird. Dabei übt die durch das Ammoniak hervorgerufene Alkalität keine erhöhte lösende Wirkung auf die Blöße aus, im Gegenteil wird weniger gelöst.

Fig. 4.



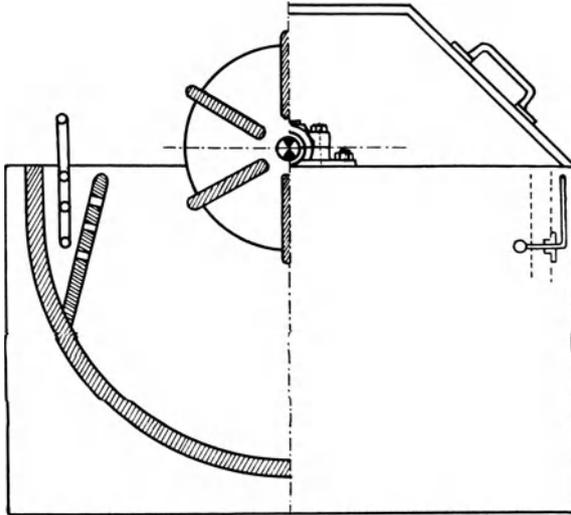
Vorderansicht des Haspelgeschirres.

Nach dem Auswaschen und Entkälken werden die Felle auf 32 bis 38° erwärmt, dann nochmals in dem oben beschriebenen kubischen Wagen (S. 7) abgemessen und hierauf so schnell wie möglich in das Beizgeschirr eingegeben. Dieses ist derart bemessen, daß es Häute aus zwei Wagen aufnimmt. Die Fig. 3, 4 u. 5 zeigen ein modernes Haspelgeschirr zum Beizen von leichten Fellen, wie Ziegen-, Schaffellen und Spalten zur Behandlung mit Kot- oder Kunstbeize.

Die inneren Dimensionen betragen: die Länge 1,40 m, die Breite 1,20 m und die Tiefe 0,75 m. Eine Kupferschlange, durch welche der Dampf durchgeleitet wird, ist an der hinteren Seite des Geschirres angebracht; damit die Felle mit dem Rohr nicht in Berührung kommen,

ist vor dem Rohr ein durchbohrtes Brett befestigt. Vermittelt eines anderen Rohres, welches so konstruiert ist, daß es nach innen oder nach außen umgedreht werden kann, wird die Beizbrühe vor dem Beizen angewärmt; dieses Rohr ist in der Abbildung nicht eingezeichnet. Man kann die Wärme vom Thermometer ablesen, auch wenn die Haspel läuft; die letztere soll etwa 20 Umdrehungen in der Minute machen. Das ganze Haspelgeschirr ist mit einem Deckel versehen, um die Wärme zu erhalten und um Luft und Licht den Zutritt zu verwehren, die

Fig. 5.



Querschnitt und Seitenansicht des Haspelgeschirres.

schädlich auf die Tätigkeit der Bakterien einwirken (Fig. 3). Ein solches Haspelgeschirr faßt 900 Liter und 25 Dutzend Narbenspalte mittlerer Größe, deren Blößengewicht etwa 500 kg beträgt.

Den Hundekot bezieht man am besten aus Hundezwingern, seine Zusammensetzung ist im II. Abschnitt angeführt. Bei seiner Verwendung wird er einfach in dem Beizgeschirr mit Wasser verdünnt¹⁾; man gibt fünf Bütten, die ungefähr 75 kg fassen, auf etwa 25 Dutzend Narbenspalte²⁾.

¹⁾ Ist der Kot stark verunreinigt, so verdünnt man ihn mit Wasser und filtriert durch einen Sack, oder man gibt den verdünnten Kot in ein Gefäß und läßt absitzen, wobei sich schwerere Steine und Schmutz zu Boden setzen. Der Hundekot aus Hundezwingern ist gewöhnlich so rein, daß er diese Prozedur nicht benötigt.

²⁾ Die verwendeten Hundekotmengen variieren in den verschiedenen Gerbereien recht bedeutend. In Trent Bridge Works (Nottingham) gibt man auf

Die benötigte Menge Hundekot hängt vom Zustande der Felle, vom Wetter und von der Qualität des Kotes selber ab¹⁾. Wenn die Wärme der Beize bei 40° gehalten wird, so verfallen die wie üblich geäscherten Felle, wenn sie gut ausgewaschen wurden, in ein bis drei Stunden²⁾.

Bei dem Beizen wird die Kalkseife zersetzt, wobei das Fett frei wird; in den Blößen wurde vor dem Beizen 0,151 Proz., nach dem Beizen 2,48 Proz. Fett vorgefunden. Man kann das freigemachte Fett zum größten Teil durch Ausstreichen herausbringen; aber in der modernen Praxis wird dies nicht bis zum äußersten getrieben, weil der Narben durch ein stärkeres Ausstreichen beschädigt werden könnte. Das überschüssige Fett wird dann aus dem trockenen Leder durch Benzin oder ein anderes Fettlösungsmittel in einem zweckmäßig konstruierten Apparat beseitigt.

Die in der Fig. 6 abgebildete Ausstreichmaschine wurde von JOHN TURNER im Jahre 1880³⁾ konstruiert und ist die einzige Maschinentype, welche sicher die Narbenspalte ausstreicht. Es ist leicht einzusehen, daß

100 kg Blößen 10 bis 15 kg feuchten Hundekots; in einer anderen englischen Gerberei verwendet man auf 100 Häute zu Geschirrlleder 145 Liter Taubenmist im Preise von 6,4 *M.* In einer deutschen Gerberei gibt man auf 100 kg Blöße 15 kg ziemlich trockenen Hundekots. Eine amerikanische Lederfabrik beizt 10 Dutzend Kalbfelle, von 4 kg Gewicht, mit 36 Liter breiartigem Hundekot. In einer italienischen Gerberei verwendet man 2 Liter Hundekot auf 20 Schaffelle, was etwa 4 kg Hundekot auf 100 kg Felle gleichkommt.

¹⁾ Eine deutsche Firma, welche trockenen Hundekot und Taubenmist zum Beizen liefert, empfiehlt, den Kot in einem warmen Raum bei 30° auszubreiten, mit einem Aufguß von Haferstroh, etwa 80 Proz. des Kotgewichtes, zu begießen und ununterbrochen umzuschaukeln, bis der Kot völlig aufgeweicht ist. Es können aber statt des Strohaufgusses auch andere Stoffe als Gärungsflüssigkeit verwendet werden, so z. B. Brühe aus Fleischabfällen, Molken oder eine Lösung von anorganischen Salzen, wie sie zur Züchtung von Bakterien verwendet wird und die man aus 2 Tln. Kaliumphosphat, 1 Tl. Magnesiumsulfat, 1 Tl. Calciumnitrat, 15 Tln. Calciumchlorid und 100 Tln. Wasser bereitet. Dieses Verfahren ist nichts anderes als eine Züchtung von Bakterien, von der Dr. BECKER festgestellt hat, daß sie für die Beizwirkung recht zweckdienlich ist. Ähnlich hat dies auch WOOD in seinen verschiedenen Abhandlungen dargetan (s. den VII. Abschnitt).

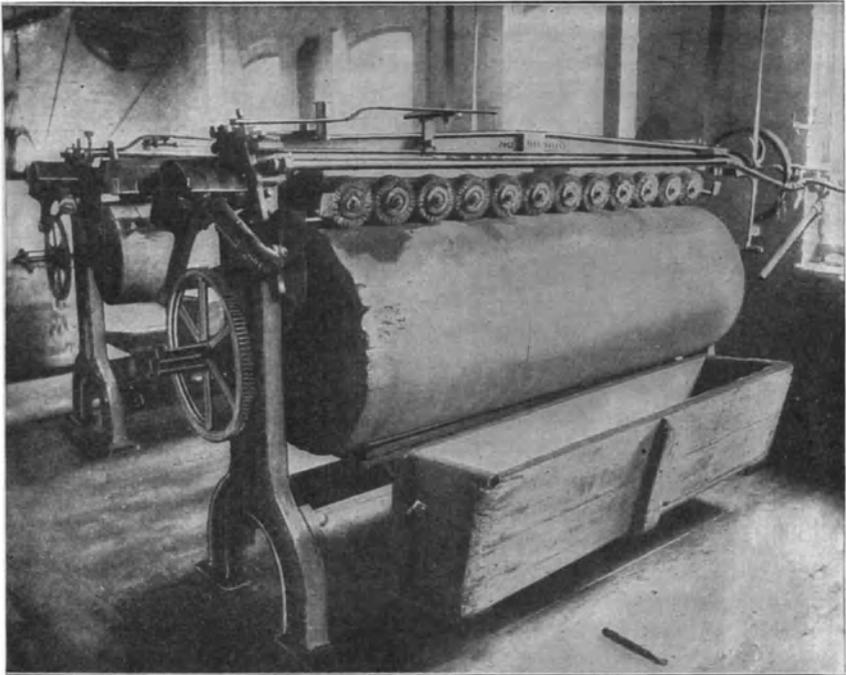
²⁾ Die Dauer des Beizens, um die Felle verfallen zu machen, wird verschieden angegeben. LAMB versichert, daß häufig eine halbe Stunde genügt, aber in Trent Bridge Works sind hierzu zwei bis drei Stunden nötig. Die Ursachen dieser Schwankungen sind im allgemeinen nicht ganz klar, aber sie sind teils von der vorhergehenden Bearbeitung (so von der Behandlung bei dem Fellhändler, der Äscherung usw.) und teils auch von dem benutzten Wasser abhängig.

³⁾ Die ursprüngliche TURNER-Ausstreichmaschine wurde im Jahre 1871 erfunden und auch in diesem Jahre in England (Nr. 1351 und 3310) und später auch in Amerika (Nr. 131480 vom 17. September 1872) patentiert.

die übliche, mit einem Spiralmesser versehene Glättmaschine den fein strukturierten Narben nur zu leicht schädigen kann. Bei der TURNEYS Ausstreichmaschine sind zähe, rotierende Bürsten angebracht, die sich gegen eine Holzwalze umdrehen, auf welche die Felle aufgelegt werden. Dabei wird durch ein Siebrohr 40° warmes Wasser in ununterbrochenem Strome zugeleitet.

Die ausgestrichenen Felle werden ungefähr 10 Minuten in kaltem Wasser ausgewaschen; dadurch wird die Wirkung der Beize aufgehoben

Fig. 6.



Sir JOHN TURNEYS Ausstreichmaschine für Schafnarbenspalte.

und auch der gelockerte Grund ausgewaschen. Hierauf kommen die Felle entweder in die Kleienbeize oder in die Pickelbrühe oder direkt in die Gerbbrühe, je nach der gewünschten Ledersorte.

Das Beizen von Häuten zu Geschirr- und Oberleder geschieht gewöhnlich mit dem Hühner- oder Taubenmist. Das Verfahren wird in verschiedenen Gerbereien auch recht verschieden ausgeführt, was vom Zustande der Blößen vor dem Beizen abhängt, nämlich ob sie direkt nach

dem Entfleischen gebeizt werden oder ob sie schon vorher teilweise entkälkt sind. Die Operation ist auch von dem Grade der Beizoperation vor der Ausgerbung, wie sie für besondere Zwecke nötig ist, abhängig; die folgenden drei Verfahren werden tatsächlich verwendet und kann man sie auch als typische Methoden betrachten.

Geschirrlleder. Etwa 50 kg Hühnermist werden in ein geeignetes Geschirr oder in ein Faß von etwa 225 Liter eingegeben; man gießt etwa 130 Liter Wasser von 38° zu und rührt tüchtig mit einer Holzstange oder mit einem Holzkolben durch, bis eine dünne Brühe entsteht. Man stellt nun das Faß in einen warmen Raum, damit sich die Temperatur bei etwa 20° hält; gewöhnlich bringt man es in das Kesselhaus oder eine andere warme Räumlichkeit. Dann rührt man jeden Tag zwei- bis dreimal um, bis die Brühe zu vergären anfängt, wozu gewöhnlich zwei Tage genügen.

Man bereitet sich nun eine Grube mit der nötigen Menge Wasser vor, wärmt dieses mittels eines Dampfrohres oder einer anderen Vorrichtung auf 20° an und setzt die Mistbrühe zu. Diese wird durch einen Sack oder ein Filter von Leinwand durchgeseiht, um Steine, feste Stoffe (Federn und andere fremde Stoffe) zurückzuhalten. Man legt jetzt die Häute in die volle Grube; sie werden dann zwei Tage hindurch drei- bis viermal aufgeschlagen. Nach zwei Tagen werden die Häute gewöhnlich ausgestrichen, indem man sie auf dem gewöhnlichen Baum mit dem Haareisen bearbeitet. Dann kommen die Häute in eine zweite Grube mit frischer Beizbrühe, die ähnlich wie vorher vorbereitet ist. Sind die Häute genügend gebeizt, wozu etwa drei Tage nötig sind, so nimmt man sie heraus und setzt sie nochmals mit einem Schieferschlicker aus. Manche Gerber bringen sie dann noch in eine Borsäurelösung, bevor sie zum Ausgerben kommen, was tatsächlich eine klarere Färbung hervorbringt. Die nachfolgende Häutepartie kommt in dieselbe Beizbrühe (die wieder auf 21° angewärmt werden muß), wo sie etwa zwei Tage genau so, wie vorher angegeben, behandelt wird, dann kommt sie in eine frisch angestellte Brühe, die man in der angegebenen Weise bereitet.

Wird ununterbrochen gearbeitet, so kommt die nächste Häutepartie zunächst auf zwei Tage in die alte Beize und wird erst dann in der frischen Beizbrühe ausgebeizt, so daß jede Partie stets zwei Tage in der alten und einen Tag oder länger in der frischen Beize verbleibt. Man kann auch die Beize mit frischem Wasser versetzen oder mit frischer Beize anscharfen.

Oberleder erfordert ein etwas stärkeres Beizen, wozu man häufig den Taubenmist verwendet. Die Beizbrühe wird bezüglich der Menge und Wärme des Wassers, sowie auch der Zeit des Auslaugens genau so, wie vorher angegeben, hergestellt.

Die Operation kann hier ebenso wie beim Geschirrleder, aber auch in der nachfolgenden Weise ausgeführt werden. Man bereitet sich vier Beizgruben vor, die zu einem Gang vereinigt werden. Die erste Grube ist die älteste, indem darin schon drei Häutepartien gebeizt waren; in der zweiten Grube sind bereits zwei und in der dritten Grube eine Hautpartie gebeizt worden, während die vierte frisch angestellt wird. Die enthaarten, entfleischten und gewässerten Häute kommen in die erste, völlig kalte Grube, wo sie den ersten Tag dreimal aufgeschlagen werden; dann kommen sie in die zweite Grube, deren Temperatur vorher auf 18° erhöht wurde, wobei sie durch die kalten Häute auf 16° herabsinkt. In dieser Grube werden die Häute zweimal aufgeschlagen und verbleiben darin über Nacht; den dritten Tag gibt man sie in die dritte Grube, deren Temperatur vorher auf 21° erhöht wird. Dann werden die Häute herausgenommen, vom Narben tüchtig ausgestrichen und in eine frische Beizbrühe eingegeben, die man aus frischem Mist auf die oben angegebene Weise herstellt; die Häute werden darin zweimal den Tag aufgeschlagen und werden dort, falls sie nicht genügend gebeizt sind, über Nacht gelassen. Den zweiten Tag dürften sie schon genügend verfallen sein, um sie am Baum austreichen und dann ausgerben zu können.

Wenn vielleicht irgend eine Haut nicht genügend gebeizt sein sollte, d. h. wenn der Kern im Inneren nicht genügend aufgeweicht wäre, gibt man sie noch in die Beize auf drei bis vier Stunden zurück, wobei die Brühe durch eine Dampfschlange auf 21° angewärmt wird.

Bei diesem Verfahren, das die Engländer „system of sets“ nennen, werden vier Gruben zu einem Gang vereinigt; die erste älteste Grube dient eigentlich bloß zum Auswaschen, während das eigentliche Beizen in der zweiten, dritten und vierten Grube stattfindet. In keine Grube sollen mehr als vier Häutepartien hineinkommen und die Temperatur soll nie über 21°, oder an der Außenseite über 24° hinausgehen. Wenn die Temperatur 24° übersteigen würde, so könnte der Narben schon gebeizt sein, bevor der Kern aufgeweicht wäre, wodurch der Narben spröde wird, was einen ungünstigen Einfluß, namentlich auch auf das Ausfärben des Leders zur Folge hätte, wo diese Ledersorte in der Regel gefärbt in den Handel kommt.

Das dritte Verfahren kann für die beiderlei Ledersorten angewandt werden und unterscheidet sich von den oben beschriebenen nur dadurch, daß man das Beizen statt in Gruben in einer Lattentrommel ausführt, worin die Häute ununterbrochen laufen. Diese Trommel bewegt sich in einer großen Grube, wobei sie zu zwei Dritteln in die Beizbrühe eintaucht. Diese wird wie gewöhnlich zubereitet, die Temperatur aber auf 24 bis 27° erhöht; man gibt die Häute in eine Lattentrommel ein, die

vier bis sechs Touren in der Minute macht. Gibt man die Häute morgens in die Trommel hinein und wird die Temperatur bei 21° gehalten, so sind sie abends genügend gebeizt. Sie werden dann aus der Trommel herausgenommen, ausgestrichen und in die Borsäurelösung eingehängt, worin sie über Nacht verbleiben, um den nächsten Morgen in die Gerbbrühe hineinzukommen.

Werden die Häute stark bewegt, so halten selbst die dicksten eine Temperatur von 24° , ja sogar 27° aus. Manche Gerber, die nach diesem Verfahren arbeiten, geben die Häute erst nachmittags in die Lattentrommel, wo sie in einer kühlen Beize etwa eine Stunde laufen und über Nacht darin verbleiben. Den nächsten Morgen wird die Beize auf 24° angewärmt und man läßt die Trommel laufen. Sind die Felle gegen Mittag genügend verfallen, um der nächsten Operation zugeführt zu werden, so nimmt man sie heraus.

Die oben beschriebenen drei Verfahren sind typisch für die in England angewandten Methoden, aber es gibt eine große Anzahl von verschiedenen Modifikationen. Dies hängt hauptsächlich von dem Kalkgehalt der Blößen, von der Anzahl der Façonarbeiten, von der Temperatur der Beize und von Umständen ab, unter welchen die Häute gebeizt werden, so daß man keine festen Regeln aufstellen kann. Auch das angewandte Äscherverfahren übt einen großen Einfluß aus. Man muß berücksichtigen, daß sich das Beizen der starken Häute oder sogar Kipse wesentlich vom Beizen der Ziegen- und Schaffelle unterscheidet, indem man hier mit einer zwei-, ja sogar dreifachen Hautstärke zu tun hat. Wird das Beizen bei einer Temperatur von 21° oder sogar 24° ausgeführt, so ist zu befürchten, daß der Narben erheblich beschädigt werden kann, bevor die Beize ins Innere der Haut eingedrungen ist, es sei denn, daß die Häute ununterbrochen laufen.

In einigen Fabriken werden anstatt der Lattentrommel große Haspeln verwendet. Ist die Grube genügend groß, so läßt man darin sowohl die Häute als auch die Beizbrühe laufen, wodurch die zum regelmäßigen und gleichmäßigen Beizeffekt nötige Bewegung hervorgebracht wird.

II. Abschnitt.

Chemie der Kotbeizen.

„Und nun, wie wir den Bau einer Uhr nur durch Auseinandernehmen ihrer Bestandteile zu erkennen vermögen, kann man auch die Natur nicht anders erkennen, als daß man sie in ihre Bestandteile zerlegt, was wohl am besten durch chemische Methoden geschehen kann.“
Jos. Gianvill, 1668.

Prof. H. R. PROCTER gab in seinen „Principles“, S. 153 u. f., eine recht vollständige Darstellung der chemischen Entkalkung sowie der Kot- und Kleienbeize. MEUNIER und VANEY in ihrer „La Tannerie“ 1903 gaben eine allgemeine Übersicht von unserer Kenntnis dieser Prozesse bis zu jener Zeit. Beiderlei Abhandlungen sind recht nützlich, aber sie behandeln den Stoff bloß in allgemeiner Weise. Auch in JETTMARS „Praxis und Theorie“ (Berlin, Springer, 1901), S. 133 und seinem „Handbuch der Chromgerbung“ (Leipzig, Schulze, 1913), S. 302 f. findet der Leser viele wichtige Angaben, besonders bezüglich der praktischen Ausführung.

Wir werden zunächst das Beizen vermittelt eines Aufgusses von Hundekot besprechen, was wohl die Kenntnis der sämtlichen übrigen Beizprozesse erleichtern dürfte.

Was die rein chemische Wirkung der Beize anbelangt, so löst sie den in der Haut enthaltenen Kalk ¹⁾ auf, womit ein Teil der Haut-

¹⁾ Die geäscherten Schafnarbenspalte oder Schaffelle, welche zum Spalten geäschert wurden, enthalten 3 bis 6 Proz. Kalk, CaO, auf den Trockengehalt der Felle gerechnet (s. die Fußnote S. 5) und etwa 80 Proz. Wasser. In einem typischen Falle hat man gefunden, daß in den vollgeäscherten Narbenspalten der Kalk in folgender Weise verteilt war:

Freier ungebundener Kalk, CaO (in der Trockensubstanz)	1,7	Proz.
Kalk mit der Hautsubstanz verbunden	2,5	„
Kalk als Carbonat oder andere Verbindungen	1,4	„
<u>Zusammen</u>	<u>5,6</u>	<u>Proz.</u>

Es waren also 75 Proz. des Gesamtkalkes als Alkali zugegen. Schneidet man während des Beizens das Fell an und befeuchtet die Schnittfläche mit einer Phenolphtaleinlösung, so kann man das Vorschreiten des Beizens ver-

substanz, die vorher mit dem Kalk verbunden war, freigemacht und hierauf mehr oder weniger aufgelöst wird.

Wird eine frische Kotbeize angestellt, dann eine halbe Stunde gekocht und auf 35° abgekühlt, so wird damit der Kalk aus der Haut in ähnlicher Weise wie durch die gewöhnliche Kotbeize entfernt, aber die angeschwellte Haut wird darin viel langsamer verfallen als in ungekochter Beize. Es werden nämlich Bakterien und Enzyme durch das Kochen der Beizbrühe völlig zerstört, so daß die Wirkung der Beize nur auf ihre chemischen Bestandteile zurückzuführen ist.

1. Die chemische Zusammensetzung der Exkremente.

Die Mineralstoffe in den tierischen und menschlichen Exkrementen sind gut bekannt, weil man den Verdauungs- und Ernährungsprozeß in den physiologischen Laboratorien genau studiert hat, aber die organischen Bestandteile kennen wir nur wenig, das Gesamtgewicht der bis jetzt einzeln bestimmten erreicht lange nicht die Gesamtmenge der vorhandenen organischen Stoffe.

Die Annahme, daß die Exkremente bloß die Rückstände der aufgenommenen Nahrung enthalten, wäre ganz falsch. STRASSBURGER¹⁾ meint, daß die Bakterien allein ein Drittel der Trockensubstanz ausmachen. Dazu sei bemerkt, daß die Schleimhäute des Darmes einen wichtigen, ausscheidenden Schlauch für Eisen, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure abgeben, wie durch Analysen der menschlichen und tierischen Exkremente nach längerem Fasten bewiesen wurde²⁾. Auch wenn keine stickstoffhaltige Nahrung aufgenommen wird, enthalten die trockenen Exkremente dennoch stets 4 bis 8 Proz. Stickstoff; bei einem mit Fleisch gefütterten Hunde enthielten sie 6,5 Proz. davon.

Bei der chemischen Analyse der Fäkalien werden die Mineralstoffe in der Asche ähnlich wie in der Asche von anderen organischen Stoffen bestimmt, wobei man aber die Gegenwart der Phosphate berücksichtigen muß. Die Fäzes werden zunächst verkohlt und die Salze durch schwache Essigsäure entfernt; der Rückstand wird dekantiert, dann mit destilliertem

folgen und man findet, daß der Ätzkalk in sehr kurzer Zeit verschwindet, wobei die Hautfasern plötzlich verfallen. Wir werden hierüber noch ausführlicher in dem III. Abschnitt sprechen. Nach dem Beizen beträgt der in der Haut enthaltene Kalk, CaO, 0,5 bis 0,9 Proz. auf die Trockensubstanz gerechnet. Dieser Kalk reagiert völlig neutral und ist mehr oder weniger an die Hautfaser gebunden. Der genaue Zustand, in welchem sich der Kalk nach dem Beizen in der Haut befindet, ist nicht bekannt, und es wäre dies ein recht interessantes Objekt für die Forschung.

¹⁾ SCHMIDT und STRASSBURGER, „Die Fäzes des Menschen“ (Berlin, Hirschwald, 1901).

²⁾ LAMBLING, „Précis de Biochimie“ 1911, S. 221.

Wasser ausgewaschen und völlig verascht. Die Essigsäurelösung und die Waschwässer werden zu der Asche zugesetzt, bis zur Trockne verdampft und schwach geglüht, damit sich die Acetate zersetzen (vgl. Bull. 46, U. S. Dept. of Agriculture, Washington 1899).

Bei Bestimmung der Fette werden die getrockneten Fäzes mit Sand zerkleinert und mit Äther im Soxhlet extrahiert. Die Fette sind hier zugegen als

1. neutrale Fette,
2. freie Fettsäuren,
3. in Äther lösliche alkalische Seifen, zuletzt
4. als geringe Mengen von Kalk- und Magnesiaseifen, die in dem Rückstande im Soxhlet zurückbleiben.

Bezüglich der Details über die Trennung und Bestimmung der Fette siehe BENEDIKT-ULZER: „Analyse der Fette und Wachsarten“ (Berlin, Springer, 1908, 5. Aufl.) und LEWKOWITSCH: „Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie“ (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1906).

Die Trennung und Bestimmung der organischen Bestandteile in den Fäkalien ist eine der schwierigsten Arbeiten der physiologischen Chemie, und zur Beschreibung sämtlicher angewandten Methoden wäre eine besondere Abhandlung nötig, was das Ausmaß der vorliegenden Schrift überschreiten würde. Man kann die nötigen Auskünfte aus HOPPE-SEYLER und THIERFELDER: „Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse für Ärzte“ (Berlin, Hirschwald) und ALLENS: „Commercial Organic Analysis“, IV. Bd., schöpfen; auch findet man viele nützliche Informationen in der Schrift RENÉ GAULTIERS: „Précis de Coprologie Clinique“ (Paris, Baillièrre et fils, 1907).

Wir wollen hier bloß die Resultate einer größeren Anzahl von Analysen des Hundekotes wiedergeben, die WOOD u. a. ausgeführt haben, sowie die Wirkung der verschiedenen Bestandteile auf die Haut besprechen. Es werden aber noch bedeutend mehr Versuche und Untersuchungen nötig sein, bis die völlige Wirkung der Kotbeize aufgeklärt sein wird, aber das Problem kann nur durch Versuche in Gegenwart von verschiedenen Stoffen gelöst werden.

Die Analyse von rohem Hundekot aus Hundezwingern hat gezeigt, daß 1000 g frischer Hundekot etwa 150 g Trockensubstanz¹⁾ enthält, welche die folgende Zusammensetzung aufweist:

Natriumchlorid (NaCl) und Natriumsulfat, Na ₂ SO ₄	2,1 g
Natriumammoniumphosphat, Na AmHPO ₄ + 4 H ₂ O	14,0 g
Erdphosphate, hauptsächlich Calciumphosphat, Ca ₃ (PO ₄) ₂	33,6 g
Eisenphosphat, Fe ₂ (PO ₄) ₂	0,87 g
Calciumsulfat, CaSO ₄	1,94 g

¹⁾ Ein anderes Muster enthielt bloß 135 g Trockensubstanz.

Kieselsäure, SiO_2	3,40 g
Gelöster Kalk als Calciumoxyd, CaO	1,42 „
Sämtliche gelöste Phosphorsäure, P_2O_5	4,00 „
Nicht flüchtige organische Säuren (als Milchsäure berechnet)	3,00 „
Flüchtige organische Säuren (als Essigsäure berechnet)	2,20 „
Amine (als Ammoniak berechnet)	6,20 „
Enzyme	3,66 „
Stickstoffverbindungen, soweit sie in den vorhergehenden nicht enthalten sind, bestehend aus komplexen Amidosäuren, Leucin, Tyrosin, Xanthin und anderen Purinbasen, Indol und Skatol	17,00 „
Organische Stoffe, Zellulose u. a., zumeist unlöslich, Fette und Seifen inbegriffen	70,00 „

Aus der Trockensubstanz werden mit den verschiedenen Lösungsmitteln nachfolgende Stoffmengen extrahiert:

Mit Wasser, H_2O	24,03 Proz.
„ Alkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$	22,27 „
„ Schwefelkohlenstoff, CS_2	15,57 „
„ Trichloräthylen, C_2HCl_3	14,45 „
„ Petroleumäther (Gasolin)	13,23 „

Die FEHLINGsche Lösung reduzierenden Kohlenhydrate (Zucker) wurden in den analysierten Mustern Hundekot nicht vorgefunden.

Der Aschengehalt des trockenen Hundekotes bei Fleischdiät¹⁾ wechselt zwischen 20 bis 34,27 Proz. und weist nachfolgende Zusammensetzung auf:

Kieselsäure, SiO_2	7,04 Proz.	Kalk, CaO	25,29 Proz.
Kohlendioxyd, CO_2	4,62 „	Phosphorpenoxyd, P_2O_5	26,41 „
Schwefelsäureanhydrid, SO_3	7,37 „	Magnesiumoxyd, MgO	15,52 „
Eisenoxyd, Fe_2O_3	4,22 „	Chlor, Cl	1,50 „
		Alkalien	5,53 „

Ein 30 kg schwerer Hund, mit gemischtem Futter aus 500 g Fleisch und 200 g Stärke gefüttert, gab 78,6 g trockenen Kot mit 23,76 Proz. Asche von nachfolgender Zusammensetzung:

Kalk, CaO	22,3 Proz.	Schwefelsäureanhydrid, SO_3	5,0 Proz.
Phosphorpenoxyd, P_2O_5	25,4 „	Chlor, Cl	0,2 „
Eisenoxyd, Fe_2O_3	10,6 „	Alkali	1,1 „
Magnesiumoxyd, MgO	9,8 „		
In Salzsäure unlöslich	21,8 Proz.		

Es ist einleuchtend, daß die Zusammensetzung des Hundekotes von dem gereichten Futter abhängt, und es wurde festgestellt, daß die analysierten Fäkalien von Hunden herrührten, die mit gekochtem Pferdefleisch und Hafermehl in etwa gleichen Mengen gefüttert waren. Manchmal wird Holzkohle oder Kohl dem Futter zugesetzt, wo dann der Kot

¹⁾ GAULTIER. Siehe auch die im VI. Abschnitt angeführten Analysen.

dunkel gefärbt ist. Diese dunkle Färbung muß man aber sorgfältig von der dunkeln Färbung des zersetzten Hundekotes unterscheiden.

Dabei müssen aber auch die Harnprodukte beachtet werden, weil sie in den Fäkalien aus Hundezwingern, obwohl in verschiedenen Mengen, stets zugegen sind.

Der Gesamtstickstoff betrug in 1520 cm³ Harn 15,9 g¹⁾, und 100 g desselben sind wie folgt verteilt:

Harnstoff	85,9 Proz.	Kreatinin	3,3 Proz.
Ammoniak, NH ₃	4,1 „	Harnsäure	0,5 „
In den übrigen Verbindungen		5,7 Proz.	

Die anorganischen Verbindungen enthielten:

Schwefel als Sulfate	3,31 Proz.
Phosphorpentoxyd, P ₂ O ₅	3,98 „
Chlor, Cl	6,30 „

Der Harn von Fleischfressern reagiert sauer, von Pflanzenfressern neutral oder alkalisch.

Der Harnstoff, die hauptsächlichste Stickstoffverbindung, vergärt durch einige Bakterienarten sehr schnell und zersetzt sich zuletzt in Ammoniumcarbonat, so daß eigentlich dieser in der Beize seine Wirkung ausübt.

Auch die Harnsäure kommt im Harn der Fleischfresser vor, aber ihre Menge ist im Vergleich zum Harnstoff sehr gering. Die Pflanzenfresser scheiden zumeist die Hippursäure (Benzoylglykokoll, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{NHC.H}_5\text{O} \\ \text{COOH} \end{matrix}$) aus und dieser Unterschied vermag auch abweichende Beizeffekte hervorzubringen, wobei die Exkremente von Pflanzenfressern viel geringer sind als diejenigen von Fleischfressern, wie z. B. vom Hunde. In dieser Hinsicht sind die Unterschiede schwer aufzuklären; so hat man z. B. gefunden, daß Exkremente eines Löwen, der ausschließlich mit Fleisch gefüttert wurde, eine geringere Beizwirkung aufwies als der gewöhnliche Hundekot. Auch wenn sie einige Wochen belassen wurden, damit sich die Bakterienflora entwickelte, war das Resultat ein gleiches.

Eine Analyse des Löwenkotes ergab nachfolgende Resultate:

Wasser	59,2 Proz.
Asche	21,1 „
Kalk, CaO	10,3 „
Phosphorpentoxyd, P ₂ O ₅	10,67 „
Organische Stoffe	19,7 „

Der Hundekot enthält einige nicht flüchtige Basen der Puringruppe, wie Xanthin (C₅H₄N₄O₂) und Guanin (C₅H₅N₅O), aber ihre Wirkung

¹⁾ ABDERHALDEN, „Handbuch der physiologischen Chemie“.

in der Beize wurde nicht studiert. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich diese und ähnliche Verbindungen während des Beizens durch Selbstverdauung verschiedener Proteide bilden ¹⁾. Die Menge der Fette in trockenem Kot beträgt 10 bis 11 Proz. Auch Cholesterol war zugegen ²⁾. Ein Teil des Fettes ist als Kalk- oder Magnesiumseife vorhanden, ein anderer in der Form einer Emulsion, die wahrscheinlich eine wichtige Rolle bei dem Beizprozeß spielt. Die Wirkung der im Kot enthaltenen Fette ist eines von den Problemen, die weiter untersucht werden müssen.

Die Farbstoffe des Kotes sind fast sämtlich von Gallenprodukten abgeleitet. Die meisten findet man in dem Petroleumextrakt, welcher weit mehr Farbstoffe enthält als der Chloroformextrakt. MERCK in Darmstadt hat folgende Gallenfarbstoffe hergestellt: Bilihumin, Biliprasin, Bilirubin, Bilifuscin und Biliverdin ³⁾. Soweit WOOD feststellen konnte, üben sie gar keine Beizwirkung aus, aber soweit sie das Leder ausfärben, sind sie recht schädlich.

Einige Versuche über die Wirkung der Galle werden in dem VI. Abschnitt beschrieben. Vor kurzem hat EBERLE (in seinem E. P. 21 202, 1909, s. den VII. Abschnitt) vorgeschlagen, der die pankreatischen Enzyme enthaltenden Beize einen Anteil von Gallensaft zuzusetzen, um sie mehr wirksamer zu machen. Hierüber wird noch in dem V. Abschnitt ausführlicher gesprochen.

2. Die Reaktionen des Hundekotes.

Die organischen Säuren sind zumeist als Natron- und Kalksalze zugegen. Der Darmsaft enthält Natriumcarbonat, aber dieses wird durch die im Darne vorhandene Milchsäure neutralisiert, so daß die Exkremente gewöhnlich schwach sauer reagieren. Eine frische Kotbrühe gibt daher mit Lackmus eine schwach saure Reaktion, aber beim Eingeben der Blößen wird die Säure sofort neutralisiert, so daß der Beizprozeß zuletzt in einem neutralen oder alkalischen Medium stattfindet, wobei die Menge des von den freien Säuren beseitigten Kalkes recht gering ist.

Die Azidität einer frisch hergestellten und filtrierten Kotbeize (mit N/5-Soda titriert, unter Verwendung des Phenolphthaleins als Indikator)

¹⁾ MANN, „Chemistry of the Proteids“ 1906, S. 432.

²⁾ Das Cholesterol wurde durch Extraktion des trockenen Kotes mit Äther und Verseifung mit alkoholischer Kalilauge erhalten, worauf das Unverseifbare mit Äther geschüttelt und zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und mit Tierkohle entfärbt wurde; beim Abkühlen scheiden sich die charakteristischen Cholesterolkristalle aus. HOPPE-SEYLER fanden 1 bis 4 Proz. Cholesterol in den Fäzes. Siehe auch GAULTIER, „Précis de Coprologie Clinique“, S. 169.

³⁾ Bezüglich der quantitativen Bestimmungen der Gallenfarbstoffe siehe GAULTIER, „Coprologie“, S. 159.

wurde gleich 10 cm³ N/1-Säure auf 1000 cm³ Beize festgestellt. 900 Liter der angewandten Beizbrühe würden daher bloß 250 g Kalk, CaO, neutralisieren.

Eine genaue Bestimmung der Azidität oder Alkalinität von Beizbrühen ist bei der üblichen Anwendung von Indikatoren nicht so leicht auszuführen, weil die Endreaktionen nicht scharf genug sind. Die oben erwähnte Kotbeize reagierte gegen Methylorange und Lackmus alkalisch, aber gegen Phenolphthalein sauer; die Resultate variieren demnach etwas je nach der Menge der zur Titration verwendeten Beizbrühe und nach der Stärke der verwendeten Säure oder Alkali. In den Laboratorien von Trent Bridge in Nottingham und von DOERR & REINHART in Worms wird die folgende Methode angewendet:

Die Beizbrühe wird durch ein hartes Filter (Schleicher & Schüll, Nr. 602, von 18¹/₂ cm Durchmesser) filtriert, 50 cm³ des Filtrates werden mit vier Tropfen einer Phenolphthaleinlösung (10 g in 300 cm³ Alkohol gelöst) und mit N/5-Säure oder Alkali je nach Bedarf titriert.

Wenn man die Azidität durch Zusatz von überschüssigem Alkali und Rücktitrierung bestimmt, so findet man eine größere Säuremenge als bei der direkten Titration. Im oben erwähnten Falle wurde bei solcher indirekten Titration eine Azidität festgestellt, die 18 cm³ N/1-Säure auf 1000 cm³ Beizbrühe entspricht.

Setzt man zu einer frisch filtrierten Beizbrühe ein Alkali zu, so entsteht ein flockiger Niederschlag, welcher wahrscheinlich durch Zersetzung von Proteidverbindungen mit schwachen organischen Säuren¹⁾ entsteht; das Alkali verbindet sich mit den letzteren und macht die Proteide frei. Da solche Verbindungen zweifellos durch den in den Blößen vorhandenen Kalk entstehen, so ist leicht einzusehen, daß die zur Neutralisierung von Kalk benötigte Azidität größer sein kann, als bei der direkten Titration.

Zur Prüfung von Beizbrühen kann auch die Methode, welche WOOD zur Bestimmung von Säure in Lohbrühen vorgeschlagen hat, benutzt werden; dabei wird das elektrische Potential zwischen einer Wasserstoffelektrode in der Beizbrühe und einer normalen Kalomelektrode zur Bestimmung des neutralen Punktes ermittelt (bezüglich der Details s.

¹⁾ Wahrscheinlich das Syntonin oder Verbindungen ähnlicher Natur (s. ALLEN, „Comm. Org. Anal.“ IV, S. 4). Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß die Beizbrühen eine schwache Linksdrehung des polarisierten Lichtes aufweisen.

Siehe auch die Fußnote in der Abhandlung VAN LIERS, „Über die interfibrilläre Substanz der Lederhaut bei Säugetieren“ in der „Zeitschr. f. physiol. Chem.“ 61, 2. Heft und im „Collegium“ Nr. 376 vom 18. September 1909, S. 323.

den III. Abschnitt), wozu das von Dr. SAND erfundene Potentiometer angewendet wird ¹⁾. 100 cm³ filtrierter Beizbrühe, in dieser Weise mit N/10-Soda oder Salzsäure bis zur Erreichung eines Potentials von 0,69 Volt (bei welchem Punkte das Phenolphthalein von farblos zu rosa übergeht) behandelt, ergaben nachfolgende Resultate:

Nr.	Kotbeize	Reaktion	Die zur Neutralisation verbrauchten cm ³ des N/10-Alkali oder Säure
1	FrISCHE Brühe vor der Verwendung .	sauer	7,4 cm ³ Alkali
2	Dieselbe nach der Verwendung . . .	alkalisch	0,57 „ Säure
3	FrISCHE Brühe vor der Verwendung .	sauer	8,1 „ Alkali
4	Dieselbe nach der Verwendung . . .	alkalisch	3,25 „ Säure
5	Gebrauchte Brühe nach d. Verwendung	„	5,00 „ „
6	Erschöpfte Beizbrühe	„	6,6 „ „

Die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen sind viel genauer, als diejenigen nach der kolorimetrischen Methode. Die Beizbrühen nach ihrer Verwendung erscheinen bei der elektrometrischen Methode meistens alkalisch, während sie gegen Phenolphthalein neutral reagieren, vielleicht infolge einer Einwirkung der Beizbestandteile auf den Indikator.

Das Potential betrug bei dem Neutralpunkt, wenn die Hilfselektrode mit N/1-Kaliumchlorid angefüllt war, 0,69 Volt. Infolgedessen zeigen die Potentiale unter diesem Punkte die saure und über diesem Punkte die alkalische Reaktion an. Dieser Apparat ist deshalb für die Kontrolle des Beizprozesses recht brauchbar. Das anfängliche Potential ermöglicht auch, die Wasserstoffionen-Konzentration in der Kotbeize zu bestimmen (s. den III. Abschnitt). So wurde festgestellt, daß die Wasserstoffionen-Konzentration in der Brühe während des Beizens von $10^{-5,2}$ auf $10^{-7,4}$ abgenommen hatte.

Solche Aziditäten, wie sie nach dieser Methode festgestellt wurden, nämlich 7 bis 8 cm³ N/10-Säure in 100 cm³, sind viel zu groß, wenn sie nur mit einer Lösung von freien Säuren angestellt werden sollten. Die Ionisation muß bei Gegenwart einer genügenden Menge von neutralen Salzen derselben Säuren fast völlig unterdrückt werden, um bei der Kotbeize ähnliche Resultate zu erhalten.

¹⁾ Siehe die Abhandlung „The Employment of the Electrometric Method for the Estimation of the Acidity of Tan Liquors“ von H. J. S. SAND und D. J. LAW in J. S. Ch. I. 1911, S. 3; auch den II. Teil von WOOD, SAND und LAW, ebenda, S. 872.

Die folgende Tabelle gibt die in einer Serie von Beizbrühen gefundenen Werte an, wobei die Brühen aus dem Hundekot der Hundezwinger hergestellt wurden.

Beizbrühen in dem elektrometrischen Apparat.

Nr.	Δ	Die zur Neutralisation von 50 cm ³ Brühe benötigten cm ³ N/10 — KOH bei 0,69 Volt	Δ	Die zur Neutralisation von 50 cm ³ Brühe benötigten cm ³ N/10 — HCl bei 0,69 Volt	Die analysierte Beizbrühe
	vor dem Beizen		nach dem Beizen		
	Volt		Volt		
A 1	0,622	1,95	—	—	Frische Kotbeize
A 2	—	—	0,747	1,9	A 1 nach 2 Häutepartien
B 1	0,607	3,7	—	—	Frische Kotbeize
B 2	—	—	0,770	3,1	B 1 nach 3 Häutepartien
C 1	0,580	4,3	—	—	Frische Kotbeize
C 2	—	—	0,762	2,8	C 1 nach 2 Häutepartien
D 1	0,580	5,2	—	—	Frische Kotbeize
D 2	—	0,8	0,680	—	D 1 nach 1 Häutepartie
E 1	0,570	6,2	—	—	D 2 nach Zusatz von 4 Eimern Hundekot
E 2	—	—	0,720	0,8	E 1 nach 1 Häutepartie
F 1	0,610	3,0	—	—	Frische Kotbeize
F 2	—	0,5	0,680	—	F 1 nach 1 Häutepartie

Die Reaktionen von Kotbeizen (ausgedrückt in cm³ N/1-Alkali oder Säure pro Liter Beizbrühe bei einer Serie von Schaffellen), wobei die ausgewaschenen Blößen zunächst eine Stunde in alter Beize gelaufen sind, aus welcher sie dann wieder herausgenommen und in eine frisch bereitete Beize gegeben wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Die Beizbrühe	Vor	Nach
	der Behandlung der Felle	
Alte Beize	Neutral	28 cm ³ Säure
Frische Beize	10 cm ³ Alkali	Neutral
Alte Beize	Neutral	40 cm ³ Säure
Frische Beize	11 cm ³ Alkali	Neutral

Diese Zahlen wurden durch die gewöhnliche kolorimetrische Methode, S. 27, erhalten.

Wenn wir die Alkalinität der fortgelassenen, alten Beizbrühe und die Azidität der frischen neutralisierten Beize zusammenrechnen, erhalten wir bei der Nr. 1 und Nr. 2 38 cm³ N/1-Säure und für die

Nr. 3 und Nr. 4 51 cm³ N/1-Säure. Multipliziert man mit 810 (das Volumen der Beizbrühe abzüglich des Volumens der trockenen Felle), so findet man, daß die Felle mit 30,78, bzw. 41,31 Liter N/1-Säure neutralisiert wurden. Nachdem nun 1 Liter N/1-Säure 28 g Kalk neutralisiert, folgt hieraus, daß durch die Kotbeize im ersten Fall 862 g, im zweiten 1157 g Kalk beseitigt wurden.

500 kg der feuchten ausgewaschenen Narbenspalte, wie sie in das Haspelgeschirr eingegeben werden, enthalten annähernd 0,5 Proz. Kalk, CaO, also insgesamt 2500 g. Nachdem, wie aus der Tabelle S. 29 ersichtlich, die in der frischen Kotbrühe enthaltene freie Säure $10 \times 810 \text{ cm}^3$ normaler Alkalilösung zu neutralisieren vermag, was 225 g Kalk entspricht, könnten dadurch höchstens 9 Proz. des in den Häuten enthaltenen Kalkes neutralisiert werden ¹⁾.

Es wird aber eine bedeutende Menge Kalk aus den Fellen beseitigt, die man später nicht in der Lösung vorfindet, weil der Kalk auch in unlöslicher Form während des Beizens niedergeschlagen wird. Bei einem Versuche, wo die Menge von solch unlöslichem Kalk bestimmt wurde, erhielt man nachfolgende Zahlen:

Kalk, CaO, in 1 Liter Kotbeize	
Vor der Behandlung	Nach derselben
Gelöster Kalk 0,19 g	0,485 g
Ungelöster Kalk 0,13 g	0,485 g
Zusammen 0,32 g	0,970 g

Es sei bemerkt, daß die Menge des unlöslichen Kalkes in höherem Maße anwächst, als diejenige des löslichen, ein Beweis, daß ein Teil des Kalkes der Felle in unlöslicher Form niedergeschlagen wurde. Die Menge des gelösten Kalkes in 1 Liter Beizbrühe hat sich um 0,295 g, diejenige des ungelösten um 0,355 g, die Menge der beiden um 0,650 g erhöht; das Verhältnis zwischen dem gelösten und ungelösten Kalk war in der frischen Beize ursprünglich wie 1,46 : 1, in der gebrauchten aber wie 1 : 1, so daß in dem oben angeführten Falle der aus den Fellen entfernte Kalk etwa zur Hälfte (54,5 Proz.) in unlöslicher Form ausgeschieden wurde, und zwar zum Teil als Calciumphosphat, der Rest vielleicht als Calciumoxalat. Man kann nämlich in dem Rückstand der Kotbeize unter dem Mikroskop Kristalle von Calciumoxalat unterscheiden. Die Oxalsäure wird durch Tätigkeit der Bakterien gebildet, wie ZOPF ²⁾ und BANNING ³⁾ dargelegt haben; aber ihre Bestimmung

¹⁾ EITNER behauptet in „Der Gerber“ 1898, Nr. 566, S. 77, daß die in der Kotbeize enthaltenen Säuren und sauren Verbindungen nur sehr wenig oder gar keinen Kalk zu neutralisieren vermögen.

²⁾ „Ber. d. deutschen botan. Ges.“ 18, 32, 1900 u. J. S. Ch. I. 1900, S. 386.

³⁾ „Centralbl. d. Bakt. u. Parasitenkde.“ 8 [2], 393 u. J. S. Ch. I. 1902, S. 1151.

in der Beize ist sehr schwer, nachdem eine verlässliche analytische Methode besonderen Scharfsinn erfordert. Eine geeignete Methode ist neulich von A. GRÉGOIRE und E. CARPIAUX ausgearbeitet worden ¹⁾.

Weitere 30 bis 40 Proz. Kalk werden aus den Fellen durch die chemische Wirkung von komplexen Aminen auf organische Säuren und durch den mechanischen Effekt der Haspel oder des Walkfasses beseitigt, so daß man mehr oder weniger das folgende Endresultat erhält:

Kalk, CaO, durch freie Säuren neutralisiert	9 Proz.
„ durch komplexe Amine aufgelöst	25 „
„ niedergeschlagen	30 „
„ in den Häuten zurückgeblieben	36 „
Zusammen . . 100 Proz.	

Der in den Fellen zurückbleibende Kalk ist nicht als CaO, sondern zumeist als neutrale Salze vorhanden (s. die Fußnote zur S. 21). Einige von diesen neutralen Salzen scheinen während des Beizens von der Haut absorbiert zu sein, denn als verschiedene Stücke einer und derselben Haut in häufigen Intervallen während der Operation auf die Asche untersucht wurden, hat man gefunden, daß der geringste Aschengehalt in etwa zehn Minuten vorhanden ist, und daß er danach bedeutend anwächst. Die Resultate sind aus der nachfolgenden Tabelle und graphisch aus Fig. 7 (S. 33) ersichtlich, in welcher letzterer A

Schwankungen im Aschengehalt während des Beizens.

Zeitdauer des Beizens	Asche in dem Trockengehalt	
	des gewaschenen Narbenspaltes (A)	des geäscherten Schaffelles (B)
	Proz.	Proz.
0 Minuten	2,88	7,03
5 „	2,91	—
10 „	3,20	3,54
15 „	4,80	—
20 „	4,08	4,24
25 „	4,29	—
30 „	4,85	5,19
35 „	4,59	—
40 „	4,70	5,45
45 „	4,60	—
50 „	4,45	5,67
55 „	4,42	—
60 „	—	5,00

¹⁾ „Bull. Soc. Chem. Belg.“ Nr. 26, S. 431—434, 1912.

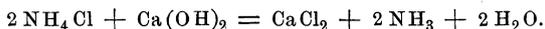
einen vorher ausgewaschenen Narbenspalt, woraus der Kalk soweit als möglich ausgewaschen wurde, *B* ein nicht ausgewaschenes Schaffell darstellt. In den beiden Fällen macht sich ein Effekt der Absorption der anorganischen Stoffe recht bemerkbar. Dabei ist bloß ein Teil dieser Wirkung zu erkennen, weil eine gewisse Menge der Hautsubstanz aufgelöst wurde.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Menge des gelösten Kalkes in Grammen vor und nach dem Beizen der Felle an, und zwar in 1 Liter der filtrierten Kotbeize:

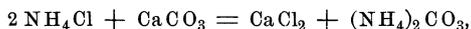
Nr.	Beize	Vor	Nach	Zunahme von Kalk, Ca O g
		der Behandlung		
		g	g	
1	Frische Beize	0,108	0,62	0,512
2	" "	0,34	0,72	0,38
3	" "	0,20	0,52	0,32
4	" "	0,19	0,49	0,30
5	Alte Beize	0,54	0,84	0,30
6	" " , die Blößen nicht gewaschen	0,98	1,38	0,40
7	Französischer Kotankauf. .	0,308	0,548	0,24

Die Grenzzahl der gelösten Menge Kalk, der als Kalkverbindungen in der normalen Beizbrühe enthalten ist, beträgt etwa 1 g in 1 Liter. Ist mehr Kalk in der Brühe zugegen, so hören die Felle zu verfallen auf. Setzt man nun frischen Kot zu, so wird das Verfallen weiter fortschreiten, aber die Menge des gelösten Kalkes wächst nicht an; ein Überschuß von Kalk wird teils als Phosphat, teils als Oxalat niedergeschlagen, wie oben ausgeführt wurde.

Die Type der Reaktion, nach welcher der Kalk aufgelöst wird, ist der Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Kalk ähnlich und kann durch die nachfolgende Formel ausgedrückt werden:



Ist der Kalk in den Fellen als Calciumcarbonat vorhanden:



so werden durch jedes Molekül des neutralisierten Kalkes zwei Moleküle Ammoniak freigemacht.

JEAN hat festgestellt, daß die Entwicklung von Ammoniak regelmäßig fortschreitet, solange das Beizen dauert, und daß die Beize für den weiteren Gebrauch untauglich ist, sobald das freie Ammoniak 0,2 g im Liter erreicht. Wird aber der Überschuß an Ammoniak durch Zusatz von Phosphorsäure neutralisiert, die ebenfalls den in den Fellen

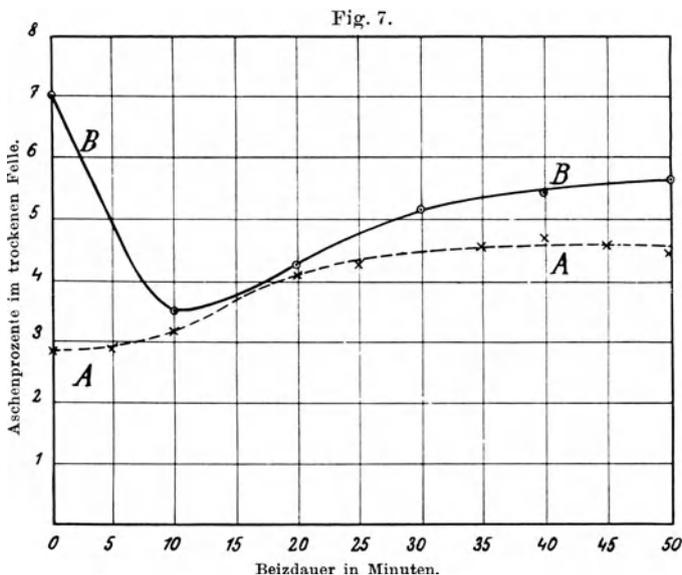
enthaltenen Kalk niederschlägt, so kann man die Beize noch eine Zeitlang benutzen. JEAN fand 0,06 g Ammoniak in 1 Liter Beize, sowie sie zur Verwendung bereit war, hierauf, nachdem eine Häutepartie gebeizt wurde, 0,086 g; nach zwei Partien 0,135 g Ammoniak in 1 Liter Beize.

In den gewöhnlichen Beizhaspeln, wie sie in Trent Bridge verwendet werden, sind in den Beizbrühen enthalten:

	(a)	(b)
Vor der Verwendung . . .	0,0816	0,0850 g NH ₃ in 1 Liter
Nach derselben	0,0833	0,0799 g " "

so daß in diesem Falle nur eine geringe oder gar keine Differenz vor und nach dem Beizen vorhanden ist.

Ein Teil von dem freigemachten Ammoniak entweicht in die Luft, ein anderer Anteil vereinigt sich mit den Säuren, welche durch die

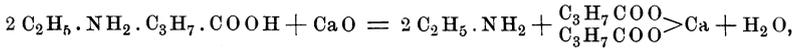


Tätigkeit der Bakterien in der Beizbrühe (s. den IV. Abschnitt) entstehen, wobei sich wohl gerade dieser Anteil mit den Kalksalzen der Beizbrühe verbinden dürfte.

Tatsächlich erfolgen aber bedeutend kompliziertere Reaktionen, als wie wir sie in unseren einfachen chemischen Gleichungen angenommen haben, weil statt des Ammoniaks und des Ammoniakchlorids etliche komplexe Salze vorhanden sind, die durch Verbindung der organischen Säuren mit substituierten Ammoniakderivaten entstehen, wie Methylamin, Äthylamin usw.; hauptsächlich sind es Äthylamin- und Methylaminbutyrate

und Lactate, wahrscheinlich auch Propionate, obwohl WOOD nicht imstande war, die letzteren zu isolieren¹⁾.

Die Reaktion des Butyrats zeigt die nachfolgende Gleichung:



woraus ersichtlich ist, daß das Amin in gleicher Weise freigemacht wird, wie das Ammoniak S. 32.

Um festzustellen, ob die Amine in gleicher Weise wie die Ammoniaksalze einwirken, hat WOOD nachfolgende Verbindungen hergestellt und ihre Einwirkung auf die Felle bei 37° geprüft, wobei von derselben Haut immer ein Kontrollstück im Wasser bei gleicher Temperatur gehalten wurde. Die Zeitdauer betrug stets eine Stunde, alle Lösungen waren neutral.

1. Äthylaminlactat: das Fell schwillt leicht an, verfällt aber wie in der Kotbeize nicht;

2. Äthylaminpropionat: das Fell verfällt schwach, gleicht der Kotbeize nicht;

3. Äthylaminbutyrat: etwa das gleiche wie bei 1.;

4. Trimethylaminbutyrat: die Wirkung recht ähnlich wie bei 3. und bei Ammoniumbutyrat.

Die Resultate entsprechen genau denjenigen, wie sie bei den vorhergehenden Versuchen mit verschiedenen Ammoniaksalzen (s. den VI. Abschnitt) erhalten wurden und berechtigen uns zu der Annahme, daß die Wirkung in allen wesentlichen Beziehungen eine gleiche ist. Die freien Amine gehen frische Verbindungen mit Säuren ein, die durch bakterielle Tätigkeit gebildet werden, und dieser Prozeß schreitet weiter vor, bis die sämtlichen Nährstoffe erschöpft sind.

3. Die Wirkung der Phosphate in der Kotbeize.

Es besteht kein Zweifel, daß die Phosphate in der Beize eine wichtige Rolle spielen, aber wie dies geschieht, ist noch nicht genau bekannt. Eine von ihren Hauptwirkungen besteht darin, daß sie plötzliche Veränderungen in der Wasserstoffionen-Konzentration während des Beizens verhindern. Hierauf hat SOERENSEN bei den Reaktionen der Enzyme hingewiesen. Die Phosphate in der Beize vermögen sowohl die Säuren als auch die Basen zu fixieren; infolgedessen werden die geringen, durch Spaltung organischer Verbindungen entstandenen Mengen der Phosphate aufgenommen oder freigemacht, je nach den besonderen Umständen in dem betreffenden Falle²⁾.

¹⁾ FITZ, „Berichte“ 1876 bis 1884; HERZFELD, „J. S. Ch. I.“, 31. Mai 1895, haben festgestellt, daß die Lactate im Hundekot zersetzt werden, wobei als Hauptprodukt Propionsäure gebildet wird.

²⁾ EDMUND SIMON (in den Jahren 1875 bis 1882 zunächst als Assistent der Landw. Hochschule in Gembloux, dann als Direktor der Landw. Ver-

Die Chemie der Phosphate ist einer der kompliziertesten Teile der anorganischen Chemie, so daß auch die Bestimmung der Zusammensetzung verschiedener Phosphate in dem Kot äußerst beschwerlich ist und ausgedehnte Untersuchungen erfordert. So z. B. abgesehen davon, daß die Salze direkt von den drei Phosphorsäuren, HPO_3 , H_3PO_4 und $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ abgeleitet werden, gibt es auch Phosphate, die wahrscheinlich von den hypothetischen Di-, Tri- oder Metaphosphorsäuren, $n\text{HPO}_3$, abgeleitet sind; außerdem wurden auch einige Salze isoliert, die vielleicht von den hypothetischen Säuren $\text{P}_4\text{O}_7(\text{OH})_6$ und $\text{P}_{10}\text{O}_{19}(\text{OH})_{12}$ hergeleitet sind. So existieren mehr als 16 verschiedene Calciumverbindungen der Phosphorsäure, wenn man die Doppelsalze einrechnet. [HOLLEMAN, „Anorganische Chemie“ (Leipzig, Veit & Co., 1912), S. 194 u. f.] Das normale Kalkphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ist im Wasser äußerst schwer löslich, aber seine Löslichkeit wächst mit der Gegenwart verschiedener organischer Stoffe an, wie sie auch im Kot vorkommen, und ein gewisser Anteil von löslichen Phosphaten, wie er sich in der Beize vorfindet, dürfte zweifellos gerade aus diesem gelösten Salze bestehen. Diese Tatsache wird bei Herstellung der Kunstbeize „Eroding“ (s. den VII. Abschnitt) ausgenutzt.

Die Phosphorsäure wird in der Beize durch den in den Fellen vorhandenen Kalk teilweise niedergeschlagen, deshalb vermindert sich auch ihre Menge während des Beizens; manchmal verschwindet auch die gelöste Phosphorsäure aus der Lösung völlig. Der nachfolgende Versuch gibt einen Begriff über die Menge des als Phosphat niedergeschlagenen Kalkes. Es wurde eine filtrierte Beizbrühe auf Kalk und Phosphorsäure analysiert, und zwar vor dem Einbringen und nach der Herausnahme der darin gebeizten Felle. Die Resultate ergaben in 1 Liter:

suchsstation in Gent tätig, hierauf in der Glacélederfabrik R. A. Wirbel & Co. in Haynau angestellt) hat erkannt, daß die Phosphate, wie sie im Hundekot vorkommen, einen Beizeffekt nicht hervorbringen und versuchte es mit organischen Doppelsalzen der Phosphorsäure. Auf diese Idee kam SIMON durch die von ihm entdeckten Phosphor-Humussäuren (über welche er eine Abhandlung „Recherches sur la composition de l'acide humique naturel, son intervention dans la nutrition des plantes et sa combinaison avec les matières minerales“ der Königl. Akademie der Wissenschaften in Brüssel vorlegte), welche die Eigenschaft besitzen, trotz ihres kolloidalen Zustandes durch die Zellwand zu diffundieren. Da es von größter Wichtigkeit ist, daß die Substanzen, welche die Haut entkälken usw. sollen, möglichst leicht durch die Zellwand diffundieren, stellte SIMON aus Phosphorsäure Doppelverbindungen mit Milch- und Buttersäure her, die sich die Firma R. A. Wirbel & Co. als künstliche Kotbeize unter dem Namen „Phosphorbutyralin“ patentieren ließ. Aber die Sache scheiterte an den Herstellungskosten, trotzdem unter anderem auch W. EITNER („Der Gerber“ 1881, Nr. 173) diese Kunstbeize günstig beurteilte. (Nach einer privaten Mitteilung E. SIMONS dem Übersetzer.)

	Vor dem Beizen	Nach demselben
Löslicher Kalk, als CaO berechnet . . .	0,364 g	0,540 g
Phosphorpentoxyd, P ₂ O ₅	0,424 g	0,328 g

Der Kalk hat sich also um 0,176 g erhöht, die Phosphorsäure dagegen um 0,096 g vermindert. Wird diese als normales Calciumphosphat, Ca₃(P₄O₄)₂, berechnet, so hat sich diese Menge Phosphorsäure mit 0,114 g CaO verbunden. Angenommen, daß das Verhältnis zwischen dem gelösten und ungelösten Kalk das gleiche ist, wie S. 30 angegeben, so ist der Kalk auf folgende Art verteilt:

Die Menge des löslichen Kalkes hat sich erhöht um . . .	0,176 g
„ „ „ unlöslichen Kalkes hat sich erhöht um . . .	0,210 g
Hiervon Kalk als Ca ₃ (P ₄ O ₄) ₂	0,114 g
„ „ „ Oxalat (?)	0,096 g

Demnach sind von dem Kalk 54 Proz. als Phosphat und 46 Proz. als Oxalat niedergeschlagen worden.

In einer anderen Beize, die vor der Verwendung 0,383 g P₂O₅ in 1 Liter enthielt, sind nach dem Beizen der Felle nur Spuren von Phosphaten vorgefunden worden, und aus einigen Analysen von JEAN (B. 35) kann man folgende Mengen Phosphorsäure in 1 Liter Beize berechnen:

Frische Beize nach 4 tägiger Vergärung	0,082 g
Dieselbe Beize, in welcher eine Hautpartie gebeizt wurde . . .	0,036 g
„ „ in der zwei Hautpartien gebeizt wurden . . .	0,018 g

Obwohl nun diese Zahlen kleiner sind, als die in Trente Bridge gefundenen, so bestätigen sie doch die Tatsache, daß sich die löslichen Phosphate während des Beizens vermindern.

Die Menge der löslichen Phosphate nimmt also während des Beizprozesses in der Brühe ab, indem sie sich als unlösliche Verbindungen ausscheiden. Eine geringe Menge Kalk, die in den Fellen verbleibt, ist durch die Einwirkung der Beize in Phosphat umgewandelt. In einem Versuche wurde diese Menge bestimmt, indem ein Muster desselben Felles vor und nach dem Beizen analysiert wurde. Die Muster wurden getrocknet und verascht, die Asche in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die Phosphate mit Ammoniummolybdat niedergeschlagen. In dem Felle waren vor dem Beizen keine Phosphate zugegen, während in dem gebeizten Felle eine geringe Menge davon vorhanden war, obwohl sie zum Abwiegen nicht genügte.

Die Wirkung des Ammoniumphosphats auf den in den Fellen vorhandenen Kalk ist recht gering. Es wurde ein Fell mit einer $\frac{1}{10}$ proz. Lösung von Ammoniumphosphat eine Stunde lang bei 38° behandelt, dann wurde das Fell getrocknet und darin der Kalk bestimmt; das Fell enthielt

vor der Behandlung mit Ammoniumphosphat	1,93 Proz. CaO
nach der Behandlung mit Ammoniumphosphat	1,45 „ „

Dagegen wurde nach dem Beizen in dem Felle eine bedeutende Menge Calciumphosphat vorgefunden.

Es sei hier bemerkt, daß Phosphate laut Beobachtungen des Dr. HARDEN bei der alkoholischen Gärung unbedingt erforderlich sind.

In der Beize kommen noch andere Verbindungen vor oder werden durch die Tätigkeit von Bakterien (namentlich von *Bacterium coli commune*, siehe IV. Abschnitt) gebildet, wie Indol, Skatol und eine Anzahl von aromatischen Oxysäuren, namentlich die para-Oxyphenylpropionsäure, sowie ein wenig para-Oxyphenylessigsäure und Skatolkohlensäure. Zuletzt wurden auch Tyrosin, Leucin, Tryptophan und Mercaptane isoliert¹⁾.

Mit diesen Verbindungen wurden, soweit dem Autor bekannt, keine Versuche mit den Fellen ausgeführt, ausgenommen das Indol und Skatol. KATHREINER fand, daß diese leicht reduzierend auf die Felle einwirken, so daß man sagen kann, daß sie dennoch von einer gewissen Bedeutung für das Beizen sind.

Die Wirkung der Gallensalze, des Natrium-Glykocholats und -Taurocholats, harrt noch einer Untersuchung. Beide wirken in der Beize indirekt, da sie die Entwicklung einiger Bakterienarten (namentlich das *Bacterium coli*) unterstützen und den Wuchs der übrigen behindern.

Es wurde auch dem Schwefelwasserstoff SH_2 einige Wirkung zugeschrieben, doch hatte WOOD in den Beizbrühen, die er untersuchte, keinen Schwefelwasserstoff gefunden, weder vor Einbringen der Felle noch nach der Herausnahme derselben.

Wir werden sehen, daß die Ammoniakverbindungen in der Beizbrühe allein nicht besonders zum Entkälken der Felle²⁾ beitragen, sondern es werden durch die bakterielle Einwirkung (welche in dem IV. Abschnitt besprochen wird) Säuren erzeugt, die sich mit Ammoniak verbinden, wodurch sich die geringe Menge dieser bereits vorher zugegen gewesenen Verbindungen während des Beizprozesses beständig regeneriert. Das Ammoniak wird von dem in den Fellen enthaltenen Kalk freigemacht; hierauf wird es durch die von den Bakterien gebildeten Säuren neutralisiert, so daß es als ein Träger für die Säuren wirkt und die Beize fast neutral verbleibt. Da der Kalkgehalt in der Brühe anwächst, so wird die Wir-

¹⁾ RETTGER, „Amer. Journ. of Physiol.“ 8, 284; KOCHS „Jahresbericht“ 1903, S. 112.

²⁾ Das Entkalken mittels Säuren beseitigt, wenn es sorgfältig ausgeführt wird, mehr Kalk als die Kotbeize, ohne daß die Haut irgendwie beschädigt wird; gerbt man aber die mit Säure entkalkten Felle mit Sumach aus, so werden die Weichen und Achselhöhlen grobnarbig und werden dunkler braun gefärbt, als an der kotgebeizten Haut. Die Analyse hat gezeigt, daß die dunkelbraunen Stellen nicht mehr Kalk enthalten als die hellbraunen Stellen in der Mitte der Felle, wo die Farbe völlig zufriedenstellend war.

kung der Bakterien nach und nach behindert, zuletzt wird die Alkalinität so hoch, daß sie die bakterielle und chemische Tätigkeit gänzlich aufhebt.

Es sei bemerkt, daß die Konzentration der in der Beize wirksamen Salze ungemein klein ist. Angenommen, daß die Aminverbindungen aus butter- und milchsaurem Äthylamin bestehen, so beträgt ihre Menge etwa 1 g im Liter; es ist sehr wichtig, daß die Konzentration der Salze diese Menge nicht bedeutend übersteigt. WOOD hat bei einem Versuche mit Salmiaklösungen gefunden, daß die Beizwirkung am besten bei einer Konzentration von 0,7 bis 1,0 g NH_4Cl im Liter vor sich geht. Wird diese Konzentration auf 2 bis 3 g im Liter erhöht, so werden die Felle „lederhaft“ („leathery“) und verfallen nicht richtig. Die Alkalinität soll nicht größer sein als 3 bis 5 cm^3 N/1-Säure auf 1000 cm^3 Beizbrühe, damit die Beize gut einwirkt.

4. Verlust an Hautsubstanz während des Beizens.

Die Menge der in der Beize aufgelösten Hautsubstanz wird am besten durch Bestimmung des Stickstoffs nach der KJELDAHL-Methode, vor und nach dem Beizen, bestimmt¹⁾. Die Differenz der gefundenen Stickstoffgehalte, mit 5,6 multipliziert, gibt die Menge der in der Brühe gelösten Hautsubstanz an, wobei man den Stickstoffgehalt der trockenen und aschenfreien Haut mit 17,8 Proz. annimmt. Wird eine größere Genauigkeit verlangt, so muß man eine kleine Korrektur für den in der Beize selbst enthaltenen Stickstoff einführen²⁾. Diese Korrektur muß stets für die betreffende benutzte Beizbrühe einzeln bestimmt werden.

Die folgenden Zahlen sind Ergebnisse der Analysen von kotgebeizten Schafnarbenspalten; 50 cm^3 der filtrierten Beize wurden mit Schwefelsäure schwach angesäuert, fast zur Trockne verdampft und nach KJELDAHL in üblicher Weise analysiert:

Gesamtstickstoff vor dem Beizen 0,2632 und 0,2576, im Durchschnitt 0,2604 g
Stickstoff in 1 Liter Beizbrühe
Gesamtstickstoff nach dem Beizen 0,4928 und 0,4760, im Durchschnitt 0,4844 g
Die Differenz beträgt demnach 0,2240 g

Dieser Stickstoffgehalt entspricht also 1,254 g Hautsubstanz in 1 Liter Brühe, was ein wenig mehr als 1 kg Hautsubstanz in dem betreffenden Haspelgeschirr oder etwa 1 Proz. von den trockenen, aschenfreien Fellen ausmacht.

Zur Unterscheidung der in Albumosen, Peptone, Monaminsäuren, Diaminsäuren, Ammoniak u. a. zersetzten Hautsubstanz kann eine Modi-

¹⁾ PROCTER-PÄSSLER, „Gerbereichemische Untersuchungen“ (Berlin, Springer, 1901), S. 218 u. f.

²⁾ Bei einem solchen „blinden“ Versuch wurde der Stickstoffgehalt der Beizbrühe mit 0,0476 g N in 1 Liter Beize festgestellt.

fikation der von STIASNY zur Analyse des Weichwassers und der alten Äscher ausgearbeiteten Methode¹⁾ verwendet werden. Diese Methode ist auf der von SCHIFF entdeckten Tatsache begründet, daß Formaldehyd mit Aminosäuren die Methyl-aminosäuren bildet, die deutlich sauer sind und eine scharfe Titration unter Verwendung des Phenolphthaleins als Indikator gestatten, während die Aminosäuren selbst fast neutral reagieren. SOERENSEN hat auf dieser Basis eine Methode zur Bestimmung verschiedener Aminosäuren und zur Beobachtung des Verlaufes der Hydrolyse von Eiweißstoffen ausgearbeitet.

Statt des Phenolphthaleins als Indikator leistet hier der elektrometrische Apparat von SAND (S. 58) gute Dienste. Man gibt 50 cm³ der filtrierten Beize in einen Becher, taucht darin eine Wasserstoffelektrode unter und beobachtet die Potentialdifferenz (\mathcal{A}); hierdurch erfährt man die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung. Dann setzt man 10 cm³ einer neutralen, 40 proz. Formaldehydlösung zu und beobachtet wieder die \mathcal{A} ; man wird finden, daß sich diese schnell verringert, bis sie zuletzt konstant bleibt, ein Zeichen, daß die Reaktion schnell vor sich geht.

Das Anwachsen der Azidität, wie man es durch Sinken der Potentialdifferenz beobachtet, wird durch jene Azidität hervorgebracht, die sich durch Verbindung des Formaldehyds mit Aminosäuren entwickelt, indem Methylaminosäuren von merklicher Wasserstoffionen-Konzentration gebildet werden. Die Menge dieser Säuren wird durch Titration mit N/10-Natronlauge bestimmt, indem man diese so lange zusetzt, bis die Potentialdifferenz die ursprüngliche Voltmenge erreicht. Bei einem Versuch wurden nachfolgende Zahlen gefunden:

	Die Beizbrühe vor dem Beizen	Die Beizbrühe nach dem Beizen
π in Volt	0,61	0,69
π nach Zusatz von 10 cm ³ Formalin	0,53	0,54
Gramme Stickstoff (nach KJELDAHL) in 1 Liter	0,3136	0,5936
Der Stickstoffgehalt hat zugenommen um . . .	—	0,2800
N/10-Natronlauge zu 50 cm ³ Beizbrühe bis zur ursprünglichen Voltmenge	7,0	11,6
Mehr verbrauchte cm ³ der N/10-Natronlauge .	—	4,6
1 cm ³ N/10-Natronlauge entspricht mgN.	—	3,05

Man setzt aber besser zu der ursprünglichen Beize N/10-Säure oder Alkali bis zur Erreichung der $\mathcal{A} = 0,69$ zu, wo dann die Brühe neutral gegen Phenolphthalein reagiert; hiernach setzt man den Form-

¹⁾ STIASNY, „On Old Limes“ im „Collegium“ 1910, S. 181.

aldehyd zu und titriert mit N/10-Natronlauge, bis wieder die Δ von 0,69 erreicht ist.

Der Faktor zwischen der Menge der N/10-Natronlauge, die nach Zusatz des Formaldehyds zur Titration nötig war, und dem nach der KJELDAHL-Methode bestimmten Stickstoffgehalt gibt uns über die Größe der in den Proteidsubstanzen fortschreitenden Hydrolyse Auskunft, in der gleichen Weise, wie sie STIASNY (l. c.) zur Unterscheidung von Proteidstoffen in den Äscherbrühen anempfohlen hat. Der prozentische Stickstoffgehalt in dem Molekül wächst mit der vorschreitenden Hydrolyse an, indem er sein Maximum im letzten Stickstoffprodukt, nämlich dem Ammoniak, erreicht; je weiter also die Hydrolyse fortschreitet, desto geringer werden die Faktoren. In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Stickstofffaktoren angeführt:

Für Ammoniak, 1 cm ³ N/10-Natronlauge	1,4 mg N
" hydrolysierte Gelatine ¹⁾	2,9 " "
" völlig hydrolysierte WIRTSche Peptone	3,6 " "
" Lysin	2,8 " "
" Arginin	5,6 " "
" Histidin	4,2 " "

Man kann hieraus folgern, daß die in der Beizbrühe aufgelöste Hautsubstanz, ebenso wie die mit Schwefelsäure gekochte Gelatine, beinahe gänzlich hydrolysiert ist. Wie WOOD bereits früher (s. den VI. Abschnitt) nachgewiesen hat, lösen verdünnte Säuren eine gewisse Menge der Hautsubstanz auf; Dr. GEORGE ABT teilte ihm auch die Resultate einiger Versuche bezüglich dieser Löslichkeit von Fellen in verschiedenen organischen Säuren mit, die er in Wien ausgeführt hatte. Er hat Proben von feuchten Fellen, im Gewicht von 40 g, einen Monat in N/10-Säurelösungen liegen gelassen und dann in denselben den Stickstoff nach der KJELDAHL-Methode bestimmt; er erhielt nachfolgende Zahlen:

Essigsäure löst auf	0,645	Proz. der feuchten Haut
Milchsäure " "	2,27	" " " "
Buttersäure " "	0,577	" " " "
Ameisensäure " "	1,47	" " " "

Man sieht hieraus, daß die Buttersäure die geringsten Mengen, die Milchsäure dagegen fast viermal so viel Hautsubstanz aufgelöst hatte.

Auch HILDEBRAND hat sich mit der Bestimmung der Menge Hautsubstanz befaßt, welche sich beim Entkälken durch die verwendete Säure auflöst. Er hat dazu bei Bestimmung dieses Verlustes die EITNERsche Methode benutzt, bei welcher die gelöste Hautsubstanz mit unterchloriger Säure bzw. naszierendem Chlor ausgefällt wird²⁾. Dabei hat er ge-

¹⁾ STIASNY, „Collegium“ 1910, S. 184.

²⁾ Die Methode ist im „Gerber“ 1912, Nr. 905, S. 131 beschrieben.

funden, daß diese Methode mit der KJELDAHLSchen völlig übereinstimmende Resultate ergibt, und hat daher die Bestimmungen in den Rückenstücken bloß nach der letzteren ausgeführt. Die Resultate seiner Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Verlust an Hautsubstanz bei Verwendung von	In der Kopf- blöße	In der Rücken- blöße
	In Prozenten der angewandten Blößengewichte	
Salmiak	0,24	0,044
Buttersaures Ammoniak	0,25	0,034
Buttersäure	0,74	0,160
Milchsäure	0,86	0,213
Ameisensäure	0,44	0,154
Salzsäure	0,42	0,127

Es erscheint demnach bewiesen zu sein, daß beim Entkälken tatsächlich Hautsubstanz verloren geht; aber die Verluste sind sehr gering, wenn man zum Neutralisieren keinen Überschuß an Säure verwendet. Dabei werden die größten Verluste durch Milch- und Buttersäure veranlaßt, wenn eben nicht ganz genau gearbeitet wird; demnach muß sowohl die Haut als auch das Entkalkungswasser öfters während der Operation geprüft werden. Auch darf der Säurezusatz nicht auf einmal, sondern partienweise geschehen und ein Liegenlassen der bereits neutralisierten Blößen in dem Säurebad soll vermieden werden, da eben dann erst die schädliche lösende Einwirkung auf die Hautsubstanz ausgeübt wird.

Autor ist der Ansicht, daß Säuren ein ähnliches Verdauungsvermögen haben wie Enzyme, aber man braucht viel größere Mengen davon, um dieselben Effekte zu erzielen.

5. Der Gneist.

Wenn die Felle ausgestrichen werden, so geht ein Teil der Hautsubstanz in dem Gneist fort. Beim Ausstreichen durch das Schabemesser nach dem Beizen wird eine Flüssigkeit aus den Fellen herausgedrückt, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Beizbrühe aufweist, in welcher die Felle bearbeitet wurden, sie enthält aber außerdem bedeutende Mengen von Pigmentkörnern, Wollhaarwurzeln und ein wenig Hautsubstanz, was zusammen den sogenannten Gneist, Schmutz, Grund oder Graß (engl. *scud* oder *filth* genannt) abgibt. Die Analyse dieses Gneists aus englischen Schafnarbenspalten ergab 0,164 Proz. Stickstoff, was etwa 1 Proz. Hautsubstanz gleichkommt (nämlich 9,15 g in 1 Liter); außerdem 7,9 g Fett in 1 Liter.

EBERLE und KRALL¹⁾ haben unlängst die Fettstoffe, welche am Schabeisen beim Ausstreichen von Lammfellen zu Glacéleder anhaften, analysiert; sie haben nachfolgende Resultate erhalten:

Wasser	29,7	Proz.
Fett	42,0	„
Fett an Kalk gebunden	6,6	„
Im Wasser lösliche Eiweißstoffe	3,8	„
Haare und im Wasser unlösliche Eiweißstoffe	14,4	„
Asche (mit einem Gehalt von 57 Proz. CaO)	3,5	„

Das Fett wies bei seiner Untersuchung nachfolgende Zahlen auf:

Der Schmelzpunkt betrug	40 bis 44 ⁰
Die Verseifungszahl betrug ungefähr	121
Die Jodzahl	31,6
HELMERS Zahl	91,9
Die Säurezahl	9,3

WOOD hat den Gneist aus Schaffellen vor der Glättmaschine analysiert und darin nachfolgende Bestandteile in 1000 cm³ gefunden:

Gesamtrückstand	24,62 g
Mineralstoffe	4,01 g
Fettstoffe	7,95 g
Organische Stoffe ohne Fett	12,66 g

Dr. FAHRION fand in einem mit Äther extrahierten Fettmuster nachfolgende Zahlen:

Unverseifbares	47,6	Proz.	Jodzahl . . .	27,3
Fettsäuren in Petroläther löslich	39,3	„	„ . . .	30,2
Oxysäuren in Äther löslich	13,5	„	„ . . .	13,4

Diese Zahlen entsprechen genau denjenigen des Wollfettes.

6. Wirkung der Vogelmistbeize.

Die entleerende Wirkung des Tauben- und Hühnermistes ist derjenigen der Hundekotbeize recht ähnlich; aber man beizt mit diesen Stoffen, wie früher (S. 18) gesagt, bei einer niedrigeren Temperatur, so daß das Beizen eine längere Zeit erfordert. Der hauptsächlichste Unterschied zwischen den beiderlei Beizen scheint chemisch zu sein, nachdem der Vogelmist sämtliche Harnprodukte enthält, die in den Exkrementen der Säugetiere nur in geringen Mengen vorkommen. Die Harnsäure des Vogelmistes macht den Hauptbestandteil des stickstoffhaltigen Niederschlages aus, dessen Bildung durch einen synthetischen Prozeß in der Leber geschieht (HALLIBURTON).

Auch der Harnstoff ist in bedeutender Menge vorhanden und es scheint, daß er sich nicht so leicht zersetzt wie derjenige, welcher im

¹⁾ „Über die Zusammensetzung des beim Beizen von Lammfellen mit Hundekot abfallenden festen Schmutzes“ im „Collegium“ 1911, S 445.

Tierharn vorkommt¹⁾. Wie in dem nächsten Abschnitt gezeigt wird, erleichtern der Harnstoff und wahrscheinlich auch die Urate die Permeabilität der Gelatine, und gerade dieser Tatsache kann die allmählichere Wirkung der Vogelmistbeizen zugeschrieben werden. Wenn man dicke Häute mit Hundekot beizt, so wird der Narben früher angegriffen, bevor die Beize in das Innere der Haut eingedrungen ist. Dagegen kann die Vogelmistbeize zum Beizen von Oberledern bei 38 bis 40° verwendet werden, aber ihre Wirkung ist nicht so günstig wie diejenige der Kleienbeize.

MACADAM²⁾ hat festgestellt, daß der Taubenmist am meisten konzentriert ist. Der Hühnermist weist den größten Gehalt an Phosphaten auf, hierauf folgt der Entenmist. Der Gänsemist besitzt den geringsten Wert. Die nachfolgende Tabelle ist seiner Abhandlung entnommen.

Zusammensetzung des Vogelmistes.

Zusammensetzung des Mistes von	Tauben		Hennen	Enten	Gänsen
Feuchtigkeit	58,32	56,08	60,88	46,65	77,08
Organische Stoffe *)	28,25	19,56	19,22	36,12	13,44
Phosphate	2,69	2,54	4,47	3,15	0,89
Calciumcarbonat und Sulfat . .	1,75	3,08	7,85	3,01	} 2,94
Alkalische Salze	1,99	0,82	1,09	0,32	
Kieselsäure und Sand	7,00	17,92	6,69	10,75	5,65
*) Der darin enthaltene Stickstoff als Ammoniak berechnet	1,75	1,21	0,74	0,85	0,67

PROCTER³⁾ gibt die folgenden Zahlen als Durchschnitt von 40 von SCHULZE angeführten Analysen des Taubenmistes an:

Wasser	21,00	Proz
Stickstoff	2,53	„
Phosphorsäure	1,79	„
Kali	1,46	„

Er bemerkt, daß der Vogelmist wirksamer ist, dabei aber die Häute weniger aufweicht und auflockert als der Hundekot, was durch das vorher Gesagte aufgeklärt wird. Leider sind über die Vogelmistbeize viel weniger Arbeiten ausgeführt worden als über die Hundekotbeize, und es ist hier noch ein weites Feld zu weiteren Forschungen.

¹⁾ Der Perugano enthält etwa 5 Proz. Harnstoff.

²⁾ „Manures, Natural and Artificial“ von W. IVISON MACADAM in „J.S.Ch.I.“ 1888, S. 79.

³⁾ In seinen „Principles of Leather Manufacture“, S. 179.

III. Abschnitt.

Die Physik des Kotbeizens.

Die wichtigste Erscheinung eines Phänomens vom mathematischen Gesichtspunkt aus ist diejenige der meßbaren Quantität.
Max well.

Es ist nicht gut möglich, in einem begrenzten Abschnitt eine hinreichende Erklärung der sämtlichen physikalischen Veränderungen während des Beizens anzuführen; wir können hier bloß einen Umriss und einige wenige Anhaltspunkte für diejenigen wiedergeben, die sich für dieses Studium interessieren, damit sie wissen, in welcher Richtung sie darin fortschreiten könnten. Es ist leicht einzusehen, daß eigentlich eine Abhandlung über die Physik und die physikalische Chemie nötig wäre, was aber den Umfang des vorliegenden Buches weit überschreiten würde. Hoffentlich werden alle diese Fragen, die hier zu behandeln wären, die physikalische Chemie der Häute und des ganzen Gerbprozesses inbegriffen, in Kürze von unserem größten Gerbereichemiker, Prof. H. R. PROCTER, erledigt.

Nachdem die Ausgerbung in ihren ersten Stadien zum größten Teil in physikalischer Absorption oder kolloidaler Niederschlagswirkung besteht¹⁾, so ist der physikalische Zustand der Hautfaser oder der Felle, bevor sie in die Gerbbrühe hineinkommen, von der größten Wichtigkeit. Sämtliche Operationen, denen das Fell vor der Gerbung unterworfen wird, haben tatsächlich nur den Zweck, seinen physikalischen Zustand abzuändern, während die chemischen Veränderungen nur gering und meist hydrolytischer Natur sind.

Die zwei wichtigsten physikalischen Einflüsse, die wir zu kontrollieren vermögen, sind Druck und Wärme.

Der atmosphärische Druck ist während des Beizens praktisch unveränderlich, aber die Verminderung des Druckes wirkt, wie wir später noch erfahren werden, günstig auf das Verfallen und Entleeren ein. Es

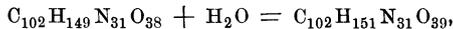
¹⁾ STIASNY, „Kritische und experimentelle Beiträge zur Aufklärung der Gerbvorgänge“ im „Collegium“ 1908, S. 117; WOOD, „Compounds of Gelatin and Tannin“ im „Collegium“ 1908, S. 494.

wäre daher recht interessant, die Beizversuche entweder im luftleeren Raum oder bei vermindertem Druck auszuführen.

Bevor wir den Einfluß der Wärme und der Volumveränderungen der Haut während des Beizens besprechen, wollen wir vorher die Eigenschaften der Haut und der Beizbrühe behandeln.

In dem zur Gerbung vorbereiteten Fell, von dem das sämtliche Keratin, die Epidermis und die löslichen Stoffe entfernt sind, haben wir eine Menge von Hautfasern, die aus Kollagen (einem Proteoid) bestehen, das durch längeres Kochen in Leim übergeht.

Wir kennen mit Gewißheit weder die chemische Formel noch das Molekulargewicht des Kollagens, aber auf Grund einer Reihe von ausgeführten Analysen hat HORMEISTER ¹⁾ den Übergang des Kollagens in die Gelatine durch nachfolgende Gleichung dargestellt:



aus welcher er das Molekulargewicht des Kollagens mit 2416 und dasjenige der Gelatine mit 2434 berechnete. Aber andere Erwägungen machen es wahrscheinlich, daß das Molekulargewicht doppelt so groß sein dürfte.

Die Gelatine ist ein typisches Kolloid, und wir können die Haut als ein strukturiertes Kolloid ²⁾ annehmen (was von großer praktischer Bedeutung ist, wie wir später noch erfahren werden), das sich in mancher Hinsicht ähnlich wie die Gelatine verhält. Auch die Beizbrühe ist in hohem Maße kolloidal. Infolgedessen befinden sich sowohl die Haut als auch die Beize in einem kolloidalen Zustande. In typischer kristalloider Lösung eines Elektrolyten ist der gelöste Stoff in seine Moleküle und in hohem Maße in individuelle Ionen verteilt, während im kolloidalen Zustande die einzelnen Einheiten entweder als große und manchmal verbundene Moleküle oder häufiger als sehr kleine Partikelchen vorkommen, die aus vielen durch kohäsive Attraktion verbundenen Molekülen bestehen ³⁾.

In der Haut weisen die Moleküle keine freie Beweglichkeit auf, sondern sind von der Hautstruktur an ihrem Platze festgehalten, wobei die Hautfasern als halbdurchlässige Membranen mit kapillaren Zwischenräumen untereinander wirken, in denen Wasser und andere Flüssigkeiten bloß durch die kapillare Attraktion festgehalten werden.

Gibt man eine filtrierte Beizbrühe in ein mit der Hautmembran verschlossenes Gefäß und setzt das Ganze in klares Kalkwasser ein, so

¹⁾ ALLEN, „Comm. Organ. Analysis“ **4**, 459.

²⁾ Vgl. auch STIASNY, „Über negative Absorption“ im „Collegium“ 1909, S. 318.

³⁾ PROCTER in seiner „Colloidal Chemistry“ in Brit. Assoc. Rep. 1908.

trübt sich die Beize in kurzer Zeit, während das Kalkwasser klar bleibt; dies ist ein Beweis, daß die Haut für die Kalklösung (Kristalloid) durchlässig ist, aber keinesfalles für die Beizbrühe (Kolloid). Dagegen wurde festgestellt, daß die in der Beize enthaltenen Säuren durch die Membran zu diffundieren vermögen; dies wurde durch den Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung zu der Kalklösung bewiesen, wobei die Rosafärbung nahe an der Haut in kurzer Zeit verschwunden ist. Diese Erscheinungen werden durch die Osmose hervorgebracht. Es ist eine Haupteigenschaft sämtlicher tierischer Membranen, daß sie einige Stoffe leichter durchlassen als andere. In manchen Fällen lassen solche Membranen, obwohl sie gegen das Wasser durchlässig sind, manche gelöste Stoffe nicht durch und kontrollieren daher die Diffusion beinahe wie ein Sieb. Bei den Häuten werden diese Erscheinungen noch durch die Tatsache mehr kompliziert, indem sich die Haut mit einigen gelösten Stoffen chemisch verbindet, so daß wir nicht immer wissen, welche Rolle der chemischen Verbindung und welche den osmotischen Erscheinungen zuzuschreiben ist.

PROCTER hat bewiesen („Colloidchemische Beihefte“ 2, 243 u. f., 1911), daß, während die Gelatine als solche gegen Säure- und Salzlösungen recht durchlässig ist, in Gegenwart eines Säureüberschusses ein chemischer, der Hydrolyse fähiger Komplex von der Natur eines Salzes gebildet werden kann, worin die Gelatine als eine Base funktioniert, welche dann wahrscheinlich gegen Säuren und deren Salze weniger durchlässig ist, als die neutrale Gelatine. Dieser Zustand würde demjenigen ähnlich sein, der eintritt, wenn die Lösungen einer Säure und ihrer Salze durch eine bewegliche Membran abgesondert sind, welche Membran gegen Säure und Wasser, nicht aber gegen die Salze durchlässig ist. Man kann auf Grund der organischen Struktur der Hautoberfläche nicht gut annehmen, daß die Osmose direkt zwischen der Haut vermittelt ihrer beiden Außenflächen, wie halbdurchlässiger Membranen, und der äußeren Lösung stattfinden könnte; viel wahrscheinlicher findet die osmotische Tätigkeit im Inneren der Haut, zwischen den Hautfasern selbst und den intrafibrillären Zwischenräumen statt. Die in der Beizlösung vorhandenen Kolloide, welche einen bedeutenden Anteil ihrer Substanz ausmachen, sind infolge ihrer Natur nicht imstande, die Haut zu durchdringen. Dies kann durch den oben beschriebenen Versuch bewiesen werden. Infolgedessen kann man als billig annehmen, daß der Kalk aus dem Hautinneren durch die Säuren der Beize nicht aufgelöst wird, sondern daß die Auflösung zum größten Teil erst dann beginnt, nachdem der Kalk in die Beizbrühe diffundiert ist. Wahrscheinlich vermag aber ein gewisser Anteil der Stoffe von saurem Charakter in die Hautfasern einzudringen, wie früher bereits erklärt wurde.

Die Intensität der osmotischen Einwirkung der Beize auf die Haut muß von der Menge der in der Beize enthaltenen Stoffe abhängen, auf welche die Hautsubstanz wie eine undurchlässige Membran einwirkt und die infolgedessen einen osmotischen Druck zwischen der äußeren Beizlösung und den in den Hautfasern festgehaltenen Lösungen ausüben. Dabei schließt der Beizeffekt ein tatsächliches Herausdrängen des Wassers aus der Haut nicht ein, denn gut gebeizte Häute vermögen tatsächlich ebensoviel Wasser zu enthalten wie im geschwollenen Zustande. Der Unterschied besteht in der Art, wie das Wasser von der Haut festgehalten wird, und in dessen Bewegungsfreiheit aus den dem Druck unterworfenen Teilen. Wir können uns denken, daß die in geschwollener Haut enthaltenen Hautfasern so mit Wasser gefüllt sind und dieses in gleicher Weise festgehalten wird, wie dies in der Gelatinegallerte der Fall ist; nach dem Beizen sind die Fasern verfallen und das von ihnen bisher festgehaltene Wasser umgibt sie in flüssiger Form.

Der osmotische Druck ¹⁾ irgend einer Lösung von der Konzentration c , Temperatur T und dem Druck p ist die Differenz zwischen den Drucken, die auf die beiden Seiten einer halbdurchlässigen Membran bei thermodynamischem Gleichgewicht ausgeübt werden, wobei von einer Seite die in dem früher angeführten Zustande befindliche Lösung und von der anderen das reine Lösungsmittel unter dem Druck p_0 seines eigenen gesättigten Dampfes einwirken. Der osmotische Druck einer normalen Lösung beträgt nach dieser Definition etwas mehr als 22 Atm., oder 22,22 kg auf 1 cm²; da eine gesättigte Kalklösung etwa $\frac{1}{20}$ normal ist, beträgt sein osmotischer Druck ungefähr 1,1 Atm. oder 1,1366 kg auf 1 cm²; dies gibt die Kraft an, mit welcher die Diffusion des Kalkes auf das Wasser einwirkt, in dem sich die Haut befindet. Da die Beizbrühe eine kolloidale Natur besitzt, übt sie so gut wie keinen osmotischen Druck aus, und indem sie Stoffe enthält, die mit dem Kalk Verbindungen einzugehen vermögen, wird dieser von den beiden Außenschichten recht schnell entfernt. Die Kurve, welche die Beseitigung des Kalkes durch das Wasser graphisch anzeigt, wurde S. 5 in dem I. Abschnitt abgebildet; die Kurve für die Beize ist nicht so einfach, s. Fig. 7, S. 33, aber, wie wir gesehen haben, wird der größere Anteil von Ätzkalk bereits in zehn Minuten entfernt sein. Die Kurve gibt auch die Aschenprocente an, weil der Kalk nicht im alkalischen Zustand, sondern als Salz zugegen ist. Dabei steigt merkwürdigerweise der Prozentgehalt an Asche wieder an, nachdem das Minimum erreicht worden ist. Diese Erscheinung hat noch weitere Aufklärung dringend nötig.

¹⁾ M. PLANCK in der „Zeitschr. f. phys. Chem.“ **13**, 584, 1903.

1. Das spezifische Gewicht der Haut.

Wir kommen jetzt zur Besprechung des Volumens der Haut und seiner Änderungen während des Beizens. Wir wissen, daß das Volumen V der Reziproken der Dichte d gleich ist, d. h. $V = \frac{1}{d}$ und demnach $d = \frac{1}{V}$.

CARINI¹⁾ hat ausführliche Versuche über das spezifische Gewicht der Felle während der Gerbung ausgeführt, aber soweit WOOD bekannt, wurde bisher gar nichts über die Einwirkung des Beizens auf die Dichte der rohen Haut veröffentlicht.

Die zur Bestimmung der Dichte üblichen Methoden sind gut bekannt²⁾ und bestehen darin, daß man die Substanz zunächst an der Luft und dann im Wasser oder in einer anderen Flüssigkeit abwägt. Bedeutet G das Gewicht des Körpers, das in Wasser gewogen ein Gewicht von G_1 verliert, so ist sein spezifisches Gewicht $d = \frac{G}{G_1}$.

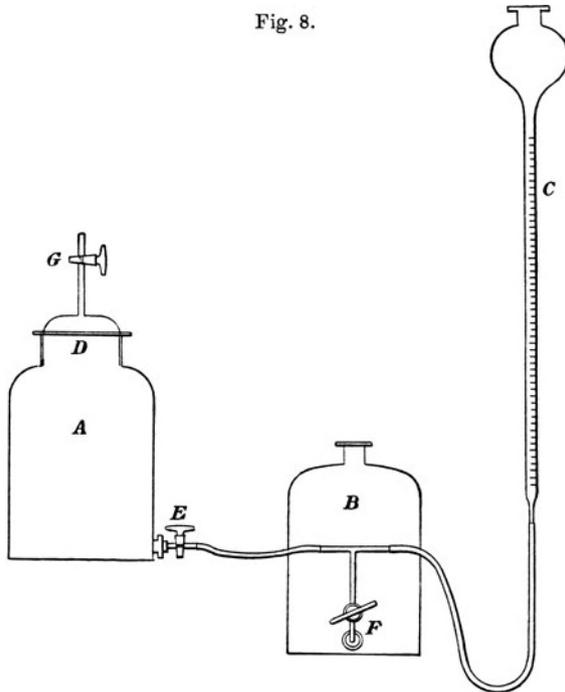
Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Häute wendet man zweckmäßiger ein einfaches Volumenometer an, wie es von DOUGLAS J. LAW (s. „Collegium“ 1911, S. 230) konstruiert worden ist. Der Apparat (Fig. 8) besteht aus zwei Gefäßen A und B , die mittels eines starken Gummischlauches B mit der Bürette C verbunden sind, deren Ende zu einer Kugel erweitert ist. Die Flasche A , welche zu diesem Zweck von TOWNSON und MERCER in London hergestellt wurde, hält etwa 1 Liter, ihr weiter Hals ist mit einem genau eingeschliffenen und bis zum Halsrand hinabreichenden Stopfen versehen. Der Oberteil des Stopfens ist in ein Rohr verlängert und mit einem Hahn G abgeschlossen. Das Gefäß A weist außerdem noch den Hahn E auf. Die Flasche B dient als ein Behälter und so vermittelt des Hahnes bei F zur Regulierung der Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette C . Um das Volumen eines Fellstückes festzustellen, schreitet man folgenderweise vor: Die Flasche A wird mit Wasser bis zum Hals gefüllt, der Stopfen D wird mit Fett bestrichen und eingesetzt. Dann wird der Hahn E geschlossen und die Bürette C mit Wasser angefüllt. Nun werden die Hähne E und G geöffnet und die Flasche A wird mit Wasser bis zu D angefüllt, indem man die Bürette hochhebt. Hierauf schließt man die Hähne E und G , öffnet den Hahn F , wodurch die Wasserfläche in der Bürette C auf 0 eingestellt wird, wonach man den Hahn F wieder absperrt. Man öffnet

¹⁾ „Sull applicazione della bilancia idrostatica per il controllo della concia delle pelli.“ Mailand 1903.

²⁾ S. unter anderem „Physiko-chemische Bestimmungen“ in Dr. A. STÄHLERS „Arbeitsmethoden in der anorg. Chem.“, III. Bd. (Leipzig, Veit & Co.); „Spezifisches Gewicht“ von R. KLIMPERT (1890); auch „Weighing Hides in Water“ von C. E. PARKER und G. H. RUSSELL in „Tanners' Year Book“ 1905, S. 45.

dann die Hähne *E* und *G* nochmals und läßt durch Tieferstellen der Bürette *C* das Wasser aus *A* unter den Flaschenhals herabsinken. Man schließt den Hahn *E*, nimmt den Stopfen *D* heraus und gibt das zu prüfende Hautstück sorgfältig hinein, damit sich keine Luftblasen bilden. Der Stopfen *D* wird dann mit dem geöffneten Hahn *G* wieder aufgesetzt, man öffnet den Hahn *E* und hebt die Bürette *C* hoch, wodurch das Wasser wieder bis zum Stopfen *D* hinaufsteigt. Die Hähne *G*

Fig. 8.



Volumenometer für Rohhäute.

und *E* werden geschlossen und das Volumen des Hautstückes direkt an der Skala der Bürette abgelesen. Umfänge bis zu 50 cm^3 können direkt, wie oben angegeben, abgemessen werden; größere kann man in der Weise abmessen, daß man eine bekannte Menge Wasser aus der Bürette *C* in ein Reservoir laufen läßt, bevor das betreffende Lederstück hineingetan wird.

Wenn man in diesem Apparat anstatt des reinen Wassers verschiedene Lösungen anwendet, so kann man die schwellende oder zusammenziehende Wirkung jener Lösungen auf das Fell beobachten. Man

gibt das Hautmuster in die Flasche *A* und stellt die Lösung bis zum Hahn *G* ein, den man hierauf absperert; dann öffnet man den Hahn *E* und mißt die tatsächliche Anschwellung oder Zusammenziehung der Haut durch das Steigen oder Fallen der Flüssigkeit in der Bürette ab. Man kann statt des Wassers auch Petroleum oder eine andere Flüssigkeit anwenden, wobei die Verwendung des Petroleums häufig Vorteile bietet.

Das spezifische Gewicht der trockenen Gelatine nach der Bestimmung LÜDEKING's beträgt 1,412 und weicht also nicht viel von demjenigen der Haut ab. CARINI gibt folgende Zahlen für eine Ochsenhaut an:

Die Haut mit Haaren	1,450
„ „ „ Kalk enthaart	1,425
„ „ „ Natriumsulfid enthaart	1,441

Doch gibt der Autor die Details der Bestimmungen selbst nicht an, auch wissen wir nicht, ob diese Zahlen in bezug auf Asche und Fett korrigiert sind.

Das spezifische Gewicht von geäscherten und gebeizten, über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Schaffellen, das Volumen in Petroleum bestimmt, ergab:

I.

Bei geäscherten Fellen	1,2335
„ kotgebeizten Fellen	1,2590

Wenn man das Volumen des feuchten Felles im Volumenometer und den Wassergehalt durch Trocknen der Felle bestimmt, so beträgt das berechnete spezifische Gewicht:

II.

Bei geäscherten Fellen	1,438
„ kotgebeizten Fellen	1,300

Führt man die Korrektur für Asche und Fett ein, so weist die aschenfreie Haut nachfolgende spezifische Gewichte auf:

III.

Bei geäscherten Fellen	1,397
Bei kotgebeizten Fellen	1,335

Das spezifische Gewicht des feuchten geäscherten Felles betrug tatsächlich 1,063, aber aus den unter I. angeführten Resultaten würde man 1,0475 herausrechnen, woraus ersichtlich ist, daß die Fasern der kalkgeschwollenen Haut durch die Schwellung zusammengedrückt werden, oder daß sich das in ihnen enthaltene Wasser in verdichtetem Zustand befindet, in gleicher Weise wie die mit Wasser angeschwollene Gelatine weniger Raum einnimmt, als die Volumina der Gelatine und des Wassers

zusammen betragen ¹⁾. LÜDEKING ²⁾ hat bei einer 10proz. Gelatinegallerte $d = 1,069$ gefunden, während die Berechnung nur 1,041 ergeben hatte. Er schreibt die ganze Kompression dem Wasser zu, so daß 1 cm³ Wasser in einer 10proz. Gelatinegallerte ein Volumen von 0,960 69 cm³ einnehmen würde. (Siehe auch den Artikel 4, S. 53.)

Es dürfte wohl von Interesse sein, die in den vorhergehenden Zeilen verwendeten Zahlen in Tabellenform wiederzugeben:

	Geäscherte Haut	Gebeizte Haut
Spezifisches Gewicht der feuchten Haut	1,063	1,053
Gefundene Procente Wasser	80,63	78,2
Berechnete Procente Wasser	79,50	79,9
Prozente Asche in der feuchten Haut	1,71	1,17
„ Fett „ „ „ „	0,151	2,6
Spezifisches Gewicht der trockenen und aschen- freien Hautsubstanz	1,3970	1,3356
Spezifisches Volumen der trockenen und aschen- freien Hautsubstanz	0,7158	0,7486

Diese Zahlen beweisen, daß das spezifische Volumen der kotgebeizten Felle größer ist als dasjenige der geäscherten Felle, was die oben (S. 50) erwähnte Zusammenpressung der gekälkten Felle bestätigt.

Neben dem Sinken des spezifischen Gewichtes der Haut beim Beizen macht sich ein Anwachsen des Fettgehaltes recht bemerkbar.

Der Prozentgehalt des Wassers in bezug auf die feuchte Haut kann nach der folgenden Formel berechnet werden: $\frac{v_2 - v_1}{1 - v_1} \times 100$, worin v_1 das Volumen oder Umfang der trockenen und v_2 dasselbe der feuchten Haut bedeutet.

Das spezifische Volumen der trockenen Haut v_1 kann auch aus dem spezifischen Gewicht der feuchten Haut v_2 , wenn deren Wassergehalt w bekannt ist, nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$v_1 = \frac{v_2 - w/100}{1 - w/100};$$

wenn man hierauf das so herausgerechnete Volumen mit dem durch direktes Experiment erhaltenen vergleicht, so wird dadurch die Größe der Kontraktion festgestellt. In dem oben angeführten Versuch, wo die geäscherte

¹⁾ Siehe auch einen wichtigen Artikel von JOS. FRANK in „Kolloidchem. Beihefte“ 4, 195, wo dieser das spezifische Gewicht der Gelatine mit 1,346 angibt.

²⁾ „Wied. Ann.“ 35, 352, 1888.

Haut 80,63 Proz. Wasser enthält, wurde das v_2 mit 0,955 berechnet, aber mit 0,941 gefunden, während das spezifische Volumen der trockenen Haut v_1 mit 0,6955 berechnet und 0,8112 gefunden wurde. Die Differenz ist demnach bei der trockenen Haut recht überraschend und bedeutend größer, als man annehmen konnte, aber sie wurde durch eine große Anzahl von Versuchen bestätigt. Es sei bemerkt, daß eine genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Haut beim Austrocknen der Muster einem Fehler unterworfen ist, indem die einzelnen Stücke nicht ganz gleichförmig sind. Es scheint, als ob eine Art chemischer Verbindung zwischen dem Wasser und der Haut stattfinden würde, ähnlich wie dies zwischen Wasser und Alkohol der Fall ist, und trotzdem die in den oben angeführten Versuchen erhaltenen Zahlen genau sind, ist es nicht ganz sicher, daß sie das richtige spezifische Gewicht angeben. Es ist möglich, daß das Hautinnere noch etwas Feuchtigkeit enthält, und um eine absolute Sicherheit zu erreichen, müßte man die Haut zu feinem Pulver zerkleinern und das spezifische Gewicht in dem fein zerteilten Zustande bestimmen. Man müßte unter diesen Umständen bedeutend besser übereinstimmende Resultate erhalten, als wenn man mit Hautstücken arbeitet. Bei Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Hautpulver (wie es zur Analyse nach der I. V. L. I. C.-Methode verwendet wird) wurden nachfolgende Resultate erhalten:

In Petroleumäther	1,2568
In Tetrachlorkohlenstoff	1,2570
In Alkohol	1,2580
Im Durchschnitt	1,2572

Dies entspricht einem spezifischen Volumen von $v_1 = 0,7954$. Das spezifische Gewicht einer fein zerkleinerten Haut kann in dem Luftvolumenometer festgestellt werden. (KOPPSche Methode, siehe z. B. KOHLRAUSCH, „Lehrbuch der prakt. Physik“.)

2. Das Schwellen und Verfallen.

Die Haut ist im lebenden Zustande auf gesundem Tiere sehr geschmeidig und als Hülle vollkommen geeignet; bei Herstellung des weichen Leders oder des Handschuhleders ist der Gerber bemüht, diesen biegsamen Zustand aufrecht zu halten. Um dies zu erreichen, müssen die geschwollenen Hautfasern, wie wir gesehen haben, wieder in ihren natürlichen Zustand zurückkommen. Die Erscheinungen der Schwellung und des Verfallens von Häuten hat KÖRNER¹⁾ behandelt und kürzlich

¹⁾ TH. KÖRNER in seinen „Beiträgen zur Kenntnis der wissenschaftl. Grundlagen der Gerberei“ im 10. Jahresber. der D. Gerberschule zu Freiberg, Sa., 1899, S. 32 u. f.

hat PROCTER¹⁾ eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher die Theorie der kolloidalen Schwellung gründlich besprochen wird. Um das Verfallen zu verstehen, welches das Gegenteil der Schwellung bildet, muß man erwägen, was geschieht, wenn ein der Haut ähnlicher Stoff anschwillt. KÖRNER unterscheidet dreierlei Typen der Schwellung: 1. kapillare Attraktion, 2. Endosmose und 3. molekulare Imbibition, welche letztere bei der Gerbung die wichtigste ist.

Nach KÖRNER²⁾ lassen sich für das Verhalten quellbarer Stoffe gegen Wasser auf Grund der bis dahin vorliegenden Untersuchungen nachstehende Sätze aufstellen:

1. Ein quellungsfähiger Körper nimmt, in Wasser gebracht, eine endliche Menge desselben, bis zu einer nicht zu übersteigenden Grenze, dem Quellungsmaximum, auf (C. LUDWIG).

2. Das Quellungsmaximum ist abhängig sowohl von der chemischen Natur des Körpers als auch von der Flüssigkeit, von der Kohäsion und Elastizität des quellbaren Körpers, von der Temperatur und der inneren Reibung der Flüssigkeit (C. LUDWIG).

3. Der Widerstand gegen die Quellung nimmt von außen nach innen nach einem parabolischen Gesetz zu, d. h. die Quellung schreitet nicht durch die ganze Masse des Körpers gleichmäßig fort, sondern die äußeren Schichten erreichen das Quellungsmaximum früher als die inneren (L. MATHIESSEN, A. SCHWARZ).

4. Das Volumen des gequollenen Körpers ist kleiner als sein ursprüngliches Volumen + dem der aufgenommenen Flüssigkeit (QUINCKE).

5. Die Quellung ist regelmäßig von Wärmeentwicklung begleitet (DUVERNOY, E. WIEDEMANN und LÜDEKING³⁾).

Die Wärmeentwicklung ist einfach eine Folge der eintretenden Kontraktion und kein chemischer Prozeß wie die Hydratation⁴⁾. Dies erklärt eine dem Gerber sehr bekannte Erscheinung, nämlich daß die Haut in kaltem Wasser anschwillt und in warmem verfällt. RIECKE⁵⁾ kommt zu dem Schluß, daß der Quellungsgrad $m_2 : M$ (das Verhältnis zwischen der Masse des absorbierten Wassers m_2 und der Masse der quellenden Substanz M) in einem von Wasserdampf in nicht gesättigtem Zustand erfüllten Raume eine Funktion des Druckes und der Temperatur ist.

¹⁾ H. R. PROCTER, „Über die Einwirkung verdünnter Säuren und Salzlösungen auf Gelatine“ in „Kolloidchemische Beihefte“ **2**, 243, 1911.

²⁾ l. c., S. 13 u. f.

³⁾ „Wied. Ann.“ **25**, 145, 1885.

⁴⁾ RODEWALD, „Thermodynamik der Quellung“ in der „Zeitschrift f. phys. Chemie“ **24**, 193, 1897.

⁵⁾ RIECKE, „Zur Lehre von der Quellung“ in Wied. Ann. **53**, 564, 1894.

Die Quellungsgeschwindigkeit kann nach PASCHALES durch die Formel

$$\frac{dQ}{dt} = (M - Q)k$$

ausgedrückt werden, worin M das Quellungsmaximum, q den in der Zeit t erreichten Quellungsgrad und k eine Konstante bedeutet. Der Differentialquotient $\frac{dQ}{dt}$ gibt also die Geschwindigkeit für jeden Moment an und es geht daraus hervor, daß die Quellung um so langsamer verläuft, je mehr sich die Quellung ihrem Maximum nähert. Das Gesetz der Quellungsgeschwindigkeit ist also formal identisch mit demjenigen der Inversionsgeschwindigkeit des Zuckers, welches seinerseits nur eine Anwendung des Massengesetzes ist¹⁾.

Für jeden Quellungsvorgang muß die Konstante k versuchsweise durch Beobachtung des M bestimmt werden, und man kann beweisen, daß

$$k = \frac{l}{t} \log \frac{M}{M - Q}$$

gleichkommt, woraus der Wert von k für eine jede Serie von Bestimmungen berechnet werden kann.

Bezüglich der Weise, in welcher das Wasser in der gequollenen kolloidalen Substanz gehalten wird, wurden drei Hypothesen aufgestellt²⁾:

1. daß die Kolloide eine Honigwabenform besitzen (BÜTSCHLI);
2. daß das Wasser an der Oberfläche der Kolloide in einer besonderen, kondensierten Form absorbiert ist³⁾; und
3. daß das Wasser mit der angequollenen Substanz eine „feste Lösung“ eingeht (NÄGELI).

Die Quellung und ihr Gegenteil, die Zusammenziehung, stehen in Beziehung mit der Oberflächenspannung zwischen den anquellenden oder zusammengezogenen Stoffen und der sie umschließenden Lösung. Wenn sich die Oberflächenspannung verringert, so werden die Kontaktflächen zwischen den beiden größer, d. h. die Quellung findet statt bei gleichzeitiger Volumverminderung des ganzen Systems, und umgekehrt.

Für die Absorptionerscheinungen, wie sie sich zeigen, gelten folgende Verhältnisse: Verringert ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung an der Grenzfläche, so vermehrt sich seine Konzentration daselbst, er

¹⁾ NERNST und SCHÖNFLEISS, „Einleitung in die mathemat. Behandlung der Naturwissenschaft“ (München, 2. Aufl.), S. 67.

²⁾ Siehe PROCTERS „Colloidal Chemistry“ in Brit. Assoc. Reports, Dublin 1908.

³⁾ WILHELMY in „Pogg. Ann.“ 119, 121 u. f.

wird adsorbiert; vermehrt ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung an der Grenzfläche, so wird seine Konzentration daselbst geringer (J. J. THOMSON).

Bei dem System — Wasser und Haut — haben die Forschungen von WIEDEMANN und LÜDEKING nachgewiesen, daß die Quellung stets von Wärmeentwicklung begleitet ist. Da nun eine Temperaturerhöhung der Bildung eines unter Wärmeentwicklung entstehenden Systems hinderlich ist, so wird durch Temperaturerhöhung die Schwellung behindert, und umgekehrt. Dies wird auch durch praktische Erfahrungen bestätigt und das Beizen wird zumeist zwischen 35 und 40° ausgeführt. Eine höhere Temperatur kann infolge der Empfindlichkeit der Haut gegen die Wärme nicht angewandt werden.

Was den Einfluß des Druckes auf die Quellung anbelangt, so gilt ein ähnliches Gesetz wie für die Wärme, welches in folgender Weise ausgedrückt werden kann. Wird ein in chemischem Gleichgewicht befindliches System bei konstanter Temperatur komprimiert, so ändert sich das Gleichgewicht dermaßen, daß eine Volumenverminderung stattfindet. QUINCKE hat aber gezeigt, was auf den ersten Blick als paradox erscheint, daß die Quellung von einer Volumenverminderung begleitet ist, das heißt, der gequellte Stoff nimmt mit dem aufgenommenen Wasser zusammen weniger Raum ein, als die Summe der beiden Bestandteile beträgt; deshalb muß das Anwachsen des Druckes günstig auf die Schwellung und umgekehrt die Abnahme desselben günstig auf das Verfallen einwirken.

Es muß uns völlig klar sein, daß in sämtlichen Fällen der Schwellung gerade das Eindringen des Wassers in das Objekt die Schwellung hervorbringt; dagegen stellt das Beizen eine Operation dar, die im entgegengesetzten Sinne wirkt, indem die Häute dabei verfallen und das Wasser aus dem System — Wasser und Haut — verdrängt wird. Durch direkte Bestimmungen wurde festgestellt, daß beim Beizen 3 bis 8 Proz. Wasser herausgedrängt werden. Die Berechnungen aus dem spezifischen Gewicht sind durch die früher bereits erwähnte Tatsache verschleiert, daß das spezifische Gewicht während des Beizens Schwankungen unterliegt.

Eine verfallene Haut enthält weniger Wasser, als wenn sie angeschwollen ist, aber die Differenz zwischen dem Prozentgehalt in diesen zwei Zuständen ist verhältnismäßig gering und augenscheinlich nicht genügend, um die großen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Haut in diesen beiden Zuständen zu erklären. Es ist weiter auch einleuchtend, daß der Zustand des Wassers in diesen beiden Stadien verschieden sein muß. Man kann auch logisch voraussetzen, daß in der geschwellten Haut sämtliche kapillare Zwischenräume völlig von Wasser gefüllt sind, und nachdem sich dieses nicht zusammen-

pressen läßt, erteilt es dadurch auch der Haut jene Elastizität und Unnachgiebigkeit, welche sie in diesem Zustand immer aufweist. Das Wasser wird, indem es in erster Reihe durch osmotischen Druck in die organisierte Zellenstruktur der Haut eindringt, hier gefestigt und verleiht der Haut die ihm eigentümliche Eigenschaft der Nichtzusammenpreßbarkeit. Allgemein anerkannt ist die Tatsache, daß eine große Menge der Hautsubstanz während des Beizens durch die Tätigkeit der Enzyme in der Brühe aufgelöst wird, wahrscheinlich wird zunächst die feiner organisierte Struktur angegriffen. Die Wände der Zellen, die das Wasser festhalten, sind teilweise zerstört und belassen die Haut, wie ja leicht möglich, mit der gleichen Menge Wasser, welches darin im ganzen enthalten ist, wobei sich aber das Wasser durch die ganze innere Struktur verbreitet, anstatt daß es in den Hautfasern festgehalten wäre. Wenn also infolgedessen eine geringe Fläche der gebeizten Haut einem lokalen Druck ausgesetzt wird, so bewegt sich das Wasser aus dieser dem Druck unterliegenden Stelle in die nebenan liegenden Teile der Haut, und es gibt außer der kapillaren Anziehung keine Kraft, welche dasselbe wieder zurück in jene Stelle zurückzwingen würde, wenn der Druck aufhört. Wenn man eine Stelle der gebeizten Haut zusammendrückt, so schwellen die nebenliegenden Teile verhältnismäßig an. Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde durch die Beobachtungen von ABR in Paris bestätigt, indem er gefunden hat, daß die Zellkörner, welche in den an die Oberhaut angrenzenden Schichten in nicht gebeizten Fellen leicht nachgewiesen werden können, in den gebeizten Fellen gänzlich verschwinden, was beweist, daß durch das Beizen die Nucleinstruktur der Zellen völlig aufgelöst wurde.

Die durch Alkalien hervorgebrachte Schwellung ist von derjenigen, welche die Säuren verursachen, völlig verschieden. PROCTER¹⁾ hat bewiesen, daß die alkalische Schwellung durch Natriumchlorid nicht behindert werden kann, selbst wenn sie durch Ätznatron hervorgebracht wird, aber sie wird durch eine genügende Konzentration der Hydroxylionen in der äußeren Lösung unterdrückt.

MÜLLER²⁾ weist nach, daß in Gallerten, welche gewisse Nichtelektrolyte (Glucose, Glycerin, Alkohol) enthalten, die Diffusion des gelösten Stoffes langsamer stattfindet als in reinen Gallerten derselben Konzentration, dagegen wird durch Anwesenheit von Harnstoff die Diffusionsfähigkeit unterstützt. Die Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Salzlösungen in gleich starken Gallerten sind also nicht allein durch das verschiedene Diffusionsvermögen der einzelnen Salz-

1) „Colloidal Chemistry“, S. 19.

2) „Allgemeine Chemie der Kolloide“, S. 13.

lösungen bedingt, sondern man muß sie auch der Einwirkung der Salze auf das kolloidale Medium zuschreiben. Geäscherte Häute mit einer 1proz. Harnstofflösung bei 43° behandelt, werden entleert und verfallen, aber sowohl die Lösung als auch die Haut verbleiben alkalisch.

PRIBRAM¹⁾ hat kürzlich nachgewiesen, daß das Anschwellen und Zusammenziehen der Muskeln der Absorption und der Verdrängung des Wassers aus den Muskelzellen zugeschrieben werden muß; es kommen hier sehr rasche Änderungen in der Konzentration und Zusammensetzung der flüssigen Muskelkomponenten vor. Die Milch- und Phosphorsäure werden dabei mit ungewöhnlicher Raschheit und in einer verhältnismäßig hohen Konzentration gebildet; diese führen in einer ziemlich kurzen Periode beständige Änderungen in der Schwellung der Muskelfasern aus, worauf sie wieder in ihren früheren Zustand zurückkehren. Bezüglich des Beweismaterials müssen wir auf die Originalarbeit verweisen, aber es handelt sich um den Beweis, daß das Gleichgewicht des Systems — Kolloide, Elektrolyte, Wasser — von den Verhältnissen und von den Mengen der einzelnen Konstituenten abhängt. Die Erscheinungen, welche in Betracht kommen, stimmen mit dem allgemeinen Gesetz über die Massenwirkung (GULDBERG und WAAGE) überein.

3. Der Einfluß von festen Stoffen auf das Beizen.

Es wurde zuerst von WOOD nachgewiesen (J. S. Ch. I. 1899, S. 991), daß eine filtrierte Beizbrühe eine geringere Wirkung auf die Haut ausübt als eine nicht filtrierte Brühe, die eine beträchtliche Menge fein suspendierter Substanz enthält.

Setzt man zu der filtrierten Beizbrühe eine inerte feste Substanz (Kaolin) zu, so wird deren Wirksamkeit erhöht. Durch die Filtration werden zweifellos nicht nur bedeutende Mengen an kolloidalen Stoffen, sondern teilweise auch Enzyme beseitigt, aber sicherlich üben in der Beizbrühe auch suspendierte Teilchen als solche eine beträchtliche Wirkung aus.

PERRIN²⁾ hat in einer kürzlich erschienenen sehr interessanten Abhandlung nachgewiesen, daß die in einer kolloidalen Flüssigkeit suspendierten Partikelchen mit den unsichtbaren Molekülen eines vollkommenen Gases mit einem Molekulargewicht von $3,3 \times 10^{-9}$ vergleichbar sind. Solchen Partikelchen wohnt das molekulare (BROWNsche) Bewegungsvermögen inne und sie können deshalb eine mechanische Einwirkung auf die Hautfasern ausüben. Obwohl die Größe dieser Par-

1) „Die Bedeutung der Quellung und Entquellung für physiol. u. pathol. Erscheinungen“ in „Kolloidchemische Beihefte“ 2, 1.

2) „Kolloidchemische Beihefte“ 1, 221.

tikelchen¹⁾ im Vergleich mit denjenigen eines Moleküls enorm ist, so sind sie doch klein genug, um durch die Poren der Haut einzudringen, und können, wenn das Beizen zu weit vorgeschritten ist, sich unterhalb der feinen hyalinen Schicht ablagern und infolgedessen diese trübe und zu zarten Farben ungeeignet machen.

4. Die Konzentration der Wasserstoffionen in der Beizbrühe.

Es wurde schon im II. Abschnitt, S. 28 angeführt, daß die Beizbrühe zu Anfang des Beizens eine bestimmte Azidität ($7 \text{ cm}^3 \text{ N/1-Alkali}$ auf 1000 cm^3 Brühe) aufweist, aber gegen das Ende alkalisch ($3 \text{ cm}^3 \text{ N/1-Säure}$ auf 1000 cm^3 Brühe) reagiert. Wird aber eine künstliche Säurebeize aus verdünnter Salzsäure hergestellt, welche bei der Titration die gleiche Menge der N/1-Lösung benötigt, so wird man finden, daß sie viel zu stark ist und die Häute anschwellt. Dies führt uns zur Erwägung, was man unter der Stärke der Säure versteht.

PROCTER und JONES²⁾ haben auf diesen Umstand in einer Abhandlung die Aufmerksamkeit gerichtet. Wie bekannt, behauptet die Ionentheorie, daß der Aziditätsgrad von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt, so daß jene Säurelösung stark sei, in welcher die Wasserstoffionen-Konzentration groß ist, während sie in einer alkalischen außerordentlich gering ist, und wenn man reines Wasser als ein Normal der Neutralität annimmt, so ist eine solche Lösung neutral, in welcher die Wasserstoffionen-Konzentration ungefähr 10^{-7} normal ist. Eine normale Lösung von Wasserstoffionen würde also 1 g Wasserstoffionen in 1 Liter enthalten, was einer Salzsäure von 1,35 normaler Stärke entsprechen würde.

SAND, LAW und WOOD³⁾ haben ein direktes Verfahren zur Bestimmung der Konzentration der Wasserstoffionen in Gerbbrühen vermittelt der elektrometrischen Methode ausgearbeitet, das besonders auch für die Beizbrühen angewendet werden kann. Man vermag es auch zur Titration der Brühen zu verwenden und einige Resultate sind in dem II. Abschnitt, S. 29 angeführt.

Diese Methode ist auf der Theorie von NERNST begründet, nach welcher die Potentialdifferenz zwischen einer Metallplatte und einer Salzlösung desselben Metalles, in welche das Metall eintaucht, von dem osmotischen Druck der freien Ionen dieses Metalles in der Lösung abhängt (mit anderen Worten, von der Konzentration der Lösung). Handelt

¹⁾ Ein Partikelchen des Gummigutts weist in kolloidaler Lösung eine 10^9 fache Größe eines Wasserstoffmoleküls auf.

²⁾ „Acids in Tan Liquors“ im J. S. Ch. I. 1910, S. 1354.

³⁾ Im J. S. Ch. I. 1911, S. 3 u. 872.

es sich um Wasserstoffionen, so verwendet man ein mit Platinschwarz bezogenes und mit Wasserstoff gesättigtes Platinblech und die Potentialdifferenz ist dann von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängig.

In der Fig. 9 zeigt uns rechts I die Wasserstoffelektrode und II die Hilfelektrode in verkleinertem Maßstab¹⁾, während der elektrische Apparat diagrammatisch links gezeichnet ist.

Die Meßmethode besteht darin, daß man die beiden Enden *P* und *Q* eines Gleittheostaten mit den Klemmschrauben einer Trockenzelle *D* verbindet und die Potentialdifferenz, welche gemessen werden soll, der Potentialdifferenz zwischen dem einen Ende *P* und dem Schieber *S* gleich macht, indem man als Nullinstrument ein speziell konstruiertes

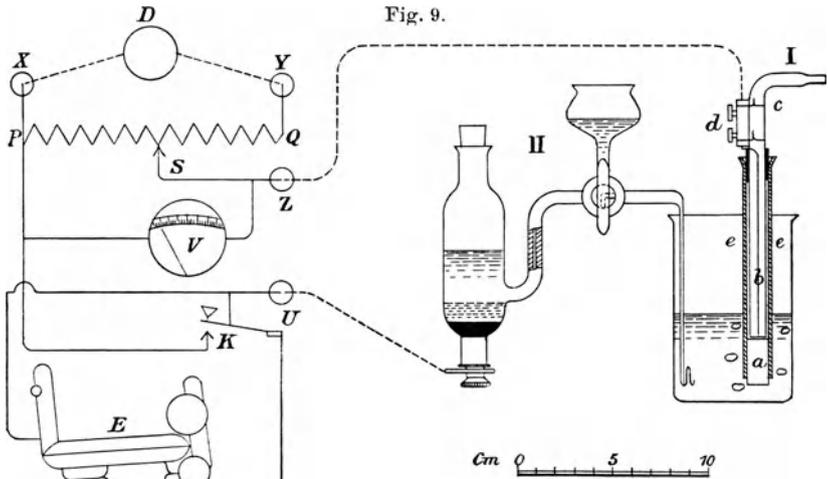


Diagramm der Verbindungen bei dem elektrometrischen Apparat.

Kapillarelektrometer *E* benutzt. Die Größe dieser Potentialdifferenz wird durch ein empfindliches Voltmeter *V* direkt angegeben. Die Verbindungen, welche in dem Apparat fertig vorkommen, sind durch volle Linien bezeichnet, während jene, die der Versuchsansteller machen soll, durch punktierte Linien markiert sind. Dieser soll zunächst das kapillare Elektrometer abschrauben und so manipulieren, daß es teils mit einem Quecksilberfaden, teils mit Säure gefüllt ist, wenn es in die frühere Stellung zurückkommt. Die beiden Klemmschrauben *X* und *Y*, welche

¹⁾ Eine von Dr. H. SAND verbesserte Wasserstoffelektrode, wie sie in der Fig. 10, S. 60, ersichtlich ist, kann von dem Universitätsmechaniker Fritz Köhler, Leipzig, bezogen werden.

im Apparat die Bezeichnung + und - tragen, werden mit dem Trockenelement, die Klemmschrauben *Z* und *U*, welche als Kathode bzw. Hilfselektrode bezeichnet sind, mit der Wasserstoff- und der Kalomelektrode verbunden. Die Verbindung zwischen der als Hilfselektrode

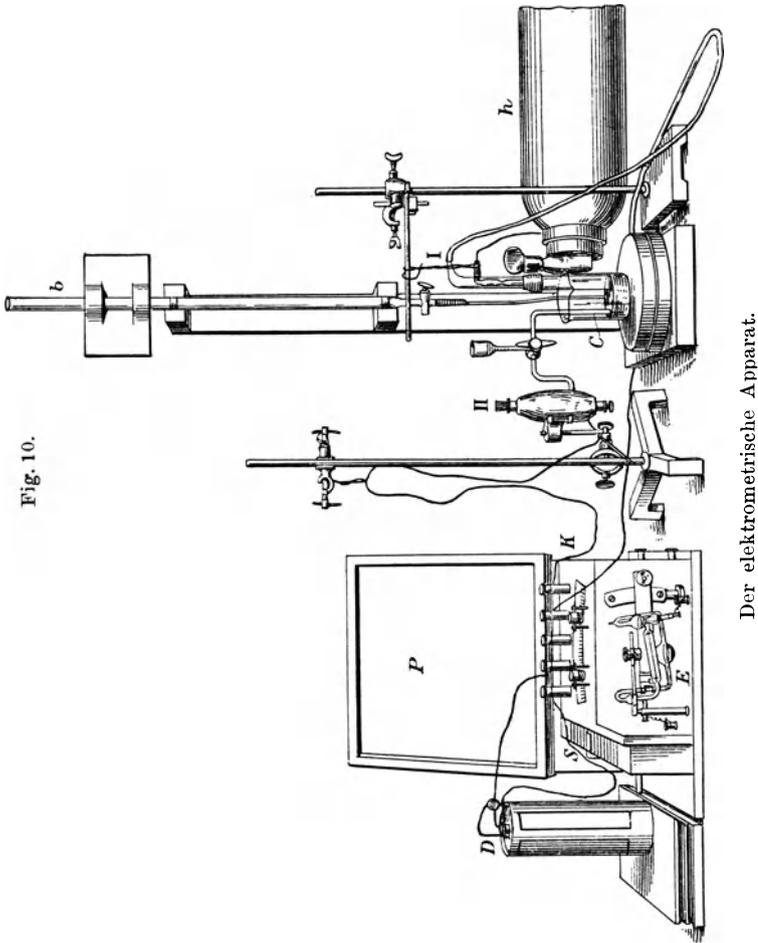


Fig. 10.

Der elektrometrische Apparat.

bezeichneten Klemmschraube und der Kalomelektrode muß sehr sorgfältig isoliert sein. Der Wasserstoff geht durch die Wasserstoffelektrode so lange durch, bis eine Konstante Δ zwischen dieser und der Kalomelektrode erreicht wird. Diese Δ wird gemessen, indem man den Schieber auf und nieder schiebt, bis sich das Quecksilber in dem Kapillarelektro-

meter beim Niederdrücken des Tasters *K*, welcher die Bezeichnung „Elektrometer“ trägt, nicht mehr bewegt.

Die Fig. 10 stellt uns den Apparat vor, wie er zur Titration der Beizbrühe bereit steht. *h* ist ein Zylinder mit komprimiertem Wasserstoff¹⁾; *I* ist die Wasserstoffelektrode, welche in das Becherglas *C* eintaucht, worin sich die zu titrierende Beizbrühe befindet; *b* ist eine N/10-Säure oder Alkali enthaltende Bürette; *II* ist die Hilfselektrode, deren Kapillare ebenfalls, wie ersichtlich, in das Becherglas *C* eintaucht; *P* stellt einen Kasten für das Potentiometer mit dem verschiebbaren Rheostaten *S* und dem Elektrometer *E* dar; *D* ist eine Trockenbatterie. Die Säure oder das Alkali wird aus der Bürette so lange zugelassen, bis das Voltmeter 0,69 Volt anzeigt, wobei die Flüssigkeit neutral reagiert, bzw. eine Wasserstoffionen-Konzentration von 10^{-7} aufweist.

Die folgende Tabelle zeigt einige Resultate, die in Beizbrühen vor und nach dem Beizen erhalten wurden. SOERENSEN hat den absoluten

Beizbrühe Nr.	Vor dem Beizen		Nach dem Beizen	
	Volt	p_{H}^{\dagger}	Volt	p_{H}^{\dagger}
1	0,560	4,7	0,755	8,16
2	0,585	5,16	—	—
3	0,600	5,4	0,658	6,44
4	0,595	5,35	0,710	7,35
5	0,600	5,4	0,725	7,6
6	—	—	0,770	8,35

Wert des Exponenten der Wasserstoffionen-Konzentration *C* mit p_{H}^{\dagger} bezeichnet und dieser wird durch die Gleichung

$$p_{\text{H}}^{\dagger} = \log \frac{1}{C}$$

ausgedrückt, d. h. dieser Exponent ist gleich dem Logarithmus des reziproken Wertes der Wasserstoffionen-Konzentration ausgedrückt in Mol pro Liter²⁾. p_{H}^{\dagger} für reines Wasser oder eine neutrale Lösung be-

¹⁾ Man muß völlig reinen Wasserstoff verwenden, wie er von den verschiedenen Firmen komprimiert geliefert wird.

²⁾ Für die benutzte N/1-Hilfselektrode wird das p_{H}^{\dagger} aus der Formel folgenderweise berechnet:

$$\text{weil } \pi = \left(0,283 + 0,0575 \log \frac{1}{C} \text{ Volt} \right),$$

so ist

$$\log \frac{1}{C} = p_{\text{H}}^{\dagger} = \frac{\pi - 0,283}{0,0575},$$

wobei π gleich der gefundenen Potentialdifferenz.

trägt 7, was 0,69 Volt entspricht. Die Messungen wurden in filtrierten Brühen ausgeführt, wobei man eine $N/1$ -KCl-Kalomelektrode als Hilfelektrode verwendete, deren Kapillare mit $3,5$ N-Chlorkalium gefüllt war:

Nr. 6 war eine alte „erschöpfte“ Beizbrühe. Die durchschnittliche Konzentration der Wasserstoffionen war vor dem Beizen $10^{-5,32}$ normal (entsprechend 0,588 Volt), was 0,000 004 79 g Wasserstoffionen in 1 Liter Brühe entspricht; der Wert von p_H^+ war also 5,32. 100 cm^3 einer Salzsäurelösung derselben Stärke benötigten bei der Titrierung $0,7 \text{ cm}^3$ $N/1$ -Alkali zur Neutralisation. Bei der Prüfung mit dem elektrometrischen Apparat zeigte diese Lösung 0,410 Volt an, was dem $p_H^+ = 2,1$ oder einer Konzentration der Wasserstoffionen von 0,0079 N entspricht. Mit anderen Worten, die HCl-Lösung hatte eine 1600 fache Azidität der Beizbrühe.

Die durchschnittliche Konzentration der Wasserstoffionen in der Brühe nach dem Beizen betrug 0,000 000 076 g in 1 Liter, was 0,715 Volt und $p_H^+ = 7,12$ entspricht, d. h. sie war sehr schwach alkalisch. Bei einem Vergleich wurden im Kalkwasser 1,01 Volt vorgefunden, was dem $p_H^+ = 12,5$ entspricht.

Die Konzentration der Wasserstoffionen ist von der größten Wichtigkeit für die richtige Wirkung der Enzyme in der Kotbeize ¹⁾; wir werden sie noch im V. Abschnitt besprechen.

5. Das Leitungsvermögen der Beizbrühen.

WOOD interessierte sich auch um das Leitungsvermögen der tatsächlich verwendeten Beizbrühen, in der Hoffnung, daß die erhaltenen Zahlen nützliche Angaben zu liefern vermöchten. Er hat dabei gefunden, daß das Leitungsvermögen ansteigt, wie nach dem in Lösung übergehenden Kalk zu erwarten war, aber die Schwierigkeiten dieser Methode machen sie weniger verwendbar, als die übliche chemische Analyse. Das Resultat einer typischen Beizbrühe sei hier zur Erinnerung angeführt. Das Leitungsvermögen k der Beizbrühe vor deren Verwendung betrug $0,003 16 \frac{1}{\text{Ohm} \times \text{cm}}$, dieselbe nach dem Beizen $0,004 23 \frac{1}{\text{Ohm} \times \text{cm}}$.

Die Schwierigkeit, die komplexen Reaktionen des Beizens zahlenmäßig auszudrücken, ist — wie wir gesehen — recht groß, denn wie

¹⁾ Siehe SOERENSEN, „Sur la mesure et l'importance de la concentration des ions hydrogène dans les réactions enzymatiques“ in Comptes rendus du Laboratoire de Carlsberg. Kopenhagen 1909, VIII. Bd., 1. Lief.

MINOT¹⁾ sagt: „Mit unseren menschlichen Sinnen, wie wir sie tatsächlich besitzen, ist nicht vor auszusetzen, daß jedes Organ oder jede Zelle mathematisch ausgedrückt werden kann, obwohl die Formeln stets bei Behandlung von isolierten Details hier und da nützlich sein werden. Trotzdem sind die graphischen Methoden jedem Forscher von unermeßlichem Nutzen gewesen.“

6. Messen des Schwellens und des Verfallens der Felle.

WOOD hat schon lange gewünscht, den Grad des Verfallens der Felle messen zu können. Sein Freund Dr. SAND hat vorgeschlagen, ein Stückchen Fell einem allmählich ansteigenden und wieder abnehmenden Druck zu unterwerfen, wobei die Dicke bei jedem Druck gemessen wird. Die mit dem später zu beschreibenden Apparat ausgeführten Versuche zeigen, daß ein geäschertes Fell zunächst zusammengedrückt wird und dann, nachdem der Druck nachgelassen hat, wieder mehr oder weniger die ursprüngliche Dicke gewinnt, je nach dem Grade des Prallwerdens, welchen es erreicht hatte, d. h. es zeigt ein gewisses Maß des Zurückprallens oder der Elastizität. Ein gut gebeiztes Schaffell dagegen zeigt überhaupt dieses Zurückprallen nicht, d. h. das Fell bleibt zusammengedrückt, auch wenn der Druck nachläßt. Ochsenhäute, die mit Hühnermist gebeizt wurden, prallen wieder teilweise zurück, wenn der Druck nachläßt. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß man eine dicke Ochsenhaut nie so wirksam zu beizen vermag, wie ein Schaffell. Ein Stückchen Gummi prallt dagegen völlig zurück, d. h. es gewinnt wieder seine volle Dicke, wenn der Druck nachläßt. Auch die relative Dicke eines und desselben geäscherten und gebeizten Felles bei verschiedenen Druckverhältnissen ist recht interessant. Man darf annehmen, daß die Beizoperation in der Regel das geäscherte Fell auf $\frac{2}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ seiner Dicke im geschwollenen Zustand reduziert. Unterwirft man ein geäschertes und gebeiztes Fell einem und demselben Druck, so wird das gebeizte Fell anfangs bedeutend mehr zusammengedrückt als das geäscherte. Dies rührt wahrscheinlich davon her, daß beim Beizen das in ihm enthaltene Wasser, welches bloß durch die kapillare Attraktion zurückgehalten war, entfernt wird. Wächst aber der Druck weiter an, so sinkt die Zusammenpressung bei gebeiztem Felle recht bedeutend; zuletzt wächst sie sowohl beim geäscherten als auch gebeizten Felle im Verhältnis mit dem Druck an und ist nur um ein klein wenig größer beim geäscherten als beim gebeizten Felle.

¹⁾ MINOT, „Adress to Amer. Assoc. for Advancement of Science“, Minneapolis, 29. Dezember 1910; „Nature“ 1911, S. 96.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Resultate bei einem und demselben Felle in geäschertem und gebeiztem Zustand an, wie es zum Sumachieren — zu sogenanntem „roan“ — geeignet ist; dieselben sind in der Fig. 11 auch graphisch dargestellt.

Druck in g auf 1 cm ²	Dicke in Millimetern der		Differenz in der Felldicke ¹⁾
	geäscherten Felle	gebeizten Felle	
0	3,45	1,78	1,67
20	3,43	1,58	1,85
40	3,33	1,43	1,90
60	3,28	1,35	1,93
80	3,22	1,23	1,99
100	3,15	1,13	2,02
120	3,08	1,08	2,00
140	3,03	1,05	1,98
160	2,95	1,01	1,94
180	2,90	0,98	1,92
200	2,83	0,95	1,88
300	2,73	0,88	1,85
Ohne Druck	2,98	—	—
380	2,61	0,82	1,79
600	2,43	0,76	1,67
Ohne Druck	—	0,76	—

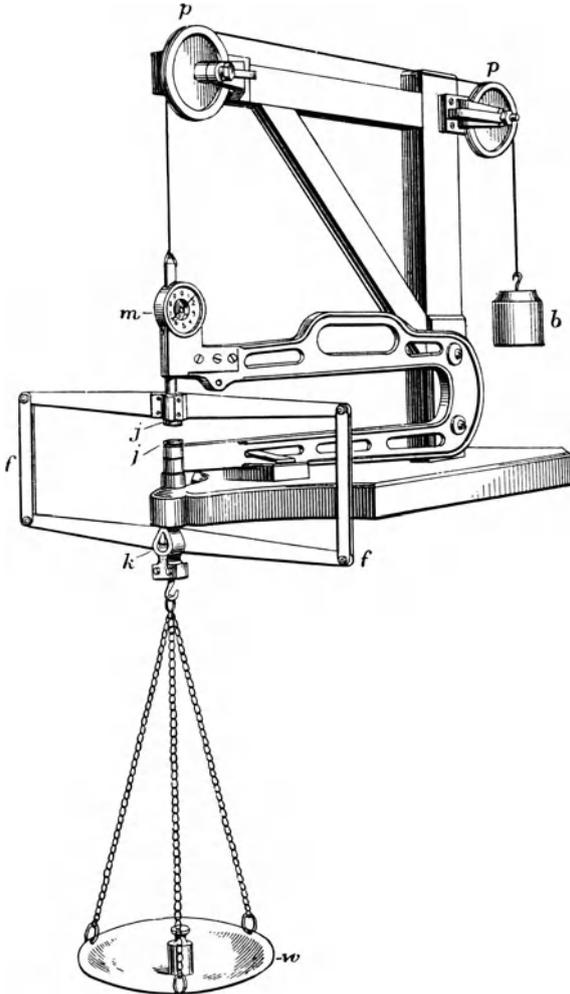
Die Fig. 11 zeigt den Apparat²⁾, mit welchem die betreffenden Resultate erreicht wurden. Er besteht in der Hauptsache aus einem wie üblich konstruierten Mikrometer zum Messen der Felldicke. An einem von den zwei Backen ist vermittelst des Rahmens *ff* eine Schale für das Gewicht in der Weise befestigt, daß ein vollkommen gerader Zug gesichert ist. Das Gewicht der Schale und des Rahmens ist durch das Gewicht *b* ausbalanciert. Die Empfindlichkeit des Messens kann durch Einsetzen von größeren, zweckmäßig geformten Rundscheiben erhöht werden, aber auch wenn man sie verwendet, werden die Resultate dennoch von der übermäßigen Reibung im Mikrometer sehr nachteilig beeinflusst.

¹⁾ Die Differenz in der Felldicke zwischen dem geäscherten und gebeizten Felle bei gleichem Druck.

²⁾ Dieser Apparat wurde von W. LINNEY auf dem University-College in Nottingham konstruiert. Nach der Konstruktion dieses Apparates teilte Prof. PROCTER dem Autor mit, daß eine andere von ANDERSON konstruierte Vorrichtung in der Abteilung für Lederindustrie an der Leedser Universität zum Messen von Häuten bei verschiedenen Druckverhältnissen mehrere Monate zum Messen des Verhältnisses zwischen der konstanten und elastischen Zusammenpressung verwendet wurde.

Ein von diesem Fehler befreiter Apparat, das sogenannte Puerometer, ist aus den Fig. 13 und 14 ersichtlich. Es besteht aus einem genau ausbalancierten Hebel *A* aus Gußeisen, der an einer Keilenschnede

Fig. 11.



Apparat zum Messen des Verfallungsgrades.

m = Mikrometer.

jj = Backen, in welchen das Fell festgehalten wird.

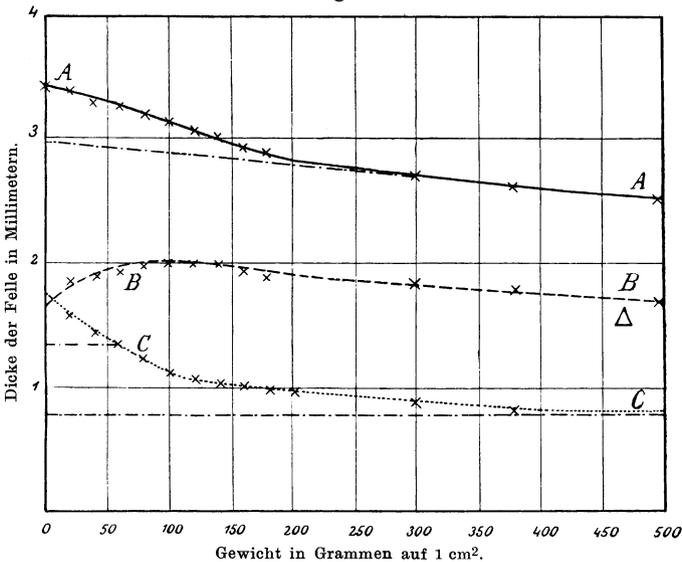
b = Kompensationsgewicht, auf einer über Rollen *pp* laufenden Schnur befestigt, um das Gewicht des Rahmens *ff* auszugleichen.

k = Messerschneide, an welcher eine Schale mit Gewicht *w* aufgehängt ist.

Wood, Beizen der Felle.

schwingt, und an dem längeren Arm mit einer runden Scheibe J^1 , von genau 1 cm^2 Fläche, versehen ist. Unter derselben befindet sich ein platter Schraubenkopf J^2 von der gleichen Oberfläche, welcher mit einer vertikal beweglichen Mutter verbunden ist, deren Bewegung mit einem Mikrometer und Nonius M gemessen werden kann. Auf dem anderen Ende des Hebels bei E ist eine Spitze aus Platin-Iridium, welche bei bestimmter Lage des Balkens, die mit Null bezeichnet ist, eine elektrische Verbindung mit einer Platte aus demselben Metall herstellt; diese Platte ist in einem Ständer des Apparates eingelassen. Dieser Kontakt schließt oder unterbricht den elektrischen Strom in einem Telephon, welches, an das

Fig. 12.



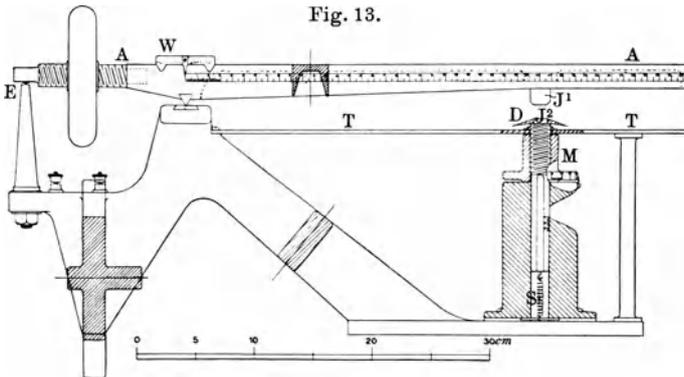
Die mit dem Meßapparat erhaltenen Kurven.

A = geäschertes Fell. C = gebeiztes Fell. B = Differenz in beiden Dicken.
(Die durchbrochenen Striche zeigen die Dicke nach Entfernung des Druckes an.)

Ohr des Versuchsanstellers gehalten, einen Ton gibt; diese Einrichtung ist so fein, daß man Unterschiede von $\frac{1}{1000}$ mm leicht zu entdecken vermag.

Bei Ausführung des Versuches wird das zu untersuchende Fellstück auf den Tisch T gelegt, das Gewicht W in die nötige Stellung verschoben und die Mikrometerschraube M so eingestellt, daß der Hebel A in die normale Stellung kommt, was man mittels des Kontaktes E eines elektrischen Mikrometers von SHAW feststellt. Die Einschaltung und Unterbrechung der Leitung, welche die richtige Lage des Hebels während der Erhöhung oder Verminderung des Druckes anzeigt, wird genau von dem

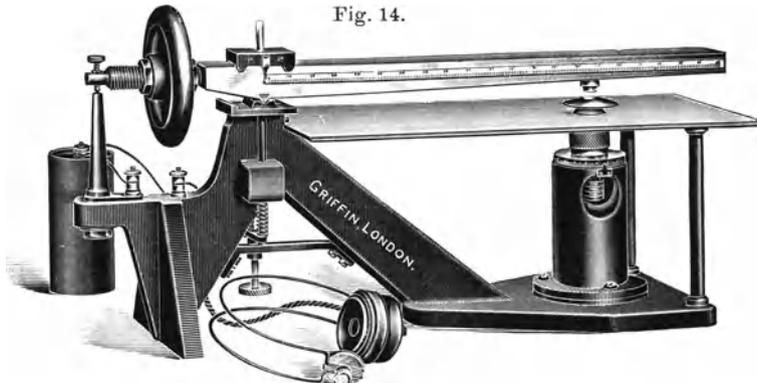
Telephon angegeben, so daß die Dicke des Felles äußerst genau an der Lage der Mikrometerschraube *M* abgelesen werden kann, die von einer kleinen elektrischen Blitzlampe beleuchtet wird. Die rund herum abgeschliffene Scheibe *D* läßt das aus dem zusammengepreßten Felle aus-



Das Puerometer zum Messen des Verfallungsgrades von SAND.

gedrückte Wasser auf den Tisch *T* laufen und hält es so von der Mikrometerschraube fern.

Die Dicke der Haut bei Nulldruck wird am Mikrometer abgelesen, worauf man einen beliebigen Druck durch Verschieben des Gewichtes *W*



Das Puerometer von SAND (Vorderansicht).

an dem Hebel verursacht. Dadurch wird die Haut zusammengedrückt und der Kontakt an dem anderen Ende des Hebels unterbrochen. Die Entfernung, um welche die Scheibe hinaufgeschraubt werden muß, um wieder den Kontakt zu erneuern, gibt uns die Größe der Zusammen-

drückung an, welcher die Haut unterworfen wurde. Das Zurückprallen (die Elastizität) der Haut kann nach Beseitigung des Druckes ebenso leicht bestimmt werden. Die Zahl, welche uns die Festigkeit der Haut vorstellt und die wir mit E bezeichnen wollen, erfahren wir durch Division des verwendeten Gewichtes mit der zugehörigen Zusammenpressung, die jenes Gewicht an der Haut verursacht hatte. Wenn uns p das verwendete Gewicht in Grammen auf 1 cm^2 , l_1 die ursprüngliche Dicke der Haut, l_2 die Dicke der zusammengepreßten Haut bezeichnet, so wird die zugehörige Zusammenpressung $\lambda = \frac{l_1 - l_2}{l_1}$ und $E = \frac{p}{\lambda}$ betragen. Gewöhnlich wurde ein Druck von 100 g auf 1 cm^2 angewendet, und je fester die Haut, desto größer wird der Wert E sein. So wird E für ein geäschertes Schaffell ungefähr 400 betragen, wogegen E bei demselben aber kotgebeizten Felle bis auf 170 herabsinkt.

Im folgenden seien einige Resultate mit dem neuen Puerometer angeführt:

I. Tabelle.

Kotgebeiztes Schaffell. Die ursprüngliche Dicke (l_1) betrug $2,71 \text{ mm}$.

Druck in g auf 1 cm^2	l_2 in mm	λ	E	Druck in g auf 1 cm^2	l_2 in mm	λ	E
0	2,710	—	—	50	1,070	0,605	83,0
5	2,155	0,205	24,5	60	1,015	0,625	96,2
10	1,950	0,280	35,8	70	0,980	0,638	110
15	1,700	0,373	40,3	80	0,920	0,660	122
20	1,305	0,518	38,6	90	0,875	0,677	134
25	1,250	0,539	46,5	100	0,795	0,706	142
30	1,185	0,536	53,0	200	0,645	0,762	263
40	1,125	0,585	68,5	500	0,360	0,867	578

II. Tabelle.

Schaffell mit künstlicher Kotbeize gebeizt. Die ursprüngliche Dicke (l_1) betrug $2,64 \text{ mm}$.

Druck in g auf 1 cm^2	l_2 in mm	λ	E	Druck in g auf 1 cm^2	l_2 in mm	λ	E
0	2,64	—	—	75	1,33	0,4963	151,1
5	2,25	0,1734	28,83	100	1,24	0,5304	188,5
10	2,02	0,2348	42,59	200	1,01	0,6176	323,8
15	1,84	0,3030	49,51	300	0,92	0,6516	460,5
20	1,71	0,3523	56,78	400	0,82	0,6896	580,1
30	1,60	0,3940	76,15	500	0,69	0,7388	677,0
50	1,46	0,4470	111,9				

III. Tabelle. Entkalktes Schaffell. Die ursprüngliche Dicke (l_1) betrug 2,56 mm.

Druck in $\frac{g}{cm^2}$	l_2 in mm	λ	E	Druck in $\frac{g}{cm^2}$	l_2 in mm	λ	E
0	2,56	—	—	50	1,16	0,5470	91,41
5	1,98	0,2265	22,08	75	1,06	0,5860	128,00
10	1,74	0,3203	31,22	100	0,98	0,6173	162,00
15	1,56	0,3906	38,41	200	0,85	0,6680	299,4
20	1,44	0,4376	45,71	300	0,70	0,7267	428,7
30	1,34	0,4766	62,95	400	0,47	0,8165	490,0

IV. Tabelle. Entkalktes Schaffell.

Druck in $\frac{g}{cm^2}$	l_1	l_2	l_3	λ	E	R
	in Millimetern					Proz.
50	2,46	1,59	1,69	0,355	141	11,5
100	2,46	1,32	1,40	0,460	217	7,4
200	2,46	1,17	—	0,520	385	—
300	2,46	1,07	—	0,564	530	—
100	1,88	1,13	1,23	0,400	250	13,4

V. Tabelle. Geäschertes Schaffell. Die ursprüngliche Dicke betrug 4,475 mm.

Gew. in $\frac{g}{cm^2}$	l_2 in mm	λ	E	Gew. in $\frac{g}{cm^2}$	l_2 in mm	λ	E
0	4,475	—	—	60	3,535	0,210	286
5	4,305	0,0380	132	70	3,445	0,230	305
10	4,255	0,0492	205	80	3,385	0,243	330
15	4,185	0,0684	220	90	3,300	0,262	344
20	4,095	0,0849	236	100	3,215	0,282	355
25	3,985	0,109	230	200	2,635	0,411	487
30	3,900	0,128	235	500	1,955	0,563	890
40	3,760	0,160	250	1000	1,255	0,719	1400
50	3,615	0,192	260				

VI. Tabelle. Verschiedene Stücke geäscherten Schaffelles bei den angegebenen Druckverhältnissen.

Gew. in $\frac{g}{cm^2}$	l_1	l_2	l_3	R	λ	E	Gew. in $\frac{g}{cm^2}$	l_1	l_2	l_3	R	λ	E
	in Millimetern			Proz.				in Millimetern			Proz.		
20	4,80	4,30	4,59	58,0	0,104	193	80	4,82	3,58	4,23	52,4	0,258	315
30	4,36	3,90	4,18	60,8	0,105	286	90	4,65	3,44	4,04	49,6	0,260	345
40	4,93	4,24	4,64	58,0	0,140	353	100	4,48	3,41	4,04	58,8	0,240	420
50	4,88	4,09	4,66	72,1	0,162	310	200	4,42	2,99	3,69	49,0	0,325	620
60	5,04	4,11	4,67	60,2	0,184	308	500	5,46	2,38	3,03	21,1	0,565	890
70	4,77	3,87	4,40	58,9	0,190	372	1000	4,89	1,34	1,68	9,6	0,725	1380

VII. Tabelle.

Druck in g auf 1 cm ²	l_1	l_2	l_3	λ	E	R Proz.
	in Millimetern					
Geäschertes Schaffell unter Glättbrühe:						
100	3,13	2,26	2,87	0,278	360	70
100	3,34	2,39	3,20	0,285	350	85
Kotgebeiztes Schaffell unter Wasser:						
100	1,79	0,76	1,06	0,575	174	29
100	1,79	0,77	0,95	0,570	175	17,4
Entkälktes Schaffell unter Wasser:						
100	3,52	1,50	1,82	0,572	174	15,8
100	1,79	0,91	1,15	0,490	205	27,3

In den Tabellen bedeutet:

l_1 die ursprüngliche Dicke des geprüften Felles in mm vor der Belastung,

l_2 die Dicke des zusammengepreßten Felles in mm,

l_3 Dicke des zusammengepreßten Felles in mm nach Beseitigung des Druckes,

R das Elastizitätsvermögen des geprüften Fellstückes,

$\lambda = \frac{l_1 - l_2}{l_1}$ die Zusammenpressung, und

E das Elastizitätsmaß.

Wie sich erwarten läßt, wird die Elastizität durch das Beizen stark vermindert, denn ein geäschertes Fell erlangt mehr als die Hälfte seiner Zusammendrückung nach seiner Entlastung wieder, wogegen ein gut gebeiztes Fell überhaupt nicht zurückprallt. Diese Methode wird keinesfalls die praktischen Erfahrungen über ein genügendes Beizen ersetzen können, aber sie dürfte in bestimmten Fällen großen Nutzen liefern, wenn man mit Zahlen ausdrücken will, in welchem Grade ein Fell besser gebeizt ist als ein anderes. Wenn man zwei Felle aus einer Partie herausnimmt, von denen eins das festeste und das andere das weichste sein dürfte, kann man durch Vergleich der bei diesen Fellen enthaltenen Zahlen zu nützlichen Resultaten gelangen ¹⁾.

¹⁾ „J. S. Ch. I.“, 30. April 1913, hier nach einem Referate in „The Leather Trades Review“, 18. Juni 1913, S. 440.

IV. Abschnitt.

Die Bakteriologie der Kotbeize.

„Omne vivum ex ovo.“ — Harvey, 1578—1675.

Wenn man einen Tropfen der tätigen Beizbrühe unter dem Mikroskop mit einem $\frac{1}{12}$ Ölimmersionsobjektiv¹⁾ betrachtet, so sieht man, wie darin Bakterien geradezu wimmeln. Die Mehrzahl macht kurze Stäbchen (bacilli) aus, aber man sieht auch andere Formen, wie Kokken und Spirillen, obwohl in geringerer Menge. Die meisten Bakterien bewegen sich in der Flüssigkeit recht munter; mit dem Sinken der Wärme werden die Bewegungen langsamer, bis sie zuletzt völlig aufhören. Die Fig. 15 zeigt die verschiedenen Bakterienformen, wie sie WOOD bei 1000 facher Vergrößerung in den Beizbrühen beobachtet hat.

Die lebendigen Bakterien werden am besten in dem sogenannten hängenden Tropfen auf folgende Weise beobachtet. Ein reines Deckglas, von einer zum verwendeten Objektiv passenden Stärke,

wird auf eine schwarze Glasplatte aufgelegt. Mit einer Öse aus Platindraht, die vorher in einer Glasflamme ausgeglüht wurde, wird ein Tropfen einer sterilen physiologischen Kochsalzlösung (0,6 bis 0,75 Proz.) oder

Fig. 15.



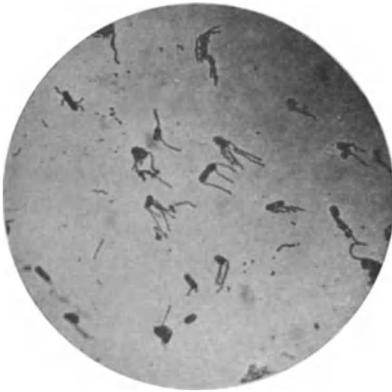
Verschiedene Bakterienformen in der Kotbeize.

¹⁾ Ein gutes Mikroskop mit $\frac{1}{12}$ Ölimmersion und einem ABBESchen Kondensor ist für bakteriologische Untersuchungen unbedingt nötig. Der neue Dunkelgrund-Kondensor (von James Swift & Sohn in London) ist zur Untersuchung von lebendigen Bakterien bei hoher Vergrößerung ungemein nützlich. Bei uns sind namentlich die Mikroskope von Zeiss in Jena, Reichert in Wien und Leitz in Wetzlar gut eingeführt; die letztere Firma erzeugt jetzt auch den dunklen Hintergrund.

einer sterilen Fleischbrühe in der Mitte des Deckgläschens angebracht. Dann bringt man mit einer Platinnadel eine geringe Menge der Beizbrühe in den Tropfen. Man nimmt einen Objektträger mit rundem Ausschliff in der Mitte, dessen Ränder mit Vaseline bestrichen werden; man legt den Ausschliff über den Tropfen auf dem Deckgläschens, so daß der Tropfen genau in die Mitte des Ausschliffes hereinkommt, und drückt das Objektivglas leicht an. Wenn man nun das letztere rasch, aber ruhig umdreht, so hängt der Tropfen in dem hohlen Raume.

Ist der Vaselining richtig rund herum, so wird der Tropfen vor Verdunstung geschützt sein und man kann die Bakterien in ihrem natürlichen Zustande, namentlich an den Rändern des Tropfens, beob-

Fig. 16.



Bacterium coli commune
(Geißelfärbung).

achten. Um den hängenden Tropfen zu beleuchten, benutzt man einen konkaven Spiegel und ein kleines Diaphragma ohne Kondensor; sonst wird für die gefärbten Präparate der flache Spiegel mit einem ABBESchen Kondensor benutzt.

Wenn man das Deckgläschen sorgfältig wegnimmt und unter einer Glasglocke austrocknen läßt, so kann man die Kultur in trockenem Zustande aufbewahren, oder man kann sie ausfärben und montieren ¹⁾.

Soll das Präparat auf dem Deckgläschen getrocknet werden, so nimmt man es mit zwei Fingern, das Präparat nach oben, und zieht

es dreimal langsam durch eine Bunsenflamme. Führt man die Präparation in dieser Weise aus, so erhält man die zum Fixieren des Präparates richtige Temperatur.

Beim Ausfärben bringt man einen Tropfen von Fuchsin oder Genti-anviolett auf das Präparat und beläßt es dort fünf Minuten; dann wäscht man den überflüssigen Farbstoff mit Wasser ab und beobachtet entweder in feuchtem Zustande oder nach dem Trocknen und Einbetten in Balsam.

Die Bücher, aus welchen man die nötigen Techniken erlernen kann, sind in der Bibliographie unter den Nrn. 84, 87, 93, 102, 152 bis 155 angeführt.

¹⁾ Am leichtesten bewahrt man die Objektgläser ohne Deckgläschen auf: man gibt einen Tropfen Cedernöl direkt auf das Präparat und wäscht dieses, nachdem es durchgesehen wurde, mit Xylol ab. Man darf das Präparat nie mit den Fingern berühren.

Die neueren Untersuchungen von TRISSIER und METSCHNIKOFF haben erwiesen, daß die Bakterienflora in Eingeweiden der Menschen und Tiere bei weitem aus Anaerobiern ¹⁾ besteht. Dies wurde bei den früheren Untersuchungen, infolge der ungenügenden Hilfsmittel beim Studium dieser Klasse von Organismen, übersehen. Tatsächlich wird dieser Umstand in einer Schrift über die Mikroben in Eingeweiden von Hunden gar nicht erwähnt, obwohl sie für uns von großer Bedeutung sind.

Die meisten von diesen Organismen und die neuen Methoden, nach welchen sie isoliert werden, sind in der Schrift von JUNGANO und DISTASO, „Les Anaerobies“ (B. 56) beschrieben.

In dem Kot (namentlich im Hundekot) sind bisher nachfolgende Bakterien isoliert und deren Reinkulturen studiert worden:

1. *Micrococcus ureae* (COHN, PASTEUR).
2. „ *fulvus* (COHN).
3. „ *prodigiosus*.
4. „ *ureae liquefaciens*.
5. *Bacterium sulphureum*.
6. „ *coli commune*, Fig. 16, S. 72.
7. „ „ *anindolicum*.
8. „ „ *anaërogenes*.
9. „ *furfuris* α (WOOD), Fig. 31.
10. „ „ β (WOOD), Fig. 32.
11. *Bacillus fluorescens putridus*.
12. „ „ „ *liquefaciens*.
13. „ *subtilis*.
14. „ *saprogenes* (HERFELD), drei Abarten.
15. „ *butyricus* (HUEPPE), Fig. 24, S. 93.
16. „ *putrificus*, Fig. 20, S. 85.
17. „ *pyocyaneus*.
18. „ *janthinus*.
19. „ *coprogenes foetidus*.
20. „ *pyogenes foetidus* (eine Abart von *B. coli*).
21. „ *Zenckeri*.
22. „ *magnus*.
23. „ *spinosus*.
24. „ *liquefaciens* (EISENBERG, FRANKLAND).
25. „ *amylobacter*.
26. „ *acidi paralactici*.
27. „ I. } Isoliert aus Pferdekot von SEVERIN. „Zentralbl. f.
28. „ II. } Bakteriologie“ (2) 1, 97.
29. „ III. }
30. „ Anaerobier aus Pferdekot (SEVERIN). Ebenda (2) 3, 708.
31. „ Anaerobier Nr. 3, aus Pferdekot, Nr. 3, ebenda.
32. „ *oedematis maligni* (*Vibrio septique*, PASTEUR).
33. „ *mesentericus vulgatus*.
34. „ *lactis aerogenes*.

¹⁾ Solche Bakterien können bei Anwesenheit des freien Sauerstoffs, also auch der Luft, nicht leben.

35. *Bacillus cavicida* (BRIEGER).
36. " *albuminis* (BIENSTOCK).
37. " *Bienstockii*.
38. " *tenuis*.
39. " *enteridis sporogenes* (KLEIN).
40. " *lactis acidi* (ANKERSCHMIED, 1905).
41. " *megatherium*.
42. " *cadaveris sporogenes* (KLEIN), vielleicht mit Nr. 16 identisch.
43. " *thermophilus* (HOUSTON).
44. " *a* aus Hundekot, s. S. 128.
45. " *b* " " s. S. 128.
46. " *mycoides*.
- 47 bis 60 sind 14 aus Hundekot und Taubenmist von H. BECKER isolierte Abarten. Zeitschr. f. öffentl. Chem., X. Jahrg., XXIII. Heft, S. 447; darin das *B. erodiens*, siehe Fig. 17, S. 78.
61. *Sarcina fimentaria* (LEHMANN und NEUMANN).
62. *Streptococcus* aus dem Kanalwasser (HOUSTON).
63. " *brevis*.
64. " *longus*.
65. " *pyogenes*.
66. " *liquefaciens coli* (GAMGEE, Phys. Chemie 2).
67. *Streptothrix* aus dem Stalldünger.
68. *Spirillum serpens* (KUTSCHER).
69. " *tenuis* "
70. " *undula* "
71. " *volutans* " (Fig. 25 und 26).
72. " aus Schweinekot (SMITH, Zentralbl. f. Bakt. 16 (1), 126).
- 73 bis 75. *Vibrio*, drei Arten von KUTSCHER isoliert.
76. *Clostridium butyricum* (PRAZMOWSKI), scheint mit der Nr. 25 identisch zu sein.
77. *Streptococcus faecalis* (SIDNEY MARTIN, 37 und 38; Ann. Rep. Loc. Gov. Board, 1907—1909; Nature, vom 3. März 1910, S. 22).
78. *Bacillus bifidus*.
79. " *perfringens*.
80. " *bifermentans*.
81. " *funduliformis* (VEILLON).
82. " *capillosus*.
83. " *sporogenes*.
84. " *ventriosus*.
85. " *rodella III*.
86. *Staphylococcus parvulus*.
87. *Diplococcus orbiculus*.
88. *Coccobacillus preacutus*.
89. " *oviformis*.
90. *Bacillus faecalis alkaligenes* (PETRUSCHKY).
- 79 bis 90 sind Anaerobier, die von JUNGANO und DISTASO beschrieben und abgebildet sind.
91. *Glykobacter* von METSCHNIKOFF.

Aus dem angeführten Verzeichnis, das noch immer ergänzt wird, ist ersichtlich, daß die Darmflora sehr umfangreich ist, weshalb auch

das Studium der Tätigkeit verschiedener Bakterien langwierig und beschwerlich sein muß.

Die Beschreibung der Isolierungsmethode dieser Bakterien und der Zusammensetzung der angewendeten Nährböden würde eine Abhandlung über die Bakteriologie verlangen. Zu allgemeinen Zwecken gibt die Gelatinepeptonbrühe einen guten flüssigen Nährboden zur Züchtung der Kotbakterien ab, die man durch dreistündiges Digerieren von 10 g Gelatine mit 6,5 g Milchsäure (80 Proz.) in 100 cm³ Wasser unter Druck, Neutralisieren mit Ammoniak, Zusatz von 1 g Kaliumphosphat, Verdünnen auf 1000 cm³ und Filtrieren herstellt. Man kann zwar zum Einimpfen einen sterilen Aufguß von frischem Hundekot verwenden, aber er ist schwierig zu bereiten und nicht so leicht gleichmäßig in der Stärke oder in der Zusammensetzung herzustellen. Man macht die Nährflüssigkeit leicht alkalisch; die Alkalität gleich 0,06 Proz. Na₂CO₃ oder 12 cm³ N/1-Soda per Liter. Aber man kann die Menge Alkali auf 0,15 Proz. Na₂CO₃ erhöhen, ohne daß die Entwicklung der Bakterien Schaden leiden würde. Zu festem Nährboden gibt man 10 Proz. Nährgelatine, oder wenn er bei Temperaturen unter 25° benutzt wird, 15 Proz. Für höhere Temperaturen, bis zu 39 und 40°, muß man Agar verwenden. Eine gute Nährgelatine zu allgemeinen Zwecken stellt man nach KLEIN'S Vorschrift ¹⁾ her; sonst kann man sich auch nach ABELS Taschenbuch richten.

Die Anzahl der Bakterien schwankt in frischen Fäkalien in weiten Grenzen, sie beträgt durchschnittlich in 1 g der Trockensubstanz etwa 10 Millionen, die sich in der Nährgelatine zu entwickeln vermögen; davon sind etwa 100 000 sporenbildende Organismen. Diese Schätzung bezieht sich auf gesunde Tiere; im kranken Zustande schwankt die Anzahl in sehr weiten Grenzen.

Dr. A. C. HOUSTON fand im rohen Londoner Kanalwasser 3 bis 9 Millionen Mikroben in 1 cm³, von denen mehr als ein Zehntel die Gelatine verflüssigte. Davon waren nur etwa 300 Sporen von Aerobiern, etwa 100 000 *Bacterium coli*, 100 *B. enteritidis* sporogenes und Streptokokken in 1 g Fäkalien enthalten.

Als WOOD die Einwirkung der verschiedenen, im Hundekot enthaltenen Bakterienarten untersuchte, isolierte er eine große Anzahl davon und prüfte die Wirkung von ihren Reinkulturen in verschiedenen Nährböden auf die Felle ²⁾. Die Resultate wurden zum größten Teil

¹⁾ E. KLEIN, „Micro-organisms and Disease“ (Macmillan), S. 92. Siehe auch KANTHACK u. DRYSDALE, „Practical Bacteriology“ (Macmillan 1896), S. 86.

²⁾ Der Gegenstand ist von allgemein menschlichem Interesse nicht so weit entfernt, wie man glauben könnte. METSCHNIKOFF in Paris hat mehrere Jahre die Bakterienflora in menschlichen Eingeweiden studiert; er stellt die

im J. S. Ch. I. veröffentlicht. Prof. Dr. H. BECKER in Frankfurt a. M., der auf diesem Gebiete wertvolle Arbeiten ausgeführt hat, ist der Meinung, daß sich die meisten, an dem Kotbeizen beteiligten Organismen in dem Darne von Hunden befinden und zu der Gruppe des *Bacterium coli* zugehören. Diese Gruppe ist weit verbreitet und kommt in dem großen Darm der Säugetiere, infolgedessen auch in sämtlichen Böden, im Sumpf von Flüssen und Teichen vor; die wichtigste Art ist das *Bacterium coli commune*.

LORTET hat es mit anderen Organismen im Sumpf des Genfer Sees gefunden und zwar an einer Stelle, wo das Wasser in chemischer Hinsicht sehr rein war. Dr. A. C. HOUSTON, Bakteriolog des Londoner städtischen Wasseramtes, zählt 16 Abarten dieses Organismus auf, von denen 80 Proz. Säure und Gas in Lactosepeptonkulturen, Indol in Peptonwasserkulturen bilden; in Milch geimpft ergeben sie Milchsäure, so daß die Milch gerinnt¹⁾. *Bacterium coli* (Fig. 16, S. 72) ist demjenigen des Typhus sehr ähnlich und wurde damit auch häufig verwechselt, aber es widersteht viel besser zerstörenden Einwirkungen. Es ist ein kurzer Bazillus mit Geißeln, mit welchen es sich mehr oder weniger schnell bewegt.

Soweit uns bekannt, besteht kein Unterschied zwischen dem *Bacterium coli* des Menschen und des Tieres. Es färbt sich nach dem GRAMschen Verfahren nicht und bildet kurze, ungefähr $0,8\mu$ breite und 1 bis 3μ lange Stäbchen; es bewegt sich nur langsam mit Geißeln, die nach der LÖFFLERschen Methode nachgewiesen werden können²⁾. Es wächst gleich gut in Anwesenheit oder Abwesenheit der Luft, d. h. es ist ein fakultativer Anaerobier. Obwohl es sich auch bei Zimmer-

Theorie auf, daß das Alter durch die giftigen Produkte dieser Darmbakterien hervorgebracht wird, und empfiehlt, der Wirkung dieser giftigen Organismen durch Einführen einer großen Menge von *B. acidi lactici*, entweder als Tableten oder in der Form von Sauermilchkulturen entgegenzuwirken.

1) Siehe auch die Abhandlung von A. BARK, „Untersuchung über Bakterien der Coligruppe“ im Zentralbl. f. Bakt. (1) 45, 577.

2) Zur Geißelfärbung wird das Material aus einem festen Nährboden, am besten aus einer jungen Agarkultur genommen. Man macht eine Verdünnung nach der Methode von SOYKA (s. S. 85), trocknet, fixiert auf einem Deckgläschen, wie S. 72 beschrieben, und schreitet in folgender Weise vor:

1. Man beizt mit einer Mischung aus 10 cm^3 einer 20 proz. Tanninlösung, 5 cm^3 einer kalt gesättigten Eisensulfatlösung, 1 cm^3 Fuchsin- oder Wollschwarzlösung. Diese Lösung wird auf das Präparat getropft, dann eine Minute gekocht, bis Dampf auftritt.

2. Das Präparat wird zunächst unter der Wasserleitung, dann mit Alkohol ausgewaschen, sodann

3. mit der Lösung von Anilinwasserfuchsin gefärbt; diese bereitet man durch Auflösen des Fuchsin im Anilinwasser und Zusatz von 1 cm^3 1 proz. Ätznatronlösung, so daß die Flüssigkeit eben trübe zu werden beginnt.

4. Die Färbung wird zuletzt mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

temperatur entwickelt, liegt sein Optimum erst bei 37°. Bei Plattenkulturen weisen seine Kolonien unter der Oberfläche ein ganz anderes Aussehen auf, als diejenigen an der Oberfläche; die ersten sind kleine runde Kolonien, etwa von der Größe eines Stecknadelknopfes, die zweiten breiten sich als weißliche iridisierende Häutchen mit unregelmäßigen Konturen aus.

Das *B. coli* verflüssigt die Gelatine nicht. Wird es in einem stark zuckerhaltigen Nährboden eingepflegt, so erzeugt es viel Säuren und bildet zugleich Gase, nämlich das Kohlendioxyd und den Wasserstoff. Beläßt man die Bakterie sich in dieser Lösung weiter zu entwickeln, so entsteht eine sekundäre Gärung und die Kultur wird schließlich alkalisch.

Durch das *B. coli* wird das Indol gebildet und kann derart nachgewiesen werden, daß man zu 10 cm³ der Kultur 1 cm³ einer 1/50proz. Lösung von reinem Kaliumnitrit und einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zusetzt, worauf bei Gegenwart von Indol eine rötliche Färbung des Nitrosoindols entsteht. Diese Bakterie reduziert die Nitrate zu Nitriten. In einer 1proz., mit 1/10 000 Proz. Kaliumnitrat versetzten Peptonlösung vier Stunden bei 37° gezüchtet, zeigt sie die Nitritreaktion; nach 17 stündigem Wachstum wird das Nitrit zu Ammoniak reduziert. Zwischen den anderen Produkten des *B. coli* hat HARDEN die Milch-, Ameisen-, Essig- und Bernsteinsäure, Äthylalkohol, Kohlendioxyd und Wasserstoff festgestellt.

In Deutschland haben namentlich W. LEMBKE und H. BECKER die Bakterienflora im Hundekot untersucht. LEMBKE hat im Jahre 1896 ¹⁾ die Bakterie aus Kot von einem Hunde gezüchtet, der abwechselnd mit verschiedener Brot-, Fleisch- und Fettdiät genährt wurde, und fand das *B. coli* immer gegenwärtig, obwohl die Form der Individuen und der Kolonien, als auch die Bildung von Indol und Gasen große Unterschiede aufwies. Die übrigen vorhandenen Bakterien waren mit der Art des Futters verschieden; dieses hat einen großen Einfluß auf die Darmflora; bei mit Brot gefütterten Hunden war sie völlig verschieden von jener, wenn die Hunde mit Fleisch gefüttert wurden.

LEMBKE beschreibt noch zwei andere Arten, die dem *B. coli* recht ähnlich sehen, von denen er eine *B. coli anindolicum* benannte, die — wie schon der Name zeigt — die Indolreaktion nicht liefert; die zweite *B. coli anaërogenes* ist unbeweglich, hat keine Geißeln und unterscheidet sich von dem gewöhnlichen *B. coli* dadurch, daß es bei der Zuckergärung keine Gase entwickelt.

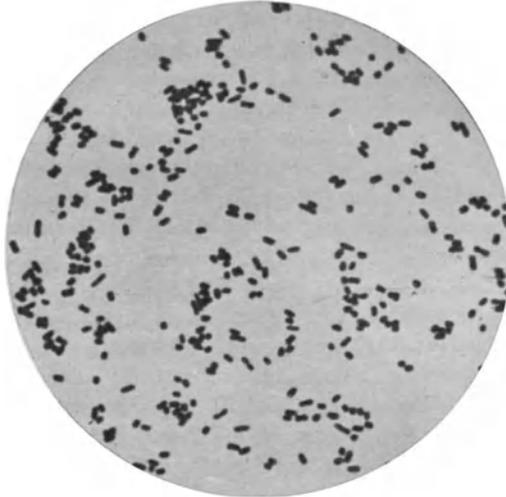
Außer dem *B. coli* gibt es im Hundekot noch mehrere Bakterienarten, welche die Gelatine verflüssigen, und eine gewisse Anzahl von

¹⁾ „Beitrag zur Bakterienflora des Darmes“. Arch. f. Hygiene 26, 293.

fakultativen Organismen, deren Anwesenheit mehr oder weniger zufällig ist. Wechselt man das Futter und führt dabei eine bedeutende Menge fremder Organismen ein, so kann auch die Zusammensetzung der Darmflora geändert werden. Durch Einführung des *B. coli anindolicum* durch längere Zeit hat LEMBKE die völlige Verdrängung des *B. coli commune* erreicht. Als er wieder zu dem normalen Futter zurückkehrte, verschwanden die fremden Organismen in einigen Fällen gänzlich.

Die Untersuchungen des Dr. H. BECKER bezogen sich mehr direkt auf die Herstellung von Bakterienkulturen zum Beizen der Felle, sowie

Fig. 17.

*Bacillus erodiens* (BECKER).

auf die Aufklärung der Wirkung des Aufgusses von Hundekot. BECKER hat aus dem Hundekot 54 Bakterienarten isoliert und die Wirkung der Reinkulturen von mehreren davon auf die Felle geprüft. Die verschiedenen isolierten Bakterien sind in den Tabellen (S. 80 bis 82) zusammengestellt. Die Bakterie Nr. 12, welche von Dr. BECKER *Bacillus erodiens* benannt wurde, Fig. 17, ist wohl eine Abart des *Bacterium coli*, hat aber eine schnellere Bewegung und gerinnt die Milch nicht, obwohl diese ein wenig dick wird. In der Fleischbrühe gezüchtet, bildet dieser Bazillus viele Gase, die aus 12 Proz. Kohlendioxyd, 85 Proz. Wasserstoff und 3 Proz. Sauerstoff bestehen; setzt man Glykose zu, so steigt die Menge des Kohlendioxyds auf 40 Proz. und es wird auch Säure gebildet. Diese Bakterie

wächst am besten bei 37°; bei dieser Temperatur zeigt auch die Brühe eine deutlich verfallende Wirkung auf die Felle. Je nach dem Medium, in welchem sie gezüchtet wird, bildet sie Säure oder Alkali, so daß sie zu Mischbakterien zuzuzählen ist. In zuckerhaltigen Lösungen wird Säure gebildet¹⁾, in Proteidlösungen werden Ammoniakverbindungen, Indol und unangenehm riechende Gase entwickelt. So kann durch Wechsel des Nährmediums auch die hervorgebrachte Wirkung geändert werden.

B. erodians scheidet keine tryptischen Enzyme aus, so daß seine Wirkung auf die Haut entweder einem interzellularen Enzym oder dessen chemischen Produkten zuzuschreiben ist, die in statu nascendi viel günstiger und kräftiger einwirken, als wenn man sie zu der Beizbrühe zusetzen würde. Hauptsächlich aus diesem Grunde hat WOOD vorgeschlagen, eine gemischte Bakterienkultur, insbesondere die Bakterien des Schwitzprozesses (s. S. 88) zu verwenden, die eine milde Form eines proteolytischen Fermentes ausscheiden, welche den leicht löslichen Anteil (oder gewisse Bestandteile) der Hautfasern aufzulösen imstande sind, ohne die hyaline Schicht des Narbens beschädigen zu können.

Die praktische Schwierigkeit liegt darin, diese Kulturen während der Propagation gleichmäßig zu erhalten, und dies hat auch ihrer Einführung in die Praxis im Wege gestanden. Ähnliche Schwierigkeiten fand man bei Verwendung der Reinkulturen von Hefen beim Brauen von englischen Bieren, obwohl auf dem Festlande bei untergärigen Bieren ausgesuchte Hefenreinkulturen verwendet werden.

Beim Studium der Bakterien im Hundekot hat WOOD gefunden, daß die im frischen Kote vorkommenden Bakterienarten, die sich auf den üblichen Plattenkulturen entwickeln, vermutlich bloß vier oder fünf Arten, zumeist Bazillen, angehören. Gegen Ende von zwei oder drei Wochen werden die ursprünglichen Bakterienarten durch andere, namentlich Kokken, ersetzt, in ähnlicher Weise, wie dies auch bei der Fäulnis geschieht. Tatsächlich sind auch einige von diesen Bakterien identisch mit denjenigen, welche die Fäulnis verursachen. Es ist ersichtlich, daß eine einzige Bakterienart nicht imstande ist, den Komplex der hier stattfindenden chemischen und physiologischen Änderungen auszuführen oder die zum Beizen von Fellen nötigen Stoffe

¹⁾ Dr. HOUSTON hat den *Bacillus erodians* untersucht und seine Einwirkung auf verschiedene Zuckerarten festgestellt. Er fluoresziert in neutral-roten Brühenkulturen, bildet in Lactosekulturen Säure und Gase, in Milchkulturen Indol, Säure und eine Gerinnung. Er vergärt das Dulzit unter Bildung von Säure, aber keineswegs den Rohrzucker, das Adonit, Inulin, Inosit, Salycin oder die Raffinose.

Nr. des Bakteriums	Gefunden im	Form und Anordnung	Beweglichkeit	Wachstum auf der Gelatine	Wachstum auf Agar-Agar
1	Hundekot	Stäbchen in der Größe des Bacillus prodigiosus	Lebhaft beweglich	In der Gelatine-Stichkultur zeigt das Bakterium ein gutes Wachstum in die Tiefe. An der Oberfläche bildet es ein weißes Knöpfchen. Die Gelatine wird nicht verflüssigt. Die zur Oberfläche der Gelatineplatten gelangten Kolonien breiten sich blattartig aus und zeigen einen perlmuttartigen Glanz.	Bildet auf schiefer erstarrtem Agar einen weißen Belag
2	Hundekot	Stäbchen in der Größe des Heubazillus	Lebhaft beweglich	Stichkultur: die Keime entwickeln sich längs des ganzen Impfstiches. Als bald erstrecken sich kleine Arme seitlich in die Gelatine. Auf der Oberfläche bildet sich eine weiße Auflagerung. Die Gelatine wird langsam verflüssigt. Gelatineplatte: zur Oberfläche gelangt, breiten sich die Kolonien blattartig aus und besitzen dann eine geringe Fluoreszenz.	Längs des Impfstiches bildet sich ein gelbweißer Belag
3	Hundekot	Sehr kleine, an den Enden abgerundete Stäbchen	Lebhaft beweglich	Stichkultur: in der Tiefe sehr gutes Wachstum. Vom Impfstich aus erstrecken sich sehr viele Arme seitlich in die Gelatine. An den Enden der Arme bilden sich Knötchen. Auf der Oberfläche entsteht ein dünner weißer Überzug. Gelatine wird nicht verflüssigt. Gelatineplatten: die tiefliegenden Kolonien stellen sich als blaßgelbe runde Scheibchen dar, welche allmählich zur Oberfläche dringen und dort kreisrunde Scheiben bilden, welche in der Mitte größere Punkte zeigen.	Auf schrägem Agar bildet sich eine weiße Auflagerung
4	Hundekot	Stäbchen so groß wie Heubazillen	Langsam beweglich	Die Gelatine-Stichkultur ähnelt derjenigen des Neubazillus, während das Wachstum in der Gelatineplatte mehr demjenigen des Milzbrandbazillus gleicht. Von der eingesenkten verflüssigten Kolonie erstrecken sich Fäden, anfänglich geflochten und gedreht, später geradeaus in die umgebende Gelatine.	Starker weißer Belag auf der ganzen Oberfläche
7	Hundekot	Stäbchen, ähnlich dem Heubazillus	Träge beweglich	Stichkultur: stark verflüssigend. Auf der Oberfläche bildet sich eine weiße Haut. Längs des verflüssigten Stiches sind Ausstrahlungen in die feste Gelatine. Gelatineplatte: schnell verflüssigend, oben eine weiße Haut bildende Kolonien.	Weiße, ungleichmäßige, dünne Auflagerung, mit Ausläufern
11	Hundekot	Mittelgroße Stäbchen	Beweglich	Stichkultur: auf der Oberfläche bildet sich ein weißer Überzug. Die Gelatine wird nicht verflüssigt. Das Bakterium wächst gut in die Tiefe. — Die zur Oberfläche der Gelatineplatten gelangten Kolonien breiten sich blattartig, perlmuttartig glänzend, aus.	Längs des Stiches weißer Belag
12	Hundekot	Mittelgroße Stäbchen	Lebhaft beweglich	Stichkultur: wächst längs des Stiches gleich gut. Gelatine wird nicht verflüssigt. Auf der Oberfläche ein dünner glänzender Überzug. Gelatineplatten: die tief liegenden Kolonien stellen sich als blaßgelbe, kreisrunde Scheibchen dar. An manchen Kolonien beobachtet man Zöpfe, ähnlich den oberflächlichen Kolonien des Proteus. Stark fauliger Geruch.	Stark weiße Auflagerung Glänzend

Wachstum auf Kartoffeln	Wachstum in der Milch	Wächst am besten bei	Gasentwicklung	Besondere Bemerkungen
Das Bacterium zeigt a. Kartoffeln nur ein schwaches Wachstum, es bildet sich eine gelbliche Auflagerung	Die Milch wird nicht verändert	37°	Nur gering	Zweifellos eine Abart des <i>B. coli commune</i> .
Schmutzig gelbliche Auflagerung	Die Milch bleibt unverändert	Zimmertemperatur	Findet nicht statt	—
An der Impfstelle gelbliche Auflagerung	Milch wird im Brutschrank erst nach vier Tagen zur Gerinnung gebracht	37°	Sehr stark; aus 50 cm ³ Bouillon wurden in 15 Stdn. 6,5 cm ³ Gas entwickelt, welches aus 3,5 Proz. O, 10,7 Proz. CO ₂ und 35,8 Proz. H bestand	Der mit blauem Lackmus versetzte Nährboden wird rötlich gefärbt.
Weiß trockene Ausbreitung	Milch wird verändert. Es scheidet sich Serum ab	37°	Nicht vorhanden	—
Weiß, trocken	Starke Serum-bildung	37°	Findet nicht statt	—
Gelblich glänzende Auflagerung	Die Milch gerinnt	37°	Findet nicht statt	Gleicht sehr dem <i>Bacterium coli commune</i> und unterscheidet sich von demselben nur durch die schnellere Gerinnung der Milch.
Gelblich glänzender Überzug	Die Milch wird breig	37°	Stark; aus 50 cm ³ gewöhnl. Bouillon entwickelten sich im Brutschrank in den ersten 15 Stdn. 5 cm ³ und in den ersten 48 Stunden 6 cm ³ Gas, welches aus 12,2 Proz. CO ₂ , 3 Proz. O und 84,9 Proz. H bestand. Das aus traubenzuckerhaltigem Nährboden entwickelte Gas enthält 40 Proz. CO ₂	Spritzt man 0,25 cm ³ einer Bouillonkultur einer Maus unter die Bauchdecke, so wird das Tier alsbald stark krank; nach 4 Stdn. stellen sich starke Diarrhöen ein. Die Maus kann sich bald kaum mehr fortbewegen. Sie sieht struppig aus, die Augen verkleben allmählich vollständig und am dritten Tage ist das Tier gestorben. Beim Öffnen der Leiche tritt starker Fäulnisgeruch auf. Im Blut findet man einige der injizierten Bakterien, die Därme sind grünlich und schwärzlich verfärbt, die sonstigen Organe sind blaß.

Nr. des Bakteriums	Gefunden im	Form und Anordnung	Beweglichkeit	Wachstum auf der Gelatine	Wachstum auf Agar-Agar
13	Hundekot	Mittelgroße Stäbchen	Beweglich	Stichkultur: auf der Oberfläche bildet sich eine dünne Auflagerung. Das Bakterium wächst borstenförmig in die Tiefe. Am Ende der Borsten Knötchen bildend. Gelatineplatten: blattartige, perlmutterglänzende Ausbreitung.	Längs des Stiches weißer Belag
38	Tauben- und Hühnermist	Kleine Stäbchen	Lebhaft beweglich	Stichkultur: sackförmige Verflüssigung der Gelatine unter Gelbfärbung derselben. Gelatineplatten: die tief liegenden Kolonien sind körnig und gelb, die an die Oberfläche gedrungenen bilden weiße glänzende Knöpfchen.	Gelbe Ausbreitung über die Oberfläche des Nährbodens
40	Tauben- und Hühnermist	Kleine Stäbchen	Lebhaft beweglich	Stichkultur: auf der Oberfläche des Nährbodens bildet sich eine weiße starke Auflagerung. Wächst sehr gut längs des Stiches. Gelatineplatten: blattförmige Auflagerung mit Liniensystem.	Weißer unregelmäßige Auflagerung
43	Tauben- und Hühnermist	Große Kokken traubenförmig gruppiert	Unbeweglich	Stichkultur: die Gelatine wird langsam verflüssigt. In der Tiefe nur geringes Wachstum. Der Nährboden wird chamois gefärbt. Gelatineplatten: gelbe Scheiben.	—
44	Tauben- und Hühnermist	Stäbchen, in der Größe sehr verschieden	Lebhaft beweglich	Stichkultur: an der Oberfläche starke weiße Ausbreitung; sehr gutes Wachstum längs des Stiches. Gelatineplatten: blattförmige Auflagerung mit Liniensystem.	Weißer unregelmäßige Auflagerung
45	Tauben- und Hühnermist	Kleine Stäbchen	Lebhaft beweglich	Stichkultur: an der Oberfläche weiße starke Ausbreitung; nur geringes Wachstum in der Tiefe. Gelatineplatten: blattförmige Auflagerung mit deutlichem Liniensystem. Die ganzen Kolonien erscheinen viel dünner als diejenigen der vorhergehenden Nummern.	Sehr dünne Auflagerung

zu bilden, wie dies einige Forscher angenommen haben; sondern es folgen verschiedene Arten nacheinander, je nachdem der Nährboden seine Zusammensetzung und Reaktion ändert, bis sich zuletzt der organische Anteil in die einfachsten Bestandteile, wie Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasserstoff, zersetzt. So kommt der Augenblick, wo der Kot zum Beizen am besten geeignet ist, was durch die Lebenskraft der Bakterien hervorgebracht wird; diese schwankt dabei je nach der Temperatur und anderen Umständen (elektrischem Zustande der Atmosphäre usw.). Man kann sagen, daß dieser günstige Moment im Sommer in 15 Tagen und im Winter nach einem Monat oder länger eintritt. Ein getrockneter Kot ist nicht so wirksam, als wenn er frisch mit Wasser zur Brühe angemacht wird; es scheint, daß er seine „Natur“ verliert, teilweise infolge von nicht umkehrbaren Dehydrationsprozessen, teilweise auch infolge der Abtötung von einigen Bakterien. Die Plattenkulturen mit Agar aus frischer Beize (Fig. 18) und aus der tätigen Beizbrühe (Fig. 19) zeigen, daß in der letzteren viel mehr Bakterien als

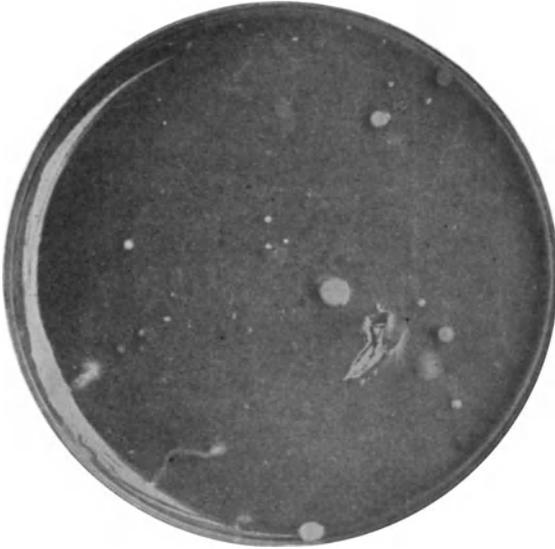
Wachstum auf Kartoffeln	Wachstum in der Milch	Wächst am besten bei	Gasentwicklung	Besondere Bemerkungen
Gelb glänzende Auflagerung	Milch wird nicht verändert	37°	Nicht beobachtet	In allen StICKKulturen beobachtet man in der Länge des Stiches eine braune Verfärbung des Nährbodens. Unterscheidet sich durch die Gelatine-Stickkultur von dem allgemeinen <i>B. coli commune</i> , ebenso durch die Milchgerinnung.
Weiß glänzend, nur sehr geringes Wachstum	Milch wird nicht verändert	37°	Schwach, wird nur in traubenzuckerhaltigen Nährböden beobachtet	—
Schwefelgelb glänzend	Keine Veränderung der Milch	37°	Stark nur in traubenzuckerhaltigen Nährböden	—
Kein Wachstum	Keine Veränderung der Milch	37°	Nicht	—
Schwache Entwicklung, die Kultur ist schwefelgelb	Gerinnung	37°	Sehr schwach, nur in traubenzuckerhaltigen Nährböden	—
Schwach gelbliche Auflagerung	Milch wird nicht verändert	37°	Nicht beobachtet	—

in der frischen Beize vorhanden sind. Hieraus geht hervor, daß die Bakterien in ihrer Entwicklung in der Beizbrühe vorschreiten und verschiedene Produkte, wie Enzyme usw., liefern. Die Wirkung der chemischen Produkte haben wir bereits behandelt, im V. Abschnitt wird noch die Wirkung der Enzyme besprochen.

1. Die Taubenmistbeize und ihre Verwendung.

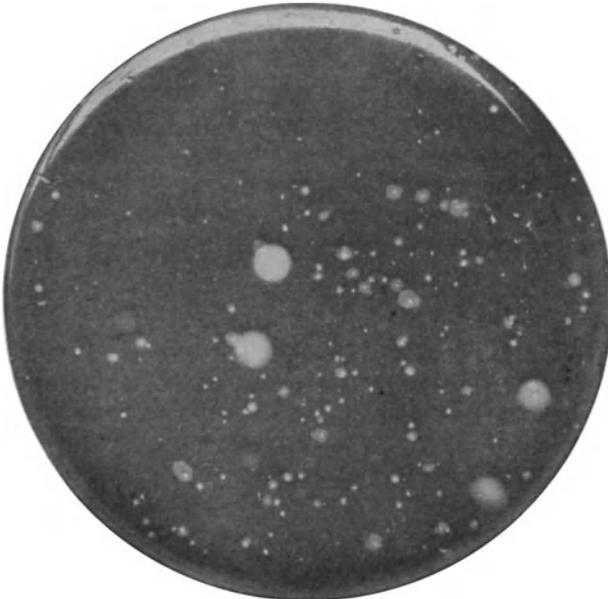
Die im Darm und Mist der Vögel vorkommenden Bakterien wurden nicht in gleichem Maße wie diejenigen der Säugetiere untersucht, so daß man nur ein kleines Verzeichnis davon anzuführen vermag. Die mikroskopische Untersuchung des frischen, an einer PERRI-Schale gesammelten Taubenmistes wies Reste von Nahrung, Zellulose usw. auf, zwischen den Resten befand sich eine große Anzahl von hantelförmigen Bakterien *b* (Fig. 21), sowie einige wenige bewegliche Paare *c*; Bazillen wurden überhaupt nicht beobachtet. Auch die Zellen von *Saccharomyces* kamen

Fig. 18.



Plattenkultur aus frischem Hundekot.

Fig. 19.



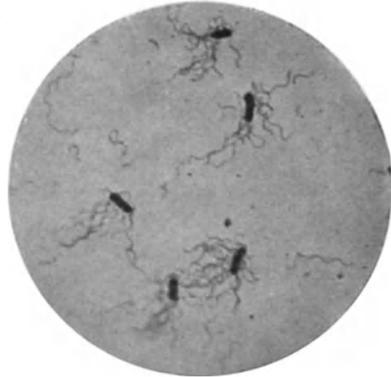
Plattenkultur aus der tätigen Kotbeize.

vor. Der Taubenmist wurde nach einer modifizierten SOYKA-Methode¹⁾ verdünnt, und aus der vierten Verdünnung wurde eine Plattenkultur mit gewöhnlicher Nährgelatine angelegt. Von dieser Platte waren die ursprünglichen Kolonien zweierlei Art (beide verflüssigten die Gelatine nicht), welche den in dem ursprünglichen Mist vorkommenden Bakterien entsprachen. Es wurden große Kulturen in dem Karlsberger Kolben angelegt, wie im VI. Abschnitt beschrieben ist, und die Wirkung auf die Haut untersucht; es wurde dabei keine besondere verfallende Wirkung erreicht.

Die mikroskopische Untersuchung einer tätigen Beizbrühe, wie sie zu Kipsen verwendet wurde, zeigte ein außerordentliches Gemisch von Bakterien, Bazillen, Vibrionen und Monaden; auch eine verhältnismäßig große, recht bewegliche Bakterie von Hantelform war zugegen. Es machte sich der Unterschied zwischen der Beizbrühe und dem frischen Taubenmist recht bemerkbar, besonders in Hinsicht auf die vorhandenen Arten. Es wurde eine Nährflüssigkeit bereitet, indem 20 g Gelatine in 10 Liter Wasser durch Kochen unter Druck mit 10 cm³ Schwefelsäure peptonisiert, mit Ammoniak neutralisiert und mit dem löslichen Anteile von 200 g Knochenmehl versetzt wurden; die Nährflüssigkeit wurde dann mit Kulturen einiger aus jener Beizbrühe isolierten Kolonien angestellt, aber sie übte keine Wirkung auf die Felle aus.

Auf Grund dieser zwei Versuche kann man sicherlich nicht behaupten, daß die Bakterienwirkung in der Taubenmistbeize nicht beachtet

Fig. 20.



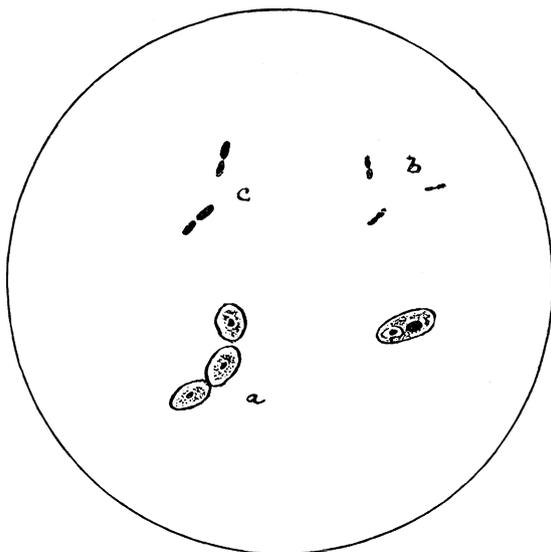
Bacillus putrificus.

¹⁾ Die Modifikation der SOYKAschen Methode zur Verdünnung von Bakterien rührt von GÜNTHER her (Bakteriologie 1898, S. 204) und wird in folgender Weise ausgeführt: Auf die innere Fläche der oberen PETRI-Schale (in welcher man die Plattenkultur anzulegen gedenkt) bringt man vier Tropfen einer sterilen Brühe oder sterilen Wassers an; man impft den ersten Tropfen mittels einer Platinnadel mit dem zu untersuchenden Material, dann wird die Platinnadel in der Flamme ausgeglüht, in den ersten Tropfen eingetupft und der zweite Tropfen mit der anhängenden Flüssigkeit geimpft. Man schreitet so weiter bis zum vierten Tropfen vor, indem man immer die Nadel ausglüht. Aus diesem vierten Tropfen wird ein Proberöhrchen mit Nährgelatine geimpft und auf die untere Schale gegossen. Die Schale wird dann mit der oberen zugedeckt und beide Schalen in den Brutofen gegeben. Die Tropfen auf der oberen Schale schädigen die Kultur in keiner Weise.

zu werden braucht, aber man kann annehmen, daß sie verschieden und nicht so groß ist wie bei der Hundekotbeize.

Eine wichtige Bereicherung unserer Kenntnisse über die Bakteriologie des Taubenmistes haben uns W. CRUESS und F. H. WILSON ¹⁾ geliefert. Die von ihnen angewandte Untersuchungsmethode war ähnlich derjenigen, die der Autor im Jahre 1899 beim Studium der Hundekotbeize benutzte. Die Reinkulturen der Bakterien aus der Taubenmistbeize wurden durch wiederholte Plattenkulturen mit Agarbrühe hergestellt und auf diese Weise zehn verschiedene Arten isoliert, deren allgemeine

Fig. 21.



Organismen im Taubenmist, 1000 mal vergrößert.

Eigenschaften und Reaktionen beschrieben sind. Es ist bemerkenswert, daß von diesen zehn Arten bloß eine einzige fähig war, die Gelatine zu verflüssigen, woraus geschlossen wird, daß die hieraus hergestellte Beizbrühe nur wenig aerobe proteolytische Bakterien enthält, und daß die Mehrzahl der Beize eher den Kalk entfernt, als daß sie die Hautsubstanz auflösen würde. Zwei von diesen Arten wurden als *Bacillus subtilis* (Nr. 7) und *Bacterium coli* (Nr. 2) identifiziert.

Der Beizeffekt eines vorher sterilisierten und hierauf mit Reinkulturen geimpften Aufgusses von Taubenmist wurde bei 37° auf

¹⁾ Im „Journal of the A. L. C. A.“ 1913, 5. Heft, S. 180 bis 195; hier nach „The Leather Trades Review“ vom 18. Juni 1913.

geäschterter Haut geprüft. Die Haut beizte schnell, aber wurde später angegriffen und zerstört, vermutlich durch die Wirkung der Bakterien aus der Haut, die vorher nicht sterilisiert wurde. Andere Proben wurden mit vier verschiedenen Flüssigkeiten angestellt, nämlich mit Bierwürze, verdünnter Melasse, verdünnter Milch und mit gekochtem und filtriertem Taubenmistaufguß. Von diesen Nährflüssigkeiten scheint die verdünnte Milch am zweckmäßigsten zu sein, die Bakterien zeigen darin ein schnelles Wachstum, die aufweichende Wirkung der Kultur auf die Haut war befriedigend, ohne jede zersetzende Wirkung einer natürlichen Beize. Das Wachstum in der Bierwürze war weniger kräftig, aber auch bei längerer Behandlung war kein Überbeizen wahrzunehmen. Die Mengenangaben des Verlustes an Hautsubstanz in den künstlichen Kulturen im Vergleich mit der natürlichen Beize waren bedeutend. Ein Stück Haut in einer Mischkultur der gewöhnlichen Taubenmistbakterien verlor in 18 Stunden 25,6 Proz. Hautsubstanz, während der Verlust in der Bierwürze mit der Reinkultur der Bakterie Nr. 2 bloß 1,3 Proz. betrug. Die Bakterien Nr. 4, 7 und 8 ergaben einen Verlust von 10,8 bzw. 3,3 und 8,4 Proz. Der Zusatz von Zucker zu der gewöhnlichen Beizbrühe hatte auf die Wirkung einen großen Einfluß. Während sich die Haut in einer Beize ohne Zucker bereits nach 24 Stunden in dem zugehörigen Zustand befand und hiernach schnell zersetzt wurde, verblieb ein Stück Haut in derselben Beize aber nach Zusatz von 0,5 Proz. Rohrzucker und 0,5 Proz. Dextrose in weichem und zartem Zustande noch vier Tage, und der Narben war selbst nach drei Wochen bei 30° nicht angegriffen. Für die Praxis könnte man einen Zusatz von 0,5 Proz. Handlungsglykose zu der Beizbrühe vorschlagen, und die Häute könnten dann in der Beize eine beliebig lange Zeit verbleiben, ohne daß sie verbeizt wären. Diese beschützende Wirkung des Zuckers wird zweifellos durch die Bildung von Säuren herbeigeführt, die das Wachstum von fäulnisserregenden, die Hautsubstanz zerstörenden Bakterien verhindern. Setzt man 1 Proz. Rohrzucker zu, so erhält man eine geeignete Beizbrühe zur Behandlung von schweren Häuten, wo der Kalk mit einer möglichst geringen Entleerung beseitigt werden soll. Gerbversuche wurden mit Bakterien Nr. 3, 7 und 8 in einem Nährboden aus verdünnter abgerahmter Milch ausgeführt. Die Haut war mit Nr. 7 gut gebeizt und nach 26 Stunden schön weich und milde, aber mit Nr. 3 und 8 war sie schwach alkalisch und nicht genügend verfallen. Die Haut mit Nr. 7 kam aus der Gerbung in vorzüglichem Zustand heraus und war von den wie üblich mit Taubenmist behandelten Ledern nicht zu unterscheiden. Ein Hautstück, in Nr. 7 drei Wochen belassen, zeigte nicht das geringste Anzeichen von Verbeizen, während ein anderes in der üblichen Mistbeize völlig zersetzt war. Durch Zusatz von Zucker

zu der üblichen Taubenmistbeize werden die Kosten nur wenig erhöht, aber die Beizbrühe hält sich viel länger als gewöhnlich, indem hierdurch das Wachstum der fäulnisregenden Bakterien verhindert wird. Die Säuren in solcher gesüßten Beizbrühe würden mehr Kalk in Lösung halten, als die gewöhnliche Beize, die nur wenig säurebildende Stoffe enthält.

2. Allgemeine Betrachtungen über das Wachstum der Bakterien in verschiedenen Nährböden.

WOOD hat gefunden, daß die Beizorganismen in einem speziellen Nährboden viel besser wachsen, wenn man ihn mit Ammoniak anstatt mit Natriumcarbonat neutralisiert; die organischen Ammoniaksalze sind demnach für das Wachstum der Bakterien und für die Wirkung der Enzyme viel günstiger als die entsprechenden Natriumsalze.

WOOD hat weiter entdeckt, daß auch aus anderen Quellen erhaltene Bakterien, so z. B. diejenigen von Wurzeln der Wolle, wenn sie in der Schwitzkammer gerade locker zu werden beginnt, auch die Felle verfallen machen. Diese Bakterie erzeugt Ammoniak und scheint zum chemischen Teil dieses Prozesses wesentlich zu sein; sie bildet weiter auch proteoklastische Enzyme (s. den V. Abschnitt über die Enzyme), die auf die Hautfasern einwirken. Ihre Produkte hängen sehr viel von der Zusammensetzung des Nährbodens ab. Manche Organismen erzeugen Säuren in Zucker oder andere kohlenhydratehaltigen Medien, wogegen sie in proteidhaltigen, aber zuckerfreien Medien alkalische Verbindungen bilden. A. M. VILLON führt (in seiner „Traité pratique de la fabrication des cuirs“, Paris, Baudry & Cie., 1889, S. 484) eine Bakterie an, die er als den speziellen Organismus ansieht, welcher die Haarlockerung verursacht, aber er beschreibt die Erscheinungen seiner Kulturen nicht; dieser Bakterie sieht diejenige von WOOD, *Bazillus d*, ähnlich. VILLON behauptet (S. 486), sie sei die einzige Bakterie, die sich in den Kalkäschern zu entwickeln vermag¹⁾ und infolgedessen auch die Haarlockerung hervorbringt. Nachdem wir wissen, daß Ammoniak in Äscherbrühen durch Bakterientätigkeit gebildet wird, ist es wahrscheinlich, daß diese allgegenwärtige Bakterie auch beim Beizen von Nutzen ist; die Forschungen in dieser Hinsicht wären recht interessant²⁾.

Einige von den im Kot stattfindenden Gärungen werden noch bei der Fäulnis beschrieben (s. S. 95). Während der fauligen Gärung wird

¹⁾ VILLON fand, daß *Bacterium pilline* — wie er diese Bakterie benannte — in Äscherbrühen, die zur Haarlockerung verwendet werden, nach zehn Tagen 0,142 Proz. Ammoniak entwickelt hatte.

²⁾ Die aus alten Äschern bereiteten Kulturen haben aber keine Beizwirkung ausgeübt.

Nr.	Vergärende Substanz	Ursachen der Gärung	Produkte der Gärung	Autoren
1	Ameisensäurer Kalk	Bakterien aus d. Kloaken- schlamm	Calciumcarbonat, Kohlen- dioxid und Wasserstoff	HOPPE-SEYLER, Arch. f. d. ges. Physiol., XII. Bd.
2	Essigsaurer Kalk	Bakterien aus d. Kloaken- schlamm	Calciumcarbonat, Kohlen- dioxid, Sumpfgas	—
3	Milchsaurer Kalk, verschiedenen Gär- ungen unterworfen	Dünner Bazillus Eine andere Bakterienart: kurzer Aerobier, Butter- säurebakterium (Fitz)	1. Propionsäure, als Nebenprodukte Essig- und Bernsteinsäure und Alkohol 2. Propion- und Valeriansäure 3. Butter- und Propionsäure 4. Buttersäure nach PASTEUR (Compt. rend. 1861)	FITZ, Neun Abhandlungen in „Ber. d. d. chem. Ges.“ 1876 bis 1884
4	Maleinsaurer Kalk	Bakterium (nicht be- schrieben). Dünne Bazillen	1. Hauptprodukt Propionsäure, als Nebenprodukt Essigsäure 2. Hauptprodukt Bernsteinsäure, als Nebenprodukt etwas Essigsäure 3. Buttersäure und Wasserstoff 4. Milchsäure und Kohlendioxid	SCHÜTZENBERGER, „Gä- rungen“, 1876
5	Weinsaurer Kalk	Bakterium Verschiedene Bakterien- arten	1. Hauptprodukt Propionsäure, Nebenprodukt Essigsäure 2. Buttersäure 3. Hauptprodukt Calciumacetat, Nebenprodukte Äthylalkohol, Butter- und Bernsteinsäure	—
6	Zitronensäurer Kalk	Kurze dünne Bazillen	Essigsäure in großen Mengen, dann in geringen Mengen Äthyl- alkohol und Bernsteinsäure	FITZ
7	Glycerinsaurer Kalk	Mikrokokken Mittelgroße Bazillen	1. Calciumacetat, weiter geringe Mengen Bernsteinsäure und Äthylalkohol 2. Ameisensäure mit ein wenig Me- thylalkohol und Essigsäure	—

das Tyrosin in ansehnlichen Mengen gebildet, aber es wird, nach NENCKI, unter Bildung von Indol, Kohlendioxyd und Wasserstoff weiter zersetzt. Das Leucin liefert Valeriansäure, Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasserstoff,

Fig. 22.

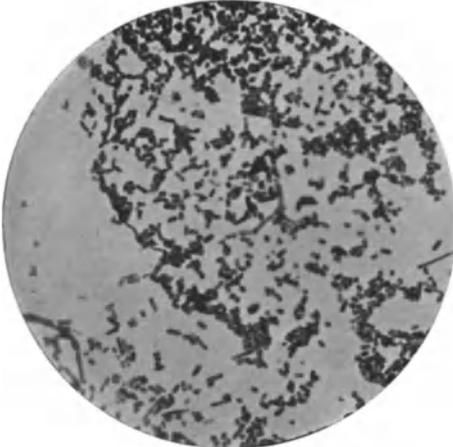
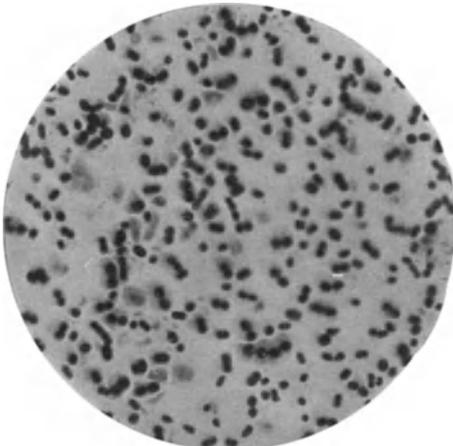
Bacillus *d.*

Fig. 23.

Bacillus *e.*

außerdem werden auch noch stickstoffhaltige aromatische Verbindungen gebildet.

Bacillus ureae, B. predigiosus und fluorescens putridus entwickeln Trimethylamin (HERFELDT) und dieses Amin übt, wie WOOD nachgewiesen, beim Beizen eine große Wirkung aus; zusammen mit organischen Säuren entkalkt es die Felle und unterstützt außerdem das Wachstum der Bakterien, wie des Bazillus *d* und *e* (Fig. 22 und 23) und des Bacterium coli.

Eiweißstoffe und Peptone aus dem Kot werden vor der Entleerung zersetzt und absorbiert, hierauf spaltet die Bakterie die Amidosäuren in Fettsäuren und Ammoniak. Die Fettsäuren werden dann regelmäßig in der Form als Kalksalze zersetzt, und zwar in der Weise, wie aus der von Dr. E. HERFELDT in Bonn zusammengestellten Tabelle (S. 89) ersichtlich ist.

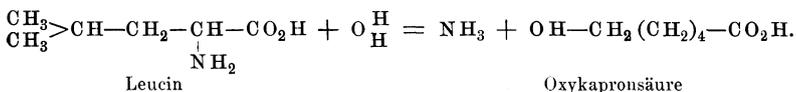
Wir haben bereits im II. Abschnitt die Wirkung dieser verschiedenen Stoffe

behandelt, aber es geht aus dem soeben Gesagten hervor, daß Chemie und Bakteriologie des Beizens zusammenfallen und daß es schwierig, wenn nicht unmöglich ist, sie voneinander zu trennen. Die Bakterien

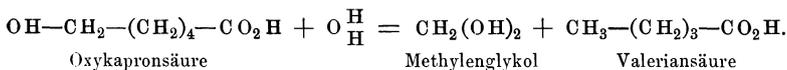
bilden ununterbrochen neue chemische Verbindungen und zerstören die anderen.

In dieser Hinsicht ist interessant und lehrreich, was NENCKI¹⁾ in seinem klassischen Aufsatz „Der chemische Mechanismus der Fäulnis“ behauptet, daß nämlich die bei der faulen Gärung der Proteide durch Bakterien stattfindenden Prozesse mit denjenigen analog sind, wie sie beim Schmelzen jener Stoffe mit Ätzkali vor sich gehen, und schließt hieraus, daß in den durch Bakterien verursachten Hydratationsprozessen das Wasser die gleiche Rolle spielt wie sonst das Ätzkali.

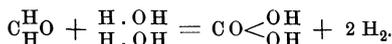
NENCKI erklärt z. B. die Umbildung des Leucins bei der Fäulnis auf folgende Art: Die Bakterien zersetzen das Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl, die auf das Leucin in folgender Weise einwirken:



Die resultierende Oxykapronsäure wird dann durch ein zweites Wassermolekül in Methylenglykol und Valeriansäure gespalten:



Das Methylenglykol, welches in Formaldehyd und Wasser übergeht, spaltet sich in Kohlendioxyd und Wasserstoff, wie dies auch beim Schmelzen mit Ätzkali geschieht:



Wie wir bei den Enzymen sehen werden, sind diese Erscheinungen katalytischer Natur. Der etwa anwesende Harnstoff wird direkt durch die Wirkung des *Micrococcus ureae* in Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbamat zersetzt, so daß er beim Beizprozeß, der gewöhnlich mit dem einige Zeit aufbewahrten Mist ausgeführt wird, keine Rolle spielt, dagegen übt das gebildete Ammoniak in chemischer Hinsicht eine große Wirkung aus, wie wir bereits gesehen haben.

Wenn aber der Mist Harnprodukte enthält und in frischem Zustand angewandt wird, so übt der Harnstoff indirekt auf das Beizen eine wichtige Wirkung aus, weil er die Durchdringbarkeit der Hautfasern unterstützt (s. S. 56).

Die Vergärung der Zellulose wurde von dem Beizstandpunkt aus nicht untersucht, aber wir wissen, daß die Zellulose durch ver-

1) „Journ. f. prakt. Chem.“ 17, 1878; s. auch STOKLASA im „Zentralbl. f. prakt. Bakt.“ 6, 526.

schiedene Bakterien, welche der Gruppe *Amylobacter* zugehören, vergoren wird.

DEHERAIN und GAYON haben zuerst beobachtet, daß die Auflösung und Vergärung der Zellulose in der Form eines vorher untersuchten pflanzlichen abgestorbenen Stoffes auch in dem Mist stattfindet. VAN TIEGHEM hat im Jahre 1879 bewiesen, daß die Auflösung der Zellulose durch Bakterien herbeigeführt wird, deren Eigenschaften denjenigen der von ihm als *Amylobacter* beschriebenen Bakterien entsprechen. TAPPEINER gelang es, die Zellulose durch Mischkulturen von Bakterien aus dem Ochsendarm zur Vergärung zu bringen, und zwar in einer neutralen Lösung, wobei Kohlendioxyd, Methan, Schwefelwasserstoff, Aldehyd, Butter- und Essigsäure nachgewiesen wurden. In alkalischen Lösungen wurden als Hauptprodukte Kohlendioxyd und Wasserstoff samt den gleichen Nebenprodukten beobachtet.

Die Forschungen von VAN SENNIS im Jahre 1890 scheinen festgestellt zu haben, daß die Vergärung der Zellulose durch die symbiotische Tätigkeit von mindestens zwei verschiedenen Organismen erfolgt. Die Zersetzung der Zellulose kann man in der Weise erklären, daß sich zunächst durch Hydrolyse ein zuckerartiges Kohlehydrat bildet und dieses hierauf in gleiche Volumina Kohlendioxyd und Methan gespalten wird. Es sei bemerkt, daß die Gärung bei Abwesenheit der Luft stattfindet, und es werden zweifellos als Hauptprodukte organische Säuren, namentlich die Butter- und Essigsäure, gebildet. VAN SENNIS hat bei dieser Gärung fast stets *Clostrydium butyricum* zugesellt gefunden.

Eine andere Gruppe von Organismen, die bei dem Beizprozeß mitwirken, ist diejenige, welche von BELJERINCK *Granulobacter* benannt wurde. Diese bildet die Buttersäure, welche sich mit den im Mist vorhandenen Ammoniakverbindungen zu Salzen verbindet, die zweifellos auf den Kalk in den Fellen einwirken, obwohl ihre Wirkung keinen so großen Einfluß auf die Hautfasern ausüben dürfte, wie die Verbindungen der Milch- und Propionsäure.

Das gewöhnliche Buttersäureferment ist das frühere *Clostrydium butyricum*, jetzt *Bacillus butyricus* (PRAZMOWSKY) benannt, ein Anaerobier. Es bildet spindelförmige Sporen, davon sein Name *Clostrydium* (*κλωστηρο* gleich Spindel). Eine andere Art (Fig. 24) wurde in der Milch von HUEPPE im Jahre 1884 gefunden, sie ist ein Aerobier und vergärt die Milchsäure und ihre Salze zu Buttersäure, Kohlendioxyd und Wasserstoff; es scheint, daß sie dem *Granulobacter polymyxa* des BELJERINCK entspricht.

Die Oxalsäure wird bekanntlich durch einige Bakterien und durch die Schimmelpilze *Penicillium* und *Sclerotinia* gebildet, bei weißer Fäulnis

der Rübe durch *Pseudomonas*¹⁾; sie entsteht auch durch einige Hefepilze wie das *Saccharomyces Hansenii*²⁾. Man kann wohl annehmen, daß ihre Bildung eine Rolle in der Beize mitspielt, wie bereits im II. Abschnitt erwähnt wurde, aber sowohl die Organismen, welche sie bilden, als auch ihre Wirkungsweise sind bisher unerforscht geblieben.

Aus der Beize wurden auch viele fäulniseregende Bakterien, so der *Bacillus putrificus* (Fig. 20) von BIENSTOCK, isoliert; es ist ein sporenbildender anaerober Bazillus, dadurch interessant, daß er besonders auf das Fibrin einwirkt. Nun ist aber das Fibrin gegen die Wirkung der meisten fäulniseregenden Bakterien ungewöhnlich widerstandsfähig und

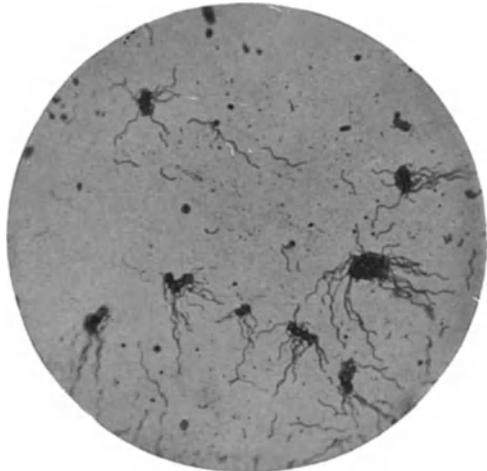
wahrscheinlich werden die verschiedenen Eiweißstoffe von spezifischen Organismen in der Weise vergoren, wie dies auch bei verschiedenen Kohlehydraten durch besondere Fermente geschieht.

Sehr interessant sind die verschiedenen Formen des *Spirillum*, denen man in der Beize begegnet; die Fig. 25 und 26 zeigen das *Spirillum volutans* in gefärbtem und nicht gefärbtem Zustand, um die Geißeln wahrzunehmen. Seine

Formen erscheinen in ihrem Aussehen so verschieden, daß sie ein unerfahrener Beobachter leicht für verschiedene Arten betrachten kann. Die Rolle, welche dieser Organismus spielt, ist noch nicht aufgeklärt.

Der Autor hat schon früher auf die Wichtigkeit des Nährbodens für die überlebenden Bakterienarten hingewiesen, in welchem die Bakterien gezüchtet werden. Wir können darin im kleinen die DARWINsche Theorie der natürlichen Auslese erblicken. Es findet hier zwischen den verschiedenen Arten ein großer Kampf ums Dasein statt, dabei sind die Umstände, die das Überleben von diesem oder jenem Organismus bedingen, ungemein verwickelt.

Fig. 24.

*Bacillus butyricus* (HUEPPE).

1) „Proc. Roy. Soc.“ 67, 1900.

2) REYNOLDS GREEN, „Fermentation“, S. 350.

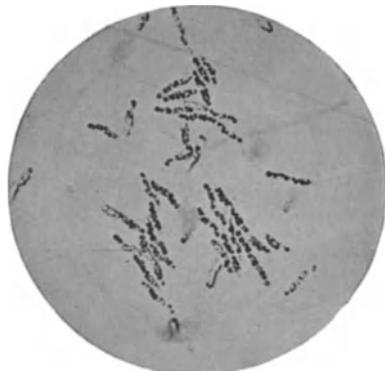
Wir sind noch nicht klar darüber, welche Wirkung die verschiedenen in der Kotbeize vorhandenen chemischen Verbindungen ausüben, so daß man leicht fehlgehen könnte, würde man auch die in geringen Mengen vorhandenen außer acht lassen. Eine ganz geringe Menge von gewissen Stoffen, viel zu klein, um sie durch chemische Mittel nachweisen zu können, genügt, um bedeutende Unterschiede in dem Wachstum der verschiedenen Organismen herbeizuführen. So hat z. B. RAULIN gefunden, daß durch Zusatz einer Spur von Zink zu seinen Nährbrühen der Wuchs des Schimmelpilzes *Aspergillus niger* um mehr als das vierfache Gewicht erhöht wurde, als wenn kein Zink zugegen war.

Impft man mit einer Bakterienreinkultur irgend einen Nährboden, der nicht genau den Anforderungen des betreffenden Organismus ent-

Fig. 25.



Fig. 26.



Spirillum volutans (KUTSCHER).

Wegen der Geißeln gefärbt.

Ungefärbtes Präparat.

spricht, so wird dieser nicht gedeihen und es werden ihn andere Arten, die aus der Luft Zutritt haben, schnell überwuchern. Diese Tatsache beeinträchtigt in hohem Maße die Verwendung von Bakterienreinkulturen zum Beizen, obwohl hiermit beim Erodin, wo der Nährboden dem Organismus angepaßt wurde, große Erfolge erzielt wurden. Sämtliche Enzyme und chemische Verbindungen, die für eine gute Beize nötig sind, kommen im Hundekot, wie er den Tierkörper verläßt, nicht vor, sondern diese Verbindungen entstehen erst durch Zusammenwirkung der Darmbakterien und anderen Organismen, die aus der Luft hinzutreten. Auch die Bildung der Enzyme hängt von der Zusammensetzung des Nährbodens ab, weil dieser eine auswählende Wirkung auf die Bakterienarten ausübt, welche aus der Luft hineingelangen. Gerade so wie bei der spontanen Milchsäuregärung zahlreiche Bakterien zu der

Milch Zutritt haben, ist das Milchferment dennoch so rein, daß man es als eine Reinkultur verwenden kann und tatsächlich auch im großen Maßstab bei der Fabrikation von Milchsäure benutzt.

Zur Einwirkung der Bakterien auf die Hautfasern auf Grund der Arbeiten von ABT und STIASNY¹⁾ übergehend, kommen wir zu dem Resultat, daß die Substanz der Verbindungsfasern weniger tief durch die Bakteriengärung als durch die Einwirkung von Kalk angegriffen wird. Der letztere löst etwa 2 Proz. der Hautsubstanz aus frischen Fellen auf, wogegen die normal wirkende Kotbeize davon nur etwa 1 Proz. auflöst. Es scheint, daß dabei sämtliches Nuclein aus den Hautfasern beseitigt wird, weil ABT in der gebeizten Haut mit dem Mikroskop keine Zellkerne vorgefunden hatte. Es wird die Hautsubstanz durch Enzyme von tryptischem Charakter tatsächlich aufgelöst (s. den V. Abschnitt).

Obwohl die Grundrisse der Bakteriologie bei der Kotbeize jetzt fast völlig erkannt und durchforscht sind, bleibt noch viel Arbeit bezüglich der Einzelheiten auszuführen, namentlich bei den anaeroben Bakterien des Kotes, die nur von einigen wenigen Forschern studiert wurden²⁾. WOOD hat den Antrag gestellt³⁾, daß diese Forschungen von den englischen Gerberschulen in Leeds und London ausgeführt werden möchten.

3. Schimmelpilze und die Fäulnis.

Die Schimmelpilze kommen auf dem Hundekot sehr häufig vor und so müssen wir sie, wenn auch kurz, erwähnen. Soweit unsere jetzigen Kenntnisse reichen, weisen die Untersuchungen von VAN TREGHEM, DE BARY, RANKIN, MARSHALL WARD, V. H. BLACKMANN u. a. darauf hin, daß die Schimmelpilze auf die wesentlichen Beizbestandteile des Kotes zersetzend einwirken. Sie wachsen gewöhnlich auf sauren Nährmedien und zersetzen dabei die anwesenden Säuren in einfache anorganische Stoffe, wie Kohlendioxyd und Wasser, wobei sie den Kohlenstoff und den Stickstoff zu eigenem Wuchs verbrauchen. Obwohl diese Pilze fast sämtliche Arten von Enzymen (BOURQUELOT) ausscheiden, so haben wir dennoch keinen Beweis, daß irgend ein in der Kotbeize vorkommendes Enzym aus dieser Quelle herrühren würde. Bei der üblichen Aufbewahrung des Hundekotes in Gruben oder Fässern verschimmelt

¹⁾ ABT et STIASNY, „Sensibilité de la peau verte, et de la peaux après l'échauffe, les pelains, et les confits, à l'égard de la chaux, du sel et de l'acide acétique“ im „Collegium“ 1910, S. 189.

²⁾ JUNGANO et DISTASO, „Les Anaerobies“ (Paris, Masson & Cie., 1910).

³⁾ The Bacteriology of the Leather Industry im „J. S. Ch. I.“ 1910, S. 666.

nur die Oberfläche, weil die Schimmelpilze freien Zutritt von Sauerstoff benötigen. Das Mycellium dringt nur wenig in das Innere des Hundekotes ein und vermag infolgedessen, die obere Schicht ausgenommen, keine Zersetzung herbeizuführen. Ist Hundekot der Einwirkung von Schimmelpilzen ausgesetzt, so wird er mißfarbig und zum Beizen ungeeignet.

Auf dem Hundekot wurden nachfolgende Schimmelarten klassifiziert und bezeichnet, obwohl vielleicht nicht alle spezifisch sind:

1. *Pilaira dimidiata* (GROVE).
2. *Mucor caninus* (eine Varietät von *Mucor mucedo*).
3. *Circinella simplex* (VAN TIEGHEM).
4. *Pilobolus crystallinus* (auch auf Kuhdung vorkommend).

Auf dem Hundekot wurden gewisse Myxobakterien, darin die *Chondromyces* gefunden, die bereits im Jahre 1857 BERKELEY beschrieben und damals zu den Hyphomyceten eingereiht hatte. Sie wurden dann im Jahre 1892 von THAXTON studiert und gerade auf Grund seiner Untersuchungen wird die ganze Klasse der Myxomyceten als eine Bakteriengruppe angesehen. Ein anderes Myxomyces, nämlich das *Polyangium primigenum* (QUEHL), das rote Befruchtungen auf dem Hundekot bildet, ist in der *Encyclopaedia Britannica*, XI. Ausgabe, III. Bd., S. 163 abgebildet.

Im nachfolgenden seien die Vorkommnisse bei der Fäulnis kurz wiedergegeben¹⁾, welche die Aufmerksamkeit einer großen Anzahl von Bakteriologen in Anspruch genommen haben, so daß vielleicht schon in einigen Jahren mehr Licht hereingebracht werden dürfte. Dr. ABT hat eine recht ausführliche Beschreibung der Fäulnisprozesse gegeben, soweit sie die Ledererzeugung berühren.

Von den verschiedenen Veränderungen, welcher die Haut von der Zeit an unterworfen ist, wo sie den Tierkörper verläßt, sind jene natürlichen Zersetzungsprozesse die wichtigsten, welche als Fäulnis bekannt sind. Die Fäulnis kann man als eine Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Stoffe durch lebende Organismen auffassen, die von einer Entwicklung übelriechender Gase begleitet ist. Das Studium dieses Prozesses kann man in einen biologischen und einen chemischen Teil trennen. Der biologische Teil behandelt die Organismen, welche die Moleküle der Proteide entweder direkt oder vermittelt Enzyme zerlegen, der zweite dagegen die verschiedenen Produkte der Tätigkeit dieser Organismen; aber es ist recht schwer, diese zwei Studien voneinander zu trennen.

¹⁾ J. T. WOOD hat in der Nottinghamer Sektion der Society of Chem. Ind. am 24. Januar 1906 einen Vortrag über diesen Gegenstand gehalten, der im „J. S. Ch. I.“ am 15. Februar 1906, 25, Nr. 3 abgedruckt wurde.

Dr. SIMS WOODHEAD [B. 62] gibt einen gedrängten Bericht über die ältesten Untersuchungen der Organismen, welche die Fäulnis verursachen, so von LEEUWENHOCK (1692), PLENCIZ in Wien, MÜLLER in Kopenhagen (1786), NEEDHAM (1749), SPALLANZANI (1769), SCHWANN (1837), SCHRÖDER und VAN DUSCH (1854), TYNDALL (1870) und LISTER (1878). Diese Namen zeigen, daß die Geschichte der Fäulnis parallel mit der Entwicklung des Mikroskops und den Entdeckungen der verhältnismäßig neuen bakteriologischen Wissenschaft verläuft.

Man muß im voraus bemerken, daß die Fäulnis in keiner bestimmten Gärung wie die Alkohol- oder Essigsäuregärung besteht, sondern daß sie äußerst zusammengesetzt ist. An jeder verfaulenden Substanz, wie an Gelatine oder Eiweiß, kann man eine große Anzahl sowohl von verschiedenen Bakterien als auch von Monaden und Infusorien, manchmal auch Schimmelpilze beobachten, die sämtlich an diesem Prozeß teilnehmen. Das erste Stadium besteht in einem Oxydationsprozeß bei Gegenwart der Luft, wobei die aeroben Bakterien den vorhandenen Sauerstoff ausnutzen und bloß einfache organische Verbindungen, wie Kohlendioxyd, Nitrate und Sulfate bilden; dieser Teil des Prozesses findet im allgemeinen ohne Entwicklung irgend eines Geruches statt. Das zweite Stadium, die eigentliche Fäulnis, wird durch anaerobe Bakterien, also bei Abwesenheit des Sauerstoffs herbeigeführt und ist ein Reduktionsprozeß. Es ist erwiesen, daß in gesunden tierischen Geweben kein Organismus zugegen ist, und wird ein Muskel oder ein Organ von einem Tiere unter antiseptischen Bedingungen abgetrennt, so kann er in einem sterilen Gefäß, zu dem filtrierte Luft freien Zutritt hat, unbegrenzt lange aufbewahrt werden.

Feste Stoffe werden durch Organismen wie *Bacillus liquefaciens magnus* verflüssigt, das beständig in der Luft vorhanden ist und welches den Weg für mehr spezifische fäulnisserregende Bakterien, wie *Proteus vulgaris* und *B. putrificus* vorbereitet; beobachtet man aber eine gewisse Anzahl von Fäulnisvorgängen desselben Materials unter natürlichen Bedingungen, so werden schwerlich zwei davon gleichartig verlaufen. Das moderne Studium der Fäulnis datiert von HAUSER [B. 61], der im Jahre 1885 von faulem Fleisch drei Organismen, nämlich *Proteus vulgaris*, *P. mirabilis* und *Zenckeri*, isoliert hatte. Er studierte die Wirkung dieser Organismen in ihren Reinkulturen und kam zu den nachfolgenden Schlußfolgerungen:

Das *Bacterium termo* (EHR.) ist keine einheitlich bestimmte Spezies, sondern es wurden unter diesem Namen verschiedene Formen und Stadien auch anderer Organismen beschrieben. Die verschiedenen *Proteus*-arten machen während ihrer Entwicklung eine große Reihe von Formen durch, wobei Kokken, kurze und lange Stäbchen, Schrauben-

formen, Vibrionen, Spirillen und Spirochaeten beobachtet wurden. Unter besonderen Ernährungsbedingungen geht der Proteus in ein schwärmendes Stadium über, wo er fähig ist, sich auf der Oberfläche und mitten in der festen Gelatine zu bewegen. Die Proteusbakterien sind fakultativ Anaerobier, welche sämtlich die Fäulnis verursachen; *P. vulgaris* und *mirabilis* sind die gewöhnlichsten und meist wirksamen von allen fäulniserregenden Bakterien. Sie scheiden kein unorganisiertes Ferment aus, sondern zersetzen Eiweißstoffe direkt; sie erzeugen auch starke Gifte, die den Tieren, in geringen Mengen injiziert, Septikämie (Blutvergiftung) herbeiführen.

TITO CARBONE [B. 63] fand zwischen den Produkten des *P. vulgaris* namentlich das Cholin, Äthylendiamin, Gadinin und Trimethylamin; er spaltet auch die Aminosäuren. MACÉ [B. 64] sieht in einer Kritik der HAUSERschen Arbeit die Kokkenform des Proteus als Sporen an. BIENSTOCK [B. 65] bezweifelt die der Proteusgruppe zugeschriebene Rolle. Er entdeckte im Jahre 1884 einen anderen weit verbreiteten fäulniserregenden Organismus, den er *Bacillus putrificus* (Fig. 20, S. 85) benannte; er ist ein sporenbildender, kurzstäbiger und anaerober Bazillus, der in Fäkalien vorkommt und insbesondere das Fibrin angreift. Nun ist aber das Fibrin gegen die Wirkung der meisten Fäulnisbakterien sehr widerstandsfähig, und es erscheint recht wahrscheinlich, daß verschiedene Eiweißverbindungen ähnlich wie die mannigfaltigen Kohlehydrate durch spezielle Fermente zersetzt werden. Eine gewisse Anzahl von Bakterienarten ist imstande, sowohl Kohlehydrate als auch Proteide¹⁾ zu zersetzen. TISSIER und MARTELLY [B. 73] nennen sie Mischfermente und teilen sie in zwei weitere Gruppen ein.

1. Gemischte proteolytische Fermente; diese Gruppe, welche *Bacillus perfringens* und *bifermentans sporogenes*, *Staphylococcus albus*, *Micrococcus flavus liquefaciens*, *Proteus vulgaris* umfaßt, zersetzt das Eiweiß mittels tryptischer Enzyme.

2. Gemischte peptolytische Fermente, die das Eiweiß nur dann zu zersetzen vermögen, wenn es bereits vorher gespalten wurde. Diese Gruppe enthält *Bacterium coli* und *filiformis*, *Streptococcus pyogenes*, *Diplococcus griseus non liquefaciens*.

Die zweite Bakteriengruppe wirkt auf Kohlehydrate nicht ein und greift bloß die Proteide an; sie besteht aus der echten proteolytischen Bakterie *Bacillus putrificus*, dem *B. putidus gracilis* und der peptolytischen Bakterie *Diplococcus magnus anaerobius* und *Proteus Zenckeri*, die nur Peptone zu zersetzen vermögen.

¹⁾ Proteide sind zusammengesetzte Eiweißstoffe, die in Eiweiß und andere organische Verbindungen zerlegt werden können.

Jene Forscher haben weiter festgestellt, daß im faulenden Eiweiß der *Bacillus putrificus* immer zugegen ist, daß er aber stets von fakultativen Aerobiern begleitet ist, die das Wachstum und die Entwicklung von speziellen Fäulnisbakterien unterstützen.

In fauligem Fleisch ist die Reaktion infolge der Einwirkung von gemischten Fermenten auf den anwesenden Zucker zuerst sauer. Im nächsten Stadium wird durch die von aeroben Bakterien ausgeschiedenen tryptischen Enzyme Ammoniak entwickelt, wodurch gerade den anaeroben Organismen die Entwicklung ermöglicht wird. Man kann hieraus ersehen, daß die Fäulnis desto schneller vor sich geht, je mehr gemischte Fermente vorhanden sind, obwohl man früher der Meinung war, daß sie das Umsichgreifen der Fäulnis verhindern.

Setzt man Fleisch der Einwirkung von Luft aus, so wird es zunächst von den gemischten Fermenten, wie *Micrococcus flavus liquefaciens*, *Staphylococcus*, *Bacterium coli* und *Bacillus filiformis*, *Streptococcus* und *Diplococcus*, angegriffen und wird sauer; zu gleicher Zeit können die Zersetzungsprodukte des Albumins, wie Proteosen, Amidosäuren, Amine und Ammoniak nachgewiesen werden. Das Ammoniak neutralisiert sofort die Säuren, in drei bis vier Tagen reagiert das Fleisch alkalisch und zeigt einen schwach fauligen Geruch. Nun erscheinen *Bacillus perfringens* und *bifermentans sporogenes*, wobei der letztere Amine, Amidosäuren und Ammoniak bildet. In diesem Stadium beginnen die einfachen anaeroben Fermente ihre Tätigkeit und die wirkliche Fäulnis setzt ein; sowie diese fortschreitet, verschwinden nach und nach die Mischfermente und die zuletzt verbleibenden Organismen sind *Bacillus putrificus*, *B. putidus gracilis* und *Diplococcus griseus non liquefaciens*.

Ein anderer Organismus, der eine wichtige Rolle bei der Zersetzung von tierischen Stoffen zu spielen scheint, ist von KLEIN (*B. 66*) beschrieben worden. KLEIN hat gefunden, daß auf Leichen, die drei bis vier Wochen begraben waren, Bakterien wie *B. coli* und *B. proteus* beinahe völlig verschwinden, dagegen eine anaerobe Bakterie, die er *Bacillus cadaveris sporogenes* benannte, recht tätig ist. Sie ist ein beweglicher, 2 bis 4 μ langer Bazillus, mit Geißeln auf seiner ganzen Oberfläche; an den runden Enden werden Sporen gebildet, die ihr eine Trommelschlegelform erteilen. Diese Bakterie koaguliert die Milch, wobei sich die Klumpen allmählich auflösen; sie wächst auf allen üblichen Nährböden, aber nur bei genau anaeroben Bedingungen.

WOOD hat in einem Aufsatz „Die Gärung in der Lederindustrie“¹⁾ eine kurze Darstellung der Fäulnis der Tierhaut gegeben und beschreibt

1) „J. S. Ch. I.“ 1894, S. 218.

dort einige Organismen, die er dabei beobachtet hatte. Ein kleines Stückchen Haut wurde in Wasser gegeben und bei Zimmertemperatur belassen. Während der ersten zwei Tage veränderte es sich nur wenig, aber am dritten Tage erschien eine Anzahl von schnell beweglichen und umherschießenden Monaden. Einige von ihnen wurden mittels Geißeln vorwärts getrieben, aber etliche haben die amöboidale Form angenommen. Es wurde auch ein langsam beweglicher Bazillus in der Form eines langen, geraden Stäbchens beobachtet, der ersichtlich in Zellen zerbrach, die genau dem *Vibrio subtilis* (wie er in „Mikrographie Dictionary“ abgebildet ist) ähnlich sehen; dieser Bazillus war von einigen Spirillumarten begleitet. Von den höheren Organismen waren ein *Paramaecium* und ein farbloses durchsichtiges Stück Protoplasma von hantelartiger Form zugegen, mit einer langsam kreisenden Bewegung. Den fünften Tag war die Anzahl der Vibrionen und Spirillen stark angewachsen, von denen sich einige viel schneller bewegten. Es waren auch große Infusorien zugegen, eins von einer eigentümlichen Doppelform, die sich vielleicht aus dem hantelförmigen Stück Protoplasma, wie es den dritten Tag beobachtet wurde, gebildet hat. Der siebente Tag fiel am meisten dadurch auf, daß eine große Anzahl Vibrionen zugegen war, das Feld des Mikroskops war überfüllt. Man konnte Massen von Bazillen sehen, wie sie kleine rundliche Teilchen der sich zersetzenden Haut umschwärmten, als ob sie sich davon ernähren würden. Es war auch eine größere Anzahl von Infusorien vorhanden, unter ihnen einige kurze, kahnförmige Monaden; diese begleiten augenscheinlich die fäulnisserregenden Bakterien und sind ihnen in der endlichen Zersetzung behilflich. Am neunten Tage war das Stück Haut völlig aufgelöst.

PROCTER richtet die Aufmerksamkeit auf die relative Fäulnisfähigkeit der verschiedenen Bestandteile der Haut, namentlich auf die schnelle Fäulnis der Lymphe und des Serums. Soweit WOOD bekannt, wurde dies bisher nicht studiert und ist es ein weites Feld für unsere Versuchslaboratorien.

Reines Fett wird durch Bakterien nicht zersetzt, sind aber Eiweißstoffe zugegen, so wird das Fett durch einige Arten der Bakterien- und Schimmelpilze gespalten. SCHREIBER (*B.* 75) hat bewiesen, daß die Anwesenheit von Sauerstoff unerlässlich ist. Weil dieser Gegenstand in Abhandlungen über die Fäulnis selten vorkommt, sei der Leser auf die Abhandlung von SCHREIBER und auch auf den wichtigen Aufsatz von OTTO RAHN (*B.* 76) verwiesen.

Beim Verfaulen von organischen Stoffen wird die Zellulose von besonderem Organismus angegriffen, den OMELIANSKY (*B.* 77) gründlich untersucht hatte. Er hat bewiesen, daß die Fäulnis der Zellulose ein anaerober Prozeß ist, der durch zwei, der Gruppe von Buttersäure-

fermenten zugehörigen Bakterienarten verursacht wird. Die beiden Organismen sind morphologisch einander ziemlich ähnlich, aber der eine zersetzt die Zellulose unter Entwicklung von Wasserstoff, der andere dagegen unter Entwicklung von Methan; in beiden Fällen werden ansehnliche Mengen von Essig- und normaler Buttersäure gebildet.

WOOD hat früher bereits festgestellt, daß sich an der Fäulnis Monaden und Infusorien beteiligen, aber ihre Tätigkeit wurde nicht in gleicher Weise wie diejenige der Bakterien studiert. Die Lebensgeschichte und Morphologie einiger von diesen Monaden wurde in den Jahren 1871 bis 1875 von DALLINGER und DRYSDALE (*B.* 78) studiert. Diese Autoren, welche die Lebensgeschichte der Monaden in einem fauligen Aufguß von Dorschköpfen untersuchten, kamen zu dem Schluß, daß „die Bakterien nicht die alleinigen und eben gegen das Ende nicht die hauptsächlichsten organischen Faktoren der Fäulnis wären, denn in den letzten Stadien der Zersetzung von abgestorbenen organischen Stoffen muß man ganz bestimmt eine große Varietät der mit Geißeln versehenen Monaden als die tätigsten Zerstörer ansehen“.

DALLINGER züchtete einige Monaden in KOHNS Flüssigkeit und fand, daß sie darin lebten und sich vermehrten. Ihre Sporen wurden bei der Temperatur von 107° abgetötet. Hier ist wieder ein großes Feld zu weiteren Untersuchungen.

Die Chemie der Fäulnis ist ein gewaltiges Thema, so daß es eine besondere Abhandlung erfordern würde; wir wollen unsere Aufmerksamkeit bloß auf einen oder zwei Punkte richten.

Was die einfacheren Verbindungen anbelangt, so wird der Schwefelwasserstoff in faulenden Flüssigkeiten auf zweierlei Weise gebildet, und zwar

1. durch Reduktion von Sulfaten in der Flüssigkeit von dem anaeroben *Spirillum desulfuricans* und

2. durch Bakterien, die in Gegenwart von Sauerstoff zu wachsen vermögen, wie z. B. *Bacterium coli commune* und *B. lactis aerogenes*, welche die Glykosen unter Bildung von linksdrehender Milchsäure und unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Wasserstoff vergären. Wenn das Material gleichzeitig Eiweißstoffe oder Schwefel enthält, so entweicht Schwefelwasserstoff; diese Organismen sind nicht in der Lage, Sulfate zu reduzieren. BEIJERINCK (*B.* 67) hat bei Untersuchung dieses Prozesses noch eine Varietät von abweichenden, gerade zwischen die obengenannten zugehörigen Formen gefunden, die aber die gleichen charakteristischen Eigenschaften besaß, soweit ihre chemische Wirkung betrifft, so daß man sie alle drei in eine Klasse einreihen konnte, die *Aerobacter* benannt wurde.

STICH fand (*B. 68*) in dem Fäulnisrückstand von Casein, Nuclein, Lecithin und Protagon das Phosphorpentoxyd (P_2O_5), und bei der Fäulnis von einigen tierischen und pflanzlichen Organen haben sich auch phosphorhaltige Gase entwickelt. Die Nucleinsäure von Hefen bringt Phosphorsäure zugleich mit Hypoxanthin und Xanthin hervor.

VITALI hat bei der Gärung von zucker- und fettfreien Muskeln (*B. 69*) die Bildung von ein wenig Alkohol nachgewiesen. Er meint, daß sich von dem Albumin eine Hexose in gleicher Weise abspaltet, wie dies bei der Spaltung des gärungsfähigen Zuckers von den Glykoproteiden (Verbindungen von einfachen Eiweißstoffen mit Kohlehydraten) geschieht. Alkohol wird bei der Fäulnis von Muskeln im alkalischen Stadium gebildet. So wird die alkoholische Gärung nicht nur durch Saccharomyceen, sondern auch von gewissen fäulnisregenden Bakterien verursacht.

LERMER (*B. 168*) fand, daß die Fäulnis der Gerste der Buttersäuregärung ähnlich ist. Die Gase, welche sich in den späteren Stadien des Prozesses entwickelten, bestanden aus 58,88 Proz. Stickstoff, 37,43 Proz. Wasserstoff und 3,15 Proz. Methan. LERMER fand in dem Fäulnisrückstand Essig-, Butter- und Valeriansäure, aber weder Capron- noch Caprylsäure. Bei dem üblichen Einweichen der Gerste zur Malzbereitung bestehen die entweichenden Gase beinahe vollständig aus Kohlendioxyd und Stickstoff. Diese Beobachtung ist interessant, wenn man sie mit der Bildung von Stickstoff bei der Kleiegärung vergleicht, wie sie WOOD und WILCOX¹⁾ beobachtet haben.

Fäulnisregende Bakterien vermögen die Hexosen in Peptosen zu überführen. SALKOWSKI und NEUBERG (*B. 69*) impften eine Lösung von d-Glycuronsäure mit fauligem Fleisch und bemerkten, daß sie unter Bildung von Kohlendioxyd in l-Xylose nach der folgenden Gleichung umgeändert wurde:



Dies ist besonders dadurch sehr interessant, weil die in tierischen Nucleoproteiden enthaltene Pentose, nach NEUBERG, l-Xylose ist.

Manche von den angeführten Abhandlungen sind in Dr. ALFRED KOCH'S „Jahresbericht über Gärungsorganismen“ enthalten. Nachfolgende fäulnisregende Bakterien wurden in Reinkulturen untersucht:

1. *Proteus vulgaris* (HAUSER). 2. *Proteus mirabilis*. 3. *Proteus ZENCKERI*.
4. *Bacillus oedematis maligni* (KERRY, NENCKI, BOVET). 5. *Bacillus CHAUVAEI* = *B. sarcophyematos bovis*. 6. *B. liquefaciens magnus*. 7. *B. spinosus*.
8. *B. putrificus* (BIENSTOCK). 9. *B. pseudoedemeticus* (LIBORIUS). 10. *B. ente-*

¹⁾ „J. S. Ch. I.“ 1893, S. 442.

ridis sporogenes (KLEIN). 11. *B. tetani*. 12. *Clostridium foetidum*. 13. *B. cadaveris sporogenes* (KLEIN). 14. *Spirillum desulfuricans* (BEIJERINCK). 15. *B. coli commune*. 16. *B. lactis aerogenes*. 17. *B. fermentationis cellulosa*. 18. *Micrococcus flavus liquefaciens* (FLÜGGE). 19. *Diplococcus griseus non liquefaciens* (n. sp.). 20. *Streptococcus pyogenes*. 21. *Staphylococcus pyogenes albus*. 22. *Bacillus filiformis aeorobius* (n. sp.). 23. *Diplococcus magnus anaerobius* (n. sp.). 24. *Bacillus putidus gracilis* (n. sp.). 25. *B. perfringens* (FRÄNKEL). 26. *B. bifermentans sporogenes* (n. sp.).

An der Fäulnis, namentlich auf Früchten und pflanzlichen Stoffen, nehmen besonders die nachfolgenden Schimmelpilze Anteil:

1. *Penicillium glaucum*. 2. *Mucor mucedo*. 3. *Mucor piriformis* (FISCHER, vielleicht mit dem vorigen identisch). 4. *Mucor stolonifer* (EHEBERG). 5. *Botritis cinerea* (PERS). 6. *Mucor racemosus* (FRES). 7. *Monilia fructigena* (PERS). 8. *Fusarium putrefaciens* (OSTERWALDER). 9. *Cephalothecium roseum*.

V. Abschnitt.

Die Wirkung der Enzyme.

Der lebende Organismus ist mit Hilfe der Enzyme imstande, unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen und bei mäßigen Konzentrationen der Säuren oder Alkalien eine Reihe chemischer Reaktionen zustande zu bringen, die außerhalb des Organismus hohe Temperatur oder kräftige Reagenzien benötigen. W. M. Bayliss.

In seiner Schrift „Das Wesen der Enzymwirkung“ definiert Prof. W. M. BAYLISS die Enzyme als durch lebende Organismen hervorgebrachte Katalysatoren. Ein Katalysator ist eine Substanz, welche die Geschwindigkeit der Reaktion in chemischen Prozessen in hohem Maße beschleunigt, ohne daß er ersichtlich an diesem Prozeß beteiligt wäre. So zersetzt sich z. B. das Wasserstoffperoxyd in Sauerstoff und Wasser viel schneller bei Gegenwart von fein verteiltem Platin, wobei dieses völlig unverändert bleibt. In diesem Falle wirkt Platinschwamm als Katalysator.

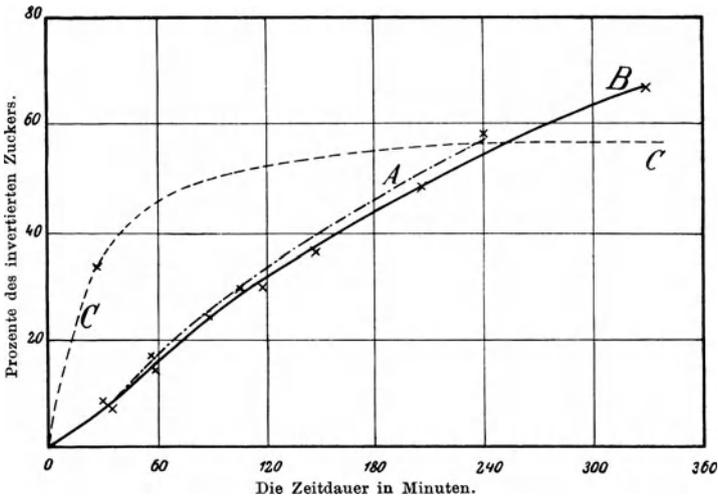
Das in natürlichen Prozessen gut bekannte Enzym ist die Diastase (auch Amylase genannt), welche im Malz enthalten ist und dieses befähigt, die Stärke in Dextrin und Zucker (Maltose) zu überführen. Sie vermag bis das 2000 fache von ihrem eigenen Gewicht zu verzuckern, was wohl als ein Beweis dienen kann, daß dieser Vorgang von der gewöhnlichen chemischen Reaktion völlig verschieden ist. Ein anderes Enzym, die Sukrase, vermag nach JOS. O'SULLIVAN und THOMPSON sogar das 200 000 fache Gewicht Rohrzucker zu Invertzucker zu hydrolysieren. Das Lab ferment macht das 400 000 fache Gewicht an Casein in der Milch gerinnen. Nach den modernen Theorien werden sämtliche Lebensphänomene durch die Tätigkeit von Enzymen verursacht.

Man hat gefunden, daß die Enzyme in völlig gleicher Weise wie die anorganischen Katalysatoren wirken. Als ein Beispiel der Reaktionsgeschwindigkeit der Invertase (das Enzym in den Hefen, welches den Rübenzucker zu Traubenzucker hydrolysiert) wurde dieser Prozeß mit der Hydrolyse der Rübenzuckerlösung durch Kochen mit Mineralsäuren verglichen. In beiden Fällen geht die Reaktion nach dem Massengesetz (GULDBERG und WAAGE) vor sich, indem die Menge des umgebildeten Zuckers abnimmt, je nachdem die letzten Spuren umgebildet werden.

In dem Diagramm (Fig. 27) zeigt die Kurve *A* die Wirkung der Invertase (O'SULLIVAN im „Journ. Inst. of Brewing“, V. Bd., S. 168), die Kurve *B* zeigt die Hydrolyse durch die Säure (nach WILHELMY) an, woraus ersichtlich ist, daß der hydrolytische Prozeß in beiden Fällen praktisch der gleiche ist ¹⁾.

Geschieht die Gärung durch lebende Organismen, so steigt die Gärung plötzlich, schreitet dann recht schwach weiter vor und geht zu Ende, bevor noch der vergärende Stoff völlig verbraucht ist; die Kurve *C* hat daher die Form einer Hyperbel, welche im allgemeinen die Ver-

Fig. 27.



Die Kurven veranschaulichen das Fortschreiten der Hydrolyse.

gärung der Glykose durch *Bacterium furfuris* darstellt. Die Ordinaten geben die dabei durch die Bakterie erzeugten Säuremengen an, während die Abszissen die Zeitdauer eher in Stunden als in Minuten anzeigen ²⁾.

¹⁾ Es gibt aber auch bei diesem Gesetz Ausnahmen und Komplikationen, in die wir näher nicht eingehen wollen; es sei bloß bemerkt, daß sich dies durch die Tatsache erklären läßt, daß die Wirkung einiger Enzyme rückkehrbar ist (s. S. 115 bei der Lipase).

²⁾ Der mathematische Ausdruck für die Geschwindigkeit der Reaktion ist

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

worin *a* die ursprüngliche Konzentration der Lösung,

x die umgewandelte Menge in der Zeit *t*,

k den Koeffizienten für die Geschwindigkeit der Reaktion bezeichnet.

Integriert man die obere Gleichung, so findet man, daß $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = k$.

Die Enzyme werden zugleich mit anderen Ausscheidungen von der lebendigen Zelle erzeugt und infolgedessen kommen sie in sämtlichen Pflanzen und Tieren vor. Manche Organe erzeugen indessen besonders große Mengen Enzyme oder scheinen eigens zu deren Erzeugung bestimmt zu sein. Bei den Pflanzen sind die Samen der Hauptsitz dieser Enzymenwirkung; bei den Tieren sind es gewisse Drüsen, so die Speicheldrüse und das Pankreas (Bauchspeicheldrüse). Auch die schleimigen Häute des Magens und des Darmes erzeugen große Mengen Enzyme.

Die Bildung der Enzyme durch Bakterien hat im Jahre 1882 WORTMANN beobachtet. Es wurde festgestellt, daß die Ausscheidung der Enzyme von der Zusammensetzung des Nährbodens abhängt, in welchem die Bakterien gewachsen waren. So hat z. B. PFEFFER gefunden, daß die Ausscheidung der Diastase durch *Bacillus megatherium* von der Menge des Rübenzuckers im Nährboden abhängig ist. Der Rübenzucker hemmt die Ausscheidung der Diastase; der gleiche Effekt wurde auch bei dem gewöhnlichen Schimmel, *Penicillium glaucum*, beobachtet. Bei dem *Bacillus mesentericus vulgatus* wurde festgestellt, daß die Diastase gleichzeitig mit vier anderen Enzymen vorkommt. PASSINI („Zeitschr. f. Hygiene“, 49. Bd., S. 135) gelang es, bei der Untersuchung von fäulnis-erregenden anaeroben Bakterien aus normalem menschlichen Darm bei Isolierung des *Bacillus putrificus* ein proteolytisches, von Bakterien durch Filtration befreites Enzym darzustellen, das Proteolyse in einem Nährboden hervorbrachte, der zu sauer war, um das Wachstum von Bakterien zu gestatten. Dieses Enzym löst, ohne vorhergehende Neutralisation, das durch alte Colikulturen in der Milch ausgefällte Casein leicht auf. Auch saure Nährböden werden durch dieses Enzym verflüssigt.

Nach dem heutigen Stande unseres Wissens können wir annehmen, daß die sämtlichen verschiedenen Enzymarten, wie die hydrolytischen, oxydierenden, ammoniakalen u. a. m. durch Bakterien hervorgebracht werden können.

Die Enzyme können auf Grund der chemischen Reaktionen, die sie einleiten, nach Prof. HANS EULER (*B. 118*) in folgender Weise eingeteilt werden (s. nebenstehende Tabelle).

Eine neuere allgemeine, auf chemischen Eigenschaften begründete Einteilung ist diejenige von KOSSEL und DAKIN¹⁾, welche zwei Klassen von Fermenten, wie folgt, unterscheiden:

Bei dem Versuche von O'SULLIVAN mit der Invertase war der Mittelwert von $k = 0,0013$; bei den Versuchen von WILHELMY mit Säuren betrug der Mittelwert von $k = 0,001377$.

¹⁾ „Zeitschr. f. physiol. Chem.“ **41**, 153, 1904. Siehe auch die Artikel von A. SEYMOUR-JONES, M. Sc., unter dem Pseudonym „Heof Joppa“, in „Leather Trades Review“ vom 19. Juli 1911, S. 540 und vom 16. August 1911, S. 625.

Reaktion	Substrate	Produkte	Enzyme
Hydrolysen	Ester:	Fettsäuren + Alkohole . . .	Esterasen
	Fette	Höhere Fettsäuren + Glycerol	Lipasen
	Niedere Ester	Niedere Fettsäuren + Alkohole	Butyrasen
	Chlorophyll + Alkohol	Kristallinisches Chlorophyll + Phytol	Chlorophyllasen
	Höhere Kohlehydrate:		
	Zellulose		Cellulase
	Hemizellulose		Cylase
	Stärke, Glykogen	Maltose (Dextrine)	Amylasen u. Amylopectinasen
	Inulin	Fructose	Inulinase
	Pectosen	Pectin	Pectase
	Glykoside samt Polysacchariden:	Hexosen u. Glykosidenreste	
	α -Glykoside	Glykose } + Zucker, Alkohol oder Phenylrest {	α -Glykosidase (Maltase)
	β -Glykoside	Glykose } + Zucker, Alkohol oder Phenylrest {	β -Glykosidase (Emulsin)
	β -Galactoside	Galactose	Lactase
	Fructoside	Fructose + Zuckerreste	Invertase
	Anderer Glykoside	And. Zucker + Phenole usw.	Ramnasen, Myrosin usw.
	Phytin	Inositol + Phosphorsäure	Phytase
	Hexose-Phosphate	Hexose + Phosphate	Hexosephosphatase
	Tannin (Penta-digalloylglykose)	Gallussäure	Tannase
	Von Carbamiden abgeleitete Verbindungen, R.CO.NH.R'	R.CO.OH + R'.NH ₂	Carbamase, Proteinase
Proteine, Albumosen, Peptone	Albumosen + Peptone	Pepsin, Papain	
Proteine, Albumosen, Peptone u. Peptide	Peptide, Aminosäuren	Trypsin, Erapsin	
Arginin	Harnstoff + Ornithin	Arginase	
Nucleinsäuren	Nucleinbasen + Phosphorsäure	Nuclease	
Säureamide:			
Harnstoff	Kohlendioxyd + Ammoniak	Urease	
Amine:			
Aminosäuren	Hydroxysäuren + Ammoniak	Desamidase	
Guanin	Xanthin + Ammoniak	Desamidase	
Adenin	Hypoxanthin + Ammoniak	Guanase	
Wasserstoffperoxyd	Molekularer Sauerstoff + Wasser	Adenase	
Zersetzung			Katalasen
		Aldehyde + Cyanwasserstoff	Nitrilasen
Synthese		Mandelsäure-Nitril	d-Oxynitrilase
		Ester der Carbohydratphosphorsäure	Phosphatase
Übertragung des Sauerstoffs	Peroxyde	Reduktionsprodukte v. Peroxyden und Sauerstoff	Peroxydasen
	Casein	Paracasein (+ Molkenalbumin)	
Unbekannte Prozesse von der Koagulation begleitet	Fibrinogen	Unlösliches Fibrin	Chymosin
			Fibrinferment (Thrombin)
Gärungen	Pectine	Pectinate	Pectinase
	Glykose	Milchsäure	Zymase der Milchsäurebakterie
	Glykose, Fructose, Mannose, Galactose	Alkohol + Kohlendioxyd	Zymase (Gesamtmenge der Enzyme von der alkohol. Gärung)
Oxydationen	Phenole	Chinone	Phenolasen
	Aldehyde	Säuren	Aldehydasen
	Alkohol	Essigsäure	Alkoholoxydasen oder Essigsäurebakterie

a) Oxylytische Fermente, welche die Sauerstoffbindung zwischen den Radikalen in Fetten und Kohlehydraten zu spalten vermögen.

b) Iminolytische Fermente, die auch aminolytische Fermente umfassen, welche auf die Aminogruppe des Harnstoffes einwirken. Diese Gruppe wird noch weiter eingeteilt, in

1. Trypsin und Erepsin, welche das Imid NH von dem benachbarten Carbonyl CO trennen; und

2. Arginase, die den Harnstoff von Arginin abtrennt.

Von den sämtlichen Enzymen, wovon immer noch neue entdeckt werden, übt ein jedes seine spezifische Wirkung aus. Wir wollen hier nur einige in den letzten Jahren entdeckte Enzyme erwähnen. So die Tyrosinase, eine Oxydase, die auf Tyrosin und andere Zersetzungsprodukte des Caseins einwirkt, wobei farbige, unter dem Namen Melanine bekannte Stoffe entstehen; sie übt eine tatsächlich spezifische Wirkung auf das Tyrosin aus, indem sie rote und schwarze Farbstoffe erzeugt. NEUBERG und KARZAG¹⁾ haben in der Hefe ein neues Enzym entdeckt, das sie Carboxylase benannten; diese vergärt verschiedene organische Säuren, wobei es das Kohlendioxyd unter gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd freimacht. BACH²⁾ hat in der Milch ein Enzym gefunden, welches Nitrate zu Nitriten reduziert und Perhydridase benannt wurde. Man sieht, daß die Enzyme an sich, wie sie sind und wie sie wirken, und warum sie spezifisch in ihrer Wirkung sind, noch immer ein ungelöstes Problem der biologischen Chemie darstellen.

Die Bauchspeicheldrüse oder das Pankreas scheidet mehrere Enzyme aus; es ist eine in der Bauchhöhle hinter dem Magen liegende Drüse von länglich platter Gestalt, die einen speichelähnlichen, stark klebrigen Saft, den sogenannten Bauchspeichel (succus pancreaticus) abscheidet. Dieser Saft ergießt sich durch einen besonderen Ausführungsgang in den Zwölffingerdarm und ist für die Verdauung des aus dem Magen dahin gelangten Speisebreies sehr wichtig. Hauptsächlich wandelt er ähnlich wie der Mundspeichel, das mit der Nahrung aufgenommene Stärkemehl in Zucker um und bereitet die Fette durch Verseifung zur Aufnahme in die Chylusgefäße vor. Er löst ferner geronnene Eiweißstoffe und leimgebende Substanzen auf und führt sie in leicht diffundierende Verbindungen, die sogenannten Peptone über. Aus dem Bauchspeichel wurden mehrere Enzyme isoliert, so namentlich das Trypsin, Steapsin, Maltase und auch das Labferment. Das wichtigste von ihnen ist das Trypsin, das in der Form eines Profermentes oder Zymogens

1) „Biochem. Zeitschr.“ 1911, Heft 36, S. 60 u. f.

2) Ebend., Heft 33, S. 282 u. 290.

ausgeschieden und nur durch Vermischung mit einem anderen Enzym, der Enterokinase aus dem Zwölffingerdarm wirksam wird.

WOOD hat im Jahre 1897 (s. S. 129) festgestellt, daß das eigentümliche Verhalten der Hundekotbeize hauptsächlich durch die Wirkung der Verdauungsenzyme in Gegenwart von organischen Aminverbindungen und Ammoniaksalzen verursacht wird.

Der Ursprung dieser Enzyme ist ein strittiges Objekt, manche Forscher bemühen sich, dem vom Tiere ausgeschiedenen Trypsin die hauptsächlichste Wirkung zuzuschreiben. EBERLE und KRALL („Collegium“ 1911, S. 201) schließen aus ihren Versuchen mit einem antipankreatischen Serum in Aufgüssen von Hundekot, daß das tryptische Ferment im Hundekot nur das unveränderte, von Pankreas ausgeschiedene Trypsin sei. RÖHM und GOLDMANN („Collegium“ 1911, S. 265) beurteilen diese Arbeit ungünstig, obwohl sie über den Ursprung der Beizenzyme der gleichen Meinung zu sein scheinen. Aber sie bringen keinen experimentellen Beweis zur Unterstützung ihrer Ansichten vor, ausgenommen den Anspruch, daß der Pankreassaft die Kotenzyme zu ersetzen vermag. RÖHM hat dies auch durch Einführung einer künstlichen Kotbeize, des „Oropon“, in der Praxis verwendet. Soweit WOOD bekannt, war er im Jahre 1897 der erste, der die Enzyme aus dem Hundekot isoliert und untersucht hatte; und keine geringere Autorität als GAMGEE sprach die Meinung aus, daß die sämtlichen tierischen Verdauungsenzyme zersetzt werden, noch bevor die Fäkalien den Körper verlassen, so daß die im Hundekot vorhandenen Enzyme nicht aus jener Quelle herrühren können. Erst neulich behauptet HAMMARSTEN (in seinem „Handbuch d. physiol. Chemie“), daß zwischen den Ausscheidungen, die im Darm der Fäulnis unterliegen, der leicht verfaulende pankreatische Saft die erste Stelle einnimmt.

Zur Feststellung der Natur und des Ursprunges der Kotenzyme, wurde der Inhalt des Hundedarmes in allen Stadien des Verdauungsprozesses untersucht; auch die Aufgüsse von Darmwänden, dem Pankreas und der Gallenblase wurden untersucht und ihre Wirkung mit derjenigen der Enzyme verglichen, die aus der üblichen Hundekotbeize bereitet wurden.

Wenn man die Kotenzyme aus dem Glycerinextrakte des Hundekotes durch Ausfällen mit Alkohol darstellt, wie S. 130 angegeben wurde, so erhält man ein hellbraunes Pulver, das mindestens fünf verschiedene Enzyme enthält. Diese wurden in folgender Weise nachgewiesen:

1. 0,5 cm³ einer 1proz. Lösung dieses Pulvers wurden mit 5 cm³ einer Gelatinelösung (4proz.) und 3 Tropfen einer N/10-Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit eine halbe Stunde bei 38° gehalten. Die Gelatine wurde in der sauren Lösung gänzlich peptonisiert, ein Beweis,

daß ein peptisches Enzym zugegen ist. Bei einem blinden Versuch wurde ein gleiches Proberöhrchen mit Gelatine und Säure allein zum Kochen gebracht und auch bei 38° gehalten; in diesem schied sich die Gelatine nach dem Erkalten als eine Gallerte wie gewöhnlich aus.

2. Eine Probe wurde wie bei 1. ausgeführt, nur wurde statt der Säure ein Tropfen verdünntes Ammoniak (1:3) zugesetzt. Die Gelatine wurde peptonisiert, ein Beweis, daß ein tryptisches Enzym zugegen ist.

3. Wurden 0,5 cm³ der Enzymlösung zur Milch zugesetzt, so gerann dieselbe in fünf Minuten, obwohl sich das Gerinnsel nachher wieder durch andere Enzyme auflöste. Dadurch wurde das Labferment nachgewiesen.

4. Von einer Stärkelösung, die mit 0,5 cm³ der Enzymlösung versetzt, eine halbe Stunde bei 35° gehalten und dann filtriert wurde, reduzierte das Filtrat die FEHLINGSche Lösung; ein Beweis, daß Diastase zugegen ist.

5. Ein wenig Ricinusöl wurde mit 0,5 cm³ der Enzymlösung und mit einer Lösung von arabischem Gummi versetzt und durch Schütteln emulgiert, die Emulsion dann mit Lackmus blau gefärbt und über Nacht stehen gelassen; die blaue Farbe ist ins Rot übergegangen, wodurch ein fettspaltendes Enzym nachgewiesen wurde.

Das Pulver hat auch gekochtes Eiereiweiß in der Kälte in 48 Stunden verdaut. Es ist interessant, daß die im Jahre 1897 präparierten Enzyme durch 15 Jahre augenscheinlich unversehrt geblieben sind und ihre volle Wirkung erhalten haben.

Aus den erhaltenen Resultaten ist ersichtlich, daß der Pankreasextrakt sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung unwirksam ist, daß er aber durch Zusatz einer geringen Menge eines Extraktes des Zwölffingerdarmes in alkalischer, nicht aber in saurer Lösung wirksam wird. Dieses Resultat stimmt mit denen von BAYLISS und STARLING („Journal of Physiology“ 1903, 30. Heft, S. 61) überein, die gefunden haben, daß der Pankreassaft bei seiner Ausscheidung kein Trypsin enthält, aber durch Zusatz eines anderen Fermentes, der Enterokinase, wirksam wird. Die Enterokinase ist ein Ausscheidungsprodukt des Dünndarmes, aber bloß dessen oberen Endes, nicht der übrigen Teile desselben. Weiter daß der Inhalt des großen Darmes in saurer Lösung eine Wirkung ausübt, während der Inhalt des ganzen Dünndarmes in alkalischer Lösung wirksam, in saurer dagegen unwirksam ist. Dies klärt sich dadurch auf, daß von Bakterien, die sich im großen Darm entwickeln, peptische Enzyme ausgeschieden werden. Diese peptischen Enzyme aus dem großen Darm unterscheiden sich vom Pepsin des Magens dadurch, daß ihre Wirkung durch Zusatz einer 0,2 proz. Lösung von

Salzsäure verhindert wird, während diese Konzentration für die Wirkung des Pepsins aus dem Magen gerade das Optimum darstellt.

BAYLISS und STARLING haben weiter gefunden, daß das Trypsin aus dem Pankreas äußerst unbeständig ist und in alkalischem Medium bei Körperwärme sehr leicht zerstört wird. Im großen Darm wurden aber sehr kräftige tryptische Enzyme vorgefunden, und wir können den gleichen Schluß wie für peptische Enzyme folgern, daß nämlich auch die tryptischen Enzyme durch Bakterien erzeugt werden.

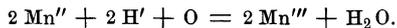
Sollte aber der Ursprung dieser Kotenzyme ein anderer sein als ein bakterieller, so müßte man annehmen, daß sie von den Wänden des großen Darmes ausgeschieden werden; nachdem aber mehrere verschiedene Enzyme vorhanden sind, ist ersichtlich, daß diese Erklärung über ihren Ursprung nicht stichhaltig ist. Ein weiterer Beweis zugunsten des bakteriellen Ursprunges der Beizenzyme im Hundekot ist darin gelegen, daß der Kot, wie er in den Gerbereien verwendet wird, wirksamer ist, als der Inhalt des großen Darmes. Das kann nur davon herrühren, daß sich die Enzyme durch die im Hundekot stattfindende Gärung vermehrt haben.

W. M. BAYLISS stimmt der Aufklärung bei, daß das im großen Darm vorhandene peptische Enzym bakteriellen Ursprunges ist, betont aber, daß der Inhalt des kleinen Darmes nie stark alkalisch ist, während das Magenpepsin durch Alkali zersetzt wird. Peptische Fermente wurden dagegen unterhalb des Zwölffingerdarmes in dem untersuchten Hundedarm nicht vorgefunden, ein Beweis, daß in diesem Falle das Pepsin des Magens völlig zersetzt war. BAYLISS bemerkt hinsichtlich des Trypsins, daß es, obwohl in reiner oder ziemlich reiner Lösung unbeständig, in Gegenwart von Verdauungsprodukten beständiger ist, und daß unsere Schlußfolgerungen in Hinsicht auf den Ursprung dieses Fermentes vorsichtig aufgenommen werden müssen, weil die Enterokinase in den Fäkalien vorgefunden wird. Es liegt aber bisher kein Beweis vor, daß einige Enzyme aus dem großen Darm selbst ausgeschieden wären.

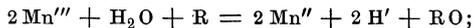
Erst wenn Methoden zur Trennung verschiedener Enzyme und zur Unterscheidung zwischen der pankreatischen und der bakteriellen Trypsinase entdeckt werden, wird es möglich sein, der Frage über den Ursprung der im Kote enthaltenen Enzyme näher zu treten. Es gibt zwar zur Herstellung und Isolation von Enzymen außer der S. 130 angegebenen Methode noch einige andere, aber man muß gestehen, daß keine einzige zur Herstellung von Enzymen in reinem Zustande zuverlässig arbeitet.

Bei Betrachtung des Vorganges, wie die Enzyme einwirken, muß an erster Stelle angeführt werden, daß sie Kolloide sind und als solche Absorptionsverbindungen mit den Substraten oder Stoffen eingehen, auf

welche sie einwirken. Es ist schwer zu verstehen, auf welche Weise ein Enzym seine Wirkung auf das Substrat auszuüben vermag, ohne daß es damit irgend eine Art von Verbindung eingeht, obwohl dies auch nur zeitweilig geschehen könnte. Es wurde gefunden, daß die Wirkung einiger Enzyme durch außergewöhnlich geringe Mengen gewisser Metalle verursacht wird; so ist dies z. B. bei dem oxydierenden Enzym Laccase das Mangan. Selbst in den reinsten dargestellten Mustern dieses Enzyms wurden 0,16 Proz. Mangan gefunden, und einige Forscher waren der Meinung, daß die ganze Wirkung des Enzyms dem physikalischen Zustande des darin enthaltenen Mangans zuzuschreiben wäre. Nach dieser Annahme ist der wirksame Teil des Enzyms (DUCLAUX, *B. 126*) das Manganion. Dieses Ion kann in der Lösung in zweierlei Zuständen vorkommen, die hinsichtlich ihrer elektrischen Ladung verschieden sind: das eine von ihnen, Mn^{II} , besitzt zwei positive Elektronen, das andere, Mn^{III} , drei Elektronen. In der ersten Phase wird Mn^{II} in Mn^{III} durch Absorption eines Wasserstoffions (H') transformiert, wobei sich davon zwei Wasserstoffione in statu nascendi abspalten und mit dem in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff zu Wasser verbinden:



In der zweiten Phase wird das Mn^{III} mit drei Elektronen in das Mn^{II} mit zwei Elektronen durch Zersetzung eines Moleküls Wasser transformiert, wobei sich dessen freigemachter Sauerstoff mit dem oxydationsfähigen Stoff R zu dem Oxyd RO verbindet:



dieser Zyklus beginnt dann von neuem und hält unendlich lange an.

In dem soeben angeführten Beispiel ist die Wirkung des Enzyms eine oxydierende. Bei den Kotbeizen ist diese Wirkung eine hydrolytische, d. h. es tritt zu der Hautsubstanz 1 Mol. Wasser hinzu. Die Hautfaser oder ein Teil davon wird zunächst in Proteosen, zuletzt in Pepton oder einfachere Stoffe umgewandelt. Als wirksames Metall scheint dabei das Calcium zu sein. Man muß indessen in Betracht ziehen, daß die Erscheinungen der Enzymhydrolyse durch Wasserstoff- oder Hydroxylione hervorgebracht werden, indem die Enzyme eine Verbindung mit der ursprünglichen Substanz eingehen, die gegenüber der Einwirkung dieser Ione viel empfindlicher ist als die Substanz selbst.

Wir wissen bis jetzt noch nicht, in welcher Weise sich die Einwirkung des Calciums abspielt, aber daß es wirklich dabei tätig ist, beweisen die Untersuchungen von POZERSKI¹⁾. Dieser Forscher hat nachgewiesen, daß der pankreatische Saft, der nach der Injektion gewisser

¹⁾ KOCHS „Jahresbericht über Gärungsorganismen“ 1908, S. 635.

Sera (antipankreatische Wirkung) ausgeschieden wird und infolgedessen keine pankreatische Wirkung ausübt, kein Calcium enthält, daß aber der unter Einwirkung von Pilocarpin ausgeschiedene Pankreassaft mehr oder weniger calciumhaltig ist und daß seine Wirkung fast gleichmäßig mit dem darin enthaltenen Calciumgehalt ansteigt. Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für den Darmsaft.

VICTOR HENRI hat bewiesen, daß das Vermögen der Metalle, diese katalytischen Wirkungen in kolloidalem Zustande hervorzubringen, sich mit dem angewandten Metall ändert und mit der Größe seiner Partikelchen im umgekehrten Verhältnis steht. Zu diesem Zweck können sowohl die Aschen von den reinsten Enzymen als auch die Herstellungsverfahren der Metalle in kolloidalem Zustand studiert werden, und es ist klar, daß es der Zustand der wirksamen Stoffe ist, der ihnen die beobachteten Eigenschaften beibringt, und nicht ihre chemische Zusammensetzung im üblichen Sinne des Wortes.

Die im Hundekot enthaltenen Enzyme, die bei dem Beizprozeß wirksam sind, gehören verschiedenen Gruppen, namentlich der proteolytischen und der fettspaltenden Gruppe an, aber es sind in der Kotbeize auch andere Enzyme, welche Kohlenhydrate zersetzen, sowie auch den Harnstoff zersetzende Enzyme enthalten, die einen indirekten Einfluß auf den Beizprozeß ausüben, indem sie verschiedene Verbindungen, wie z. B. die Zellulose und den Harnstoff, zersetzen.

Der Autor hat auch die Wirkung gewisser Enzyme von tierischen Körpern auf die Häute untersucht. Es wurden hierzu das Pepsin und Pankreatin, als die im Hundekot wahrscheinlich vorkommenden Enzyme, ausgewählt. Pepsin wirkt nur in saurer Lösung. Es wurden zwei Stücke von demselben Felle ausgeschnitten; eins wurde mit einer 1proz., mit 0,2 Proz. Salzsäure angesäuerten Pepsinlösung, das zweite mit einer Hundekotbeize, bei 40° behandelt. Nach einer Stunde war das Fell in der Pepsinlösung merklich verfallen, aber das zweite, in der gewöhnlichen Beize behandelte, war zum großen Teil aufgelöst. Eine 1proz. Pankreatinlösung (MERCK) wirkte schneller als das Pepsin, ein Zusatz von 1,5 Proz. Chloroform verhinderte die Entwicklung der Bakterien. Das Fell war verfallen, wies aber den üblichen Griff eines gebeizten Felles nicht auf. Wie wir später noch erfahren, wurde dies durch Mangel einer chemischen Wirkung auf die Kalksalze im Felle verursacht, indem keine Ammoniaksalze zugegen waren und so ihre Wirkung nicht auszuüben vermochten. Diese Wirkung findet bei dem kotgebeizten Felle; nicht aber bei einem bloß mit Pankreatin behandelten Felle statt.

Auch W. J. SALOMON (B. 18) hat die Wirkung der Beize dem Pepsin und Pankreatin zugeschrieben, hat aber deren Gegenwart in der Kotbeize nicht nachgewiesen.

Im VI. Abschnitt werden die Versuche des Autors mit Pepsin, Pankreatin, den verschiedenen aus Hundekot bereiteten Enzymen und auch mit den durch Einwirkung von Kotbakterien erhaltenen Enzymen ausführlich besprochen, worauf der Leser verwiesen sei. Diese Versuche beweisen, daß die Wirkung des Hundekotes recht verwickelt ist, und in der kombinierten Wirkung der Enzyme und der chemischen Verbindungen auf die Haut besteht. Diese Verbindungen, die namentlich aus Amininen und Salzen der Aminosäuren bestehen, unterstützen die Enzyme¹⁾, und wirken zu gleicher Zeit auf den in den Fellen vom Äschern zurückgebliebenen Kalk. Ob ein Fell, das dem Kalkäschern nicht unterworfen wurde, mit Enzymen allein gebeizt werden könnte, also ohne Zusatz von Amininen, wurde bisher, soweit dem Autor bekannt, nicht untersucht, aber es sollte jedenfalls geschehen. Dr. OTTO RÖHM hat sich kürzlich zur Haarlockerung einen neuen Äscher patentieren lassen²⁾, wobei die Felle zugleich mit tryptischen Enzymen gebeizt werden.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß es die Enzyme sind, welche die Hautsubstanz oder eigentlich gewisse Teile der Zwischenzellsubstanz und die Verbindung der Hautsubstanz mit Kalk auflösen. Die Wirkung ist eine auflösende und kann, wie wir früher gesehen, mit derjenigen des Verdauungsfermentes des Pankreas verglichen werden. Diese Tatsache wurde auch bei der Kunstbeize „Oropon“ ausgenutzt, wobei ein Auszug des Pankreas mit Ammoniumchlorid und einigen unwirksamen Stoffen verwendet wird.

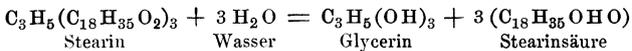
Nach einer privaten Mitteilung an den Verfasser hat Dr. OTTO RÖHM eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, um die Einwirkung des Pankreatins auf die Felle festzustellen. Bei mehreren Versuchen wurden Felle der Einwirkung einer zweiprozentigen, mit Chloroform sterilisierten Pankreatinlösung durch sechs Monate in der Kälte ausgesetzt, ohne irgendwie angegriffen zu sein. Bei einem anderen Versuche wurde ein Fell mit einer alkalischen Pankreatinlösung durch 36 Stunden bei 37° ohne jede Beschädigung behandelt. Das Kollagen wird von Trypsin überhaupt nicht angegriffen; aber die hyaline Schicht besteht aus Kollagen nicht und die Umstände, unter welchen dieselbe durch Bakterien oder Verdauungsfermente beschädigt werden kann, sind bis jetzt noch nicht ganz klargestellt.

Die Einwirkung des Kotbeizens auf die in den Häuten enthaltenen Fettstoffe ist gut bekannt. Das Fett wird teilweise emulgiert und frei gemacht, so daß es beim Streichen entfernt werden kann. Diese Wirkung

¹⁾ MERCK'S Pankreatin und BENGERS Liquor pancreaticus wirken bei Gegenwart einer kleinen Menge Chlorammonium energischer ein.

²⁾ Siehe seine Abhandlung „Ein neuer Äscher“ im „Collegium“ 1913, S. 374.

ist von großer Wichtigkeit und wurde bei den künstlichen Beizen bisher übersehen. Die Emulsierung der Fette wird vermittelt eines Enzyms hervorgebracht, das entweder mit der Lipase identisch ist oder ihr sehr nahe steht. Dieses Enzym, Steapsin oder Pyolin genannt, wurde im Pankreassaft und in den Samen einiger Pflanzen vorgefunden. Es verursacht die Emulsierung der Fette, indem es einen Teil davon verseift, d. h. ein Teil der Fette wird in Glycerin und Fettsäure¹⁾ nach folgender Gleichung gespalten:



Lipase²⁾ war ein von den ersten Enzymen, bei welchen die Rückkehrbarkeit der Reaktion beobachtet wurde, d. h. sie ist nicht nur fähig, die Fette zu hydrolysieren, sondern sie verursacht auch die Bildung von Fettstoffen durch Verbindung der Fettsäuren mit Glycerin³⁾. Dies erklärt, warum die Reaktion eines solchen Enzyms nie vollständig ist. Das Gleichgewicht wird genau wie bei der gewöhnlichen rückkehrbaren chemischen Reaktion erreicht, so z. B. bei Ausfällung des Magnesiumhydroxyds mit Ammoniak.

Das Lecithin und vielleicht auch noch einige andere Fettverbindungen sind als wichtige Hilfsmittel bei den fermentartigen, durch die Toxine hervorgebrachten Wirkungen tätig⁴⁾; das Cholesterol wirkt ähnlich ein, und nachdem es einen Bestandteil des Hundekotes bildet, kann es auch am Beizen einen gewissen Anteil nehmen. Hier ist also ein neues Problem zur weiteren Untersuchung.

LOEVENHART hat nachgewiesen, daß Gallensalze, wie das Natriumcholat und das Natriumglykocholat, die Wirkung der Lipase bedeutend erhöhen, und MAGNUS fand, daß auch künstlich hergestellte Gallensalze die gleiche Wirkung ausüben; solche Stoffe sind unter dem Namen Coenzyme bekannt. WOOD hat gesehen, daß die Galle selbst die Beizwirkung nicht begünstigt, aber die Gallensalze sind wahrscheinlich zur vollen Wirkung der Kotbeize nicht zu entbehren, indem sie die Tätigkeit der fettspaltenden Enzyme unterstützen.

Ein anderes Enzym, das für die Kotbeize von Bedeutung sein kann, ist das Erepsin, das Enzym des Darmsaftes, das zur Ergänzung des

¹⁾ Beim Digerieren des Fettes im Hundedarm wird das gebildete Glycerol gänzlich absorbiert, bevor das Ileum erreicht wird, so daß es im Hundekot nicht vorkommen kann. (LEWITES in „Chem. Soc. Abstr.“ 4, 891, 1907.)

²⁾ Siehe ALLEN, „Comm. Organ. Analysis“ 4, 357.

³⁾ Von *Bacillus pyocyaneus* wird ein peptolytisches Enzym ausgeschieden, bei welchem ebenfalls die Rückkehrbarkeit der Enzymwirkung vorkommt, indem es die Eiweißstoffe sowohl zu bilden, als auch zu zersetzen vermag. Siehe ZAK in „Chem. Soc. Abstr.“ 1907, S. 996.

⁴⁾ „Chem. Soc. Ann. Reports“ 4, 252, 1907.

Verdauungsprozesses unentbehrlich ist. Die Enzyme des pankreatischen Saftes wirken auf die durch Magenpepsine erzeugten Peptone ein, indem sie dieselben stets weiter in einfachere Verbindungen zersetzen, während das Erepsin weiter auf diese Produkte einwirkt. Es zersetzt die Albumosen und Peptone in Aminosäuren, indem es sozusagen die letzten Spuren der Nahrung aus dem Futter bei dem Durchgang durch den Darm begleitet; es wirkt am besten in alkalischen Lösungen.

Das Erepsin ist im Tierreiche sehr weit verbreitet und kommt außer im Darm auch in anderen Organen und Geweben vor. Die Menge dieses Fermentes in frischen Fäkalien ist recht bedeutend, indem ein Hund täglich 400 bis 500 cm³ Darmsaft ausscheidet. Es bleibt noch zu untersuchen, ob das Erepsin seine Eigenschaften auch nach der Entleerung beibehält und auf wie lange.

Ein bedeutender Umstand, welcher auf die Wirkung der Enzyme großen Einfluß ausübt, ist die Reaktion des Nährbodens, ob es sauer oder alkalisch ist, oder genauer gesagt, seine Konzentration der Wasserstoffionen. Eine wenn auch recht geringe Zunahme oder Abnahme der Azidität oder Alkalinität der Brühe vermindert den Wirkungsgrad der Enzyme in bedeutendem Maße und in manchen Fällen hebt sie die Wirkung völlig auf; mit anderen Worten, jedes Enzym benötigt eine bestimmte Wasserstoffionen-Konzentration, bei welcher seine Wirkung das Maximum erreicht. In dem bereits erwähnten Werke von SOERENSEN finden wir einen ausführlichen Bericht über diese Enzymenwirkung und auch über die bei deren Untersuchung angewandten Methoden. Diese Schrift sollte jedenfalls sorgfältig studiert werden, wenn man sich mit der Untersuchung dieser Eigenschaften der Enzyme näher befassen will.

S. PALITZSCH und L. E. WALBURN¹⁾ haben gefunden, daß das Optimum der Wasserstoffionen-Konzentration für die tryptische Verflüssigung der Gelatine bei 37° C $10^{-9,7}$, bei 45° C $10^{-9,1}$ beträgt. Die gleichen Bedingungen über das Optimum der Enzymenwirkung gelten auch für die Temperatur, deren Effekt uns besser bekannt ist. Die meisten tryptischen Enzyme wirken am besten bei der Körpertemperatur, d. h. bei 37 bis 40°, darum soll auch das Kotbeizen bei dieser Temperatur erfolgen. Aber wir kennen auch ein Enzym, nämlich die Pyrocyanase, die selbst eine Temperatur von 90° verträgt.

Was den Hühner- und Taubenmist betrifft, so hat sie der Autor trotz seines Wunsches in dieser Hinsicht nicht studieren können, so daß hierüber keine Auskunft gegeben werden kann. Aber bei diesen Beizen, die bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen angewandt werden, dürfte die Tätigkeit der Enzyme höchst wahrscheinlich in

1) „Compt. rend. Carlsberg“ 9, 200 u. f., 1912.

den Hintergrund treten, so daß ihre Wirkung hauptsächlich eine chemische ist.

Die Enzyme werden in ihrer Wirkung in erster Reihe von ihren eigenen Produkten aufgehalten, ähnlich wie dies bei den Bakterien der Fall ist, in zweiter Reihe wird sie durch die sogenannten Antikörper verlangsamt oder völlig aufgehoben. Von diesen sind die Antitoxine, welche von Toxinen erzeugt werden und deren Wirkung auf den tierischen Organismus neutralisieren, schon längst bekannt und gründlichst studiert worden¹⁾. Das normale Serum hemmt die Wirkung des Trypsins und einiger anderer Enzyme. Eine andere wichtige Gruppe der Antikörper sind die sogenannten Präcipitine. Wird das tierische Serum in ein anderes Tier einer abweichenden Art wiederholt injiziert, so erscheint in dem Serum des infizierten Tieres ein Präcipitin, das, zum Serum des ersten Tieres zugesetzt, in diesem einen Niederschlag verursacht. Die spezielle Wichtigkeit dieser Tatsache liegt darin, daß sie zu einem Unterscheidungsverfahren des menschlichen und tierischen Blutes benutzt werden kann, was in der gerichtlichen Chemie häufig von großer Wichtigkeit ist²⁾.

Von dieser Tatsache kann man auch bei Prüfung des Hundekotes auf Verfälschung mit anderen Stoffen Gebrauch machen³⁾. Ein völlig klarer Auszug von Hundekot wird von Bakterien filtriert und einem Kaninchen injiziert. Im Serum des Kaninchens hat man ein Präcipitin gefunden, welches, dem Serum des Hundekotextraktes zugesetzt, darin eine Ausfällung hervorbringt. Wird aber das Kaninchenserum dem Kotextrakt eines anderen Tieres zugesetzt, so erfolgt kein Niederschlag. Setzt man dieses Serum einem Extrakt von verfälschtem Hundekot zu, so erfolgt ein geringerer Niederschlag, als bei dem Extrakt aus reinem Hundekot.

Auch die Colibakterien erzeugen in der Kotbeize einen Antikörper, das sogenannte Agglutinin (HARDEN, *B.* 101). Wird eine Kultur von *Bacterium coli* unter dem Mikroskop beobachtet, so sieht man die Bakterien sich in der Flüssigkeit hin und her bewegen, wobei sie gleich verteilt sind. Fügt man aber bloß eine Spur vom Serum eines Tieres bei, dem vorher Colibakterien injiziert wurden, so verlangsamen sie ihre Bewegung und sammeln sich zu Haufen an. Man sagt, sie wären „agglutiniert“. Diese Eigenschaft wird bei der Bakteriendiagnose angewandt, wenn man Fälle von Cholera oder anderen Krankheiten vermutet.

1) HAMMARSTEN, *B.* 130, S. 70.

2) GULLAND, „Encyclopaedia Britannica“ 4, 83.

3) APPELIUS, „Technische Briefe“ 20, vom 23. April 1909.

Man hat in dieser Richtung die wundervollsten Entdeckungen gemacht, die in der Geschichte der Wissenschaft den erstaunlichsten Abschnitt ausmachen. Serundiagnose und Serumtherapie wurden in der letzten Zeit in die Medizin als unschätzbare Hilfsmittel zur Bekämpfung von Krankheiten und Tod eingeführt.

Unsere jetzigen Kenntnisse über die Enzyme der Kotbeize kann man folgenderweise zusammenfassen:

Im Aufguß des Hundekotes werden wirksame Enzyme durch Bakterienwachstum hervorgebracht, während darin die verdauenden Enzyme schon von Anfang an enthalten sind. Dabei entwickeln sich die bakteriellen Enzyme schneller in verdünnten Hundekotbrühen, wie sie zum Beizen der Felle verwendet werden, als in dem Hundekot selbst. Die Enzyme sind verschiedener Art, so peptische, tryptische, lipolytische und andere, aber die tryptischen und lipolytischen sind für uns die wichtigsten, weil die Beizwirkung in alkalischer Lösung stattfindet. Die Wirkung der tryptischen Enzyme wächst in Gegenwart von Ammoniaksalzen in der Hundekotbeize stark an.

Die tryptischen Enzyme üben eine auflösende Wirkung auf die Hautfasern aus, dagegen greifen sie in der zum Beizen üblichen Konzentration die hyaline Schicht nur wenig oder gar nicht an. Die lipolytischen Enzyme wirken auf Fette und Seifen in der Weise ein, daß sie die Fettstoffe teilweise emulgieren, so daß man sie durch Ausstreichen oder Auspressen leicht entfernen kann. In Ergänzung der Bakterienwirkung entfernen die Ammoniakverbindungen den Kalk teilweise aus den Fellen, teilweise führen sie ihn in einen neutralen Zustand über.

Der tatsächliche Beizeffekt besteht also in einer Vereinigung der chemischen und der Enzymenwirkung, so daß hierzu weder die Enzymenwirkung allein, noch die chemische Wirkung allein ausreicht.

Es bleibt noch viel zu tun übrig, um die Enzymenwirkung in der Kotbeize völlig kennen zu lernen, aber schon aus der kurzen, oben angeführten Erklärung ist ersichtlich, daß ihr Anteil an der Beizwirkung unentbehrlich ist.

VI. Abschnitt.

Originalarbeiten über die Kotbeize.

In der Kotbeize spielen die Bakterien eine wichtigere Rolle, als in der Fäulnis¹⁾, und können in die dem Gerber günstige Kategorie eingereiht werden, obwohl eben auf Grund der Natur des verwendeten Materials dieses ein Nest für verschiedene faulige Gärungen abgibt und infolgedessen gefährlich werden kann. Das üblich verwendete Material ist Taubenmist und Hundekot; die Bestandteile des ersteren sind in ihrer Wirkung scharf und stechend, während der Hundekot auf die Felle mehr aufweichend einwirkt. Es wird aber in beiderlei Beizen die gelatinöse und eiweißhaltige Hautsubstanz (das Koriin) ziemlich schnell aufgelöst. Die Hautfasern selbst werden dagegen nicht angegriffen, ausgenommen, daß die Nährstoffe der Beizbrühe von den Bakterien völlig erschöpft wären.

EITNER (im „Gerber“ 1889, S. 158) führt an, daß eine sterile Beize keine Wirkung auf die Felle ausübt, und scheint die Wirkung der Beize nur der Tätigkeit von Mikroorganismen zuzuschreiben. Er hat wohl seine Schlußfolgerungen auf Experimenten mit einer alten, mit Kreolin sterilisierten Beize begründet, bei welcher er keine Wirkung auf die Felle gefunden hatte. Wenn man aber eine frische Beize anstellt, sie eine halbe Stunde kocht und dann auf 32 bis 35° abkühlt, so findet man, daß sie eine beträchtliche Wirkung auf die Felle ausübt, die aber nicht so schnell ist wie diejenige einer ungekochten Beize. Durch das Kochen werden sämtliche Organismen abgetötet und neue finden bis zur Beendigung des Experimentes keine genügende Zeit, um sich aus den Sporen zu entwickeln.

Man hat neulich gefunden, daß die Wirkung der in der Kotbeize vorhandenen unorganisierten Verdauungsfermente recht groß ist, dadurch

¹⁾ Dieser Abschnitt ist teilweise ein Auszug aus dem Vortrage des Verfassers, den er am 14. Februar 1894 vor der Nottinghamer Sektion der Society of Chemical Industry gehalten hatte.

wird das Kotbeizen zu einem außerordentlich komplizierten Prozeß¹⁾. Die Wirkung erfolgt in dreierlei Weise und zwar:

1. Die rein chemische Einwirkung der in der Beize vorhandenen Salze auf den Kalk in den Fellen,
2. die von den organisierten Fermenten verursachte Wirkung, und
3. die von den unorganisierten Fermenten oder Enzymen verursachte Wirkung.

Es ist schwer, die Größe des Einflusses von jeder dieser Wirkungen auf die Felle genau zu begrenzen. Durch die chemische Tätigkeit der Ammoniakverbindungen wird der in den Fellen verbliebene Kalk aufgelöst, aber die einfache Entfernung des Kalks genügt zum Beizen nicht, wie bei einer vollständigen Entkalkung mit verdünnter Salzsäure oder irgend einem ähnlichen Mittel und nachherigem Auswaschen der freien Säure mit destilliertem Wasser ersichtlich ist. Wird ein solches Fell ausgegerbt, so ist es hart und brüchig.

Die organisierten Fermente oder Bakterien, von denen mehrere Arten in der Kotbeize vorkommen, wirken beträchtlich auf die Felle ein, indem sie lösliche Fermente ausscheiden, welche die Hautfasern aufzulösen vermögen. WOOD hat in Plattenkulturen mehrere Bakterien isoliert, welche die Gelatine verflüssigen.

Beläßt man die Felle in der Beizbrühe, so sammeln sich Zoogloen jener Bakterien in den Fellen und greifen das feine Korn des Narbens an, so daß der letztere mit Strichen und Flecken bedeckt und fleckig wird; infolgedessen ist diese Operation recht gefährlich und erfordert große Aufmerksamkeit. Unter gewissen atmosphärischen Umständen und bei einer Temperatur von 35 bis 40° zergehen die Felle in der Kotbeize völlig, wenn sie darin nur eine kurze Zeit zu lang belassen werden. Je mehr Hautsubstanz in der Brühe aufgelöst ist, desto schneller und stärker wird die Bakterienwirkung sein.

Soweit uns bis jetzt bekannt, sind die unorganisierten Fermente der Kotbeize, ausgenommen die von den Bakterien ausgeschiedenen, meistens Verdauungsfermente²⁾, wie Pepsin, Pankreatin und Trypsin,

¹⁾ Die Kotbeize behandeln unter anderen: PROCTER „Textbook of Tanning“ 1885, S. 184 und „The Principles of Leather Manufacture“ 1903, S. 170 u. f. „Der Gerber“ 10, 197, 1884 und 15, 267, 1889. „J. Anal. and Appl. Chem.“ 7, 87 u. 95, 1893. PALMER und SANFORD in „J. S. Ch. I.“ 12, S. 530. Dann „J. S. Ch. I.“ 9, S. 27 und 12, S. 74. W. J. SALOMON in „Tech. Quarter“ 1892, S. 81 u. f. JETTMAR in „Praxis und Theorie“ (Berlin, Springer, 1901), S. 144 und „Handbuch der Chromgerbung“ (Leipzig, Schulze & Co., 1913), S. 326.

²⁾ HARRIS und GOW im „Journal of Physiol.“ 13, 469. G. TAMMIAN in „Zeitschr. f. phys. Chem.“ 15, 271. O. LOEW im „Journal f. prakt. Chem.“ 37, 101. „J. S. Ch. I.“ 1888, S. 224.

von denen gewisse Mengen den tierischen Körper in unverändertem Zustande verlassen. Von ihnen ist bloß das Pepsin in einer sauren Lösung wirksam; obwohl nun eine frische Beizbrühe schwach sauer gegen das Lackmus reagiert, so wird sie schnell durch den in Fellen vorhandenen Kalk neutralisiert, so daß die Wirkung dieses Fermentes in ihrem Umfange begrenzt ist. Pankreatin wirkt in neutraler Lösung und übt daher auf die Felle eine bedeutende Wirkung aus.

Bei Versuchen mit gereinigten Fermenten hat WOOD gefunden, daß sie im Vergleich mit der Beizbrühe selbst nur langsam einwirken. Es wurden zwei Teile eines und desselben Felles genommen, eins davon wurde mit einer 1proz., mit 0,2 Proz. Salzsäure angesäuerten Pepsinlösung, das andere mit Hundekotbeize behandelt, und zwar beide bei 40°. Nach einer Stunde war das Fell in der Pepsinlösung bedeutend verfallen, aber dasjenige in der Kotbeize war stark verbeizt und zum größeren Teil aufgelöst.

Eine 1proz. Lösung von Pankreatin (МЕРСК) wirkte schneller als das Pepsin. Das Fell verfiel in einer neutralen Lösung bei 40° recht schnell und die Wirkung hielt auch in der Kälte an. Bei diesem Versuche fand man in der Brühe nach 15 Stunden winzige Bakterien herumschwärmen. Um gegen die Einwirkung von Bakterien geschützt zu sein, wurde — auf Anregung des Prof. PROCTER — ein Versuch mit der pankreatischen Lösung unter Zusatz von 1,5 Proz. Chloroform ausgeführt; dadurch wurde die Entwicklung der Bakterien verhindert, so daß sie in die Wirkung des Pankreatins nicht eingreifen konnten. Das Fell verfiel wie vorher, aber es hatte keinesfalls den besonderen Griff wie ein kotgebeiztes Fell, auch wies es nicht dessen charakteristische Eigenschaften auf, weil keine Ammoniakverbindung zugegen war (siehe S. 124).

Weitere Untersuchungen des Autors¹⁾ haben ergeben, daß seine früheren Ansichten, obwohl sie ein wenig abgeändert werden müssen, in der Hauptsache richtig sind. In den Jahren 1895 und 1896 hat WOOD eine Reihe von Experimenten zu dem Zwecke ausgeführt, um festzustellen, inwieweit die reduzierende Wirkung von chemischen Bestandteilen, von Bakterien, verdauenden Fermenten und von Enzymen herbeigeführt wird. Die verwendete Beizbrühe wurde aus frischem Hundekot direkt aus Hundezwängern angestellt; sie enthielt durchschnittlich: 85 Proz. Wasser, 10 Proz. organische Stoffe und 5 Proz. Mineralstoffe, davon waren etwa 3 Proz. organische und 1 Proz. Mineralstoffe im Wasser löslich.

¹⁾ Aus einem Vortrage in der Nottinghamer Sektion der Society of Chemical Industry am 26. Oktober 1898.

Einige Kotanalysen (Angaben in Prozenten).

Hühnermist	Hundekot	Guano
Wasser	Calcium Ca	Harnstoff
Organische Stoffe ¹⁾	Magnesium Mg	Kaliumsulfat
Phosphate	Kalium K	Natriumchlorid
Calciumcarbonat und Sulfat	Natrium Na	Ammoniumphosphat
Alkalien	Silicium Si	Ammoniakoxyd (NH ₄) ₂ O
Kieselsäure und Sand	Phosphortetroxyd PO ₄	Kieselsäure
	Kohlendioxyd CO ₂	Tricalciumphosphat
	Chlor Cl	Magnesiumammoniumphosphat
	Eisen und Rest	Harnsaures Ammoniak
	Organische Stoffe	Organ. Stoffe (mit 17 Proz. Stickstoff)
	Wasser	Wasser
	100,00	100,00
		100,00

¹⁾ Darin Stickstoff als Ammoniak 0,74.

W. J. MACADAM im „J. S. Ch. I.“ 1886, S. 80.

VIOLLETS „Dictionnaire d'Analyses Chim.“

Einige Analysen findet der Leser auch in JETTMAERS „Praxis und Theorie“, S. 146 u. f.

Der in den Gerbereien gewöhnlich verwendete Hundekot rührt von Hunden her, die mehr pflanzliches Futter erhalten; ein Kot, der viel Kalk enthält, dürfte zweifellos von Hunden herrühren, die viel Knochen gefressen haben. Ein Hundekot aus Hundezwingern enthielt:

Mineralstoffe	4,679 Proz.
Organische Stoffe	9,731 „
Wasser	85,590 „
	100,000 Proz.

Nach GAMGEE („Phys. Chem.“ 2) gibt ein Hund bei Fleischdiät in 24 Stunden etwa 27 bis 40 g Fäkalien, darin 12,9 g feste Stoffe, bei Brotdiät bedeutend mehr.

Eine Elementaranalyse ergab nachfolgende Resultate:

	Hundekot bei Brotdiät Proz.	Hundekot bei Fleischdiät Proz.
Kohlenstoff	47,39	43,44
Wasserstoff	6,59	6,47
Stickstoff	2,92	6,50
Sauerstoff	36,08	13,58
Mineralstoffe	7,02	30,01

Diese Zahlen an sich zeigen genügend, welche verschiedene Kotbeizen in den Gerbereien verwendet werden.

Die Mineralstoffe zeigen die nachfolgende Zusammensetzung:

In Wasser löslich 4,02 . . .	{	Natriumchlorid und Sulfat . . .	1,37
		Natriumphosphat	2,65
In Wasser unlöslich 94,92 .	{	Erdphosphate	80,37
		Eisenphosphat	2,09
		Calciumsulfat	4,52
		Kieselsäure	7,94

Die ammoniakalischen Verbindungen verbinden sich mit dem Kalk, der in den Fellen zurückgeblieben ist, aber die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nicht bekannt.

Der Kot wurde auf Ammoniak nach der SCHLÖSING'schen Methode untersucht, indem 50 cm³ davon mit 50 cm³ Kalkmilch versetzt unter einer luftdicht schließenden Glasglocke zusammen mit einem offenen Glasgefäß mit abgemessener Menge Normalsäure 36 Stunden belassen wurden. Es entwich kein Ammoniak¹⁾.

Ein Gemisch von Hundekot und Kalkhydrat wurde mit Wasser ausgelaugt und filtriert, das Filtrat war völlig klar und goldgelb gefärbt; es enthielt freie Amine und Calciumsalze von flüchtigen und nicht-flüchtigen Säuren. Das Filtrat wurde so lange destilliert, bis das Destillat

¹⁾ Dies ist nicht immer der Fall; als andere Muster Kotbeizen in gleicher Weise behandelt wurden, entwich das Ammoniak, obwohl nur in geringen Mengen. Einen ähnlichen Fall haben RIDEAL und ORCHARD bei Verflüssigung und Zersetzung durch *Bacterium fluorescens liquefaciens* („The Analyst“, Oktober 1897) beobachtet, wobei die gebildete Ammoniakmenge unbedeutend war, indem sie nach 16tägiger Inkubation bloß 0,168 g Stickstoff pro 100 cm³ betrug, was 0,204 g Ammoniak gleichkommt.

nicht mehr alkalisch reagierte, und das letztere auf 500 cm³ verdünnt. 50 cm³ davon verbrauchten zur Neutralisation 5,7 cm³ N/10-Schwefelsäure, was 0,1938 g Ammoniak pro Liter der ursprünglichen Brühe entspricht; es waren die durch Calciumhydrat in kalter Lösung freigemachten Amine.

Weitere 50 cm³ wurden mit Ätznatron destilliert; die Amine, welche zur Neutralisation 8 cm³ N/1-Salzsäure benötigten, entsprachen 2,72 g Ammoniak pro Liter. Die neutralisierte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft; der aus salzsauren Aminen bestehende Rückstand betrug 0,27 g. Durch qualitative Prüfung wurden darin primäre und sekundäre Amine nachgewiesen.

Einige Stücke von geäscherten Schafnarbenspalten wurden mit Wasser ausgewaschen und der Wirkung jener salzsauren Amine ausgesetzt, wobei die Flüssigkeit bei 35° C gehalten wurde. Bei dem ersten Versuche wurden 0,27 g salzsaure Amine in 100 cm³ der Flüssigkeit aufgelöst. In zwei Stunden war das Fell bedeutend verfallen, aber es zeigte den Griff eines kotgebeizten Felles nicht. Es gerbte sich gut und gab ein Leder von guter Farbe, ein Beweis, daß der Kalk beseitigt wurde; aber das Leder war nicht genügend weich.

Bei einer Stärke von 1 g salzsaure Amine in 100 cm³ Brühe wurde die Wirkung beschleunigt, indem das gleiche Resultat schon in 1¹/₄ Stunden erreicht war, dabei löste sich das Koriin des Felles nicht auf. In Vergleich mit einem anderen, aber mit Hundekot gebeizten Stück desselben Felles war das letztere zu stark gebeizt.

Um die Wirkung der Kotbeize mit derjenigen analoger Stoffe zu vergleichen, wurde ein Fell mit einer 1proz. Lösung von salzsaurem Anilin bei 35° C 1¹/₄ Stunde lang behandelt. Diese Lösung war sauer, der Kalk war entfernt und das Fell fühlte sich ähnlich wie bei dem vorhergehenden Versuche an. Das Koriin wurde nicht aufgelöst und das Fell war nicht verfallen.

Von den oben angeführten mineralischen Bestandteilen üben bloß Chloride eine reduzierende Wirkung auf das Fell aus, während die übrigen Verbindungen entweder völlig unwirksam bleiben, wie z. B. die Silikate, oder bloß als Nahrung für die Bakterien dienen.

Eine übersichtliche Darstellung der Zersetzungen im Hundekote findet der Leser in dem Aufsätze von Dr. HERFELD in „J. S. Ch. I.“, Mai 1895. Wir wollen hier diesen Prozeß bloß an den wichtigsten organischen Stoffen betrachten, indem die Chlormenge viel zu klein ist (in einer Probe trockenen Hundekotes betrug sie nur 0,053 Proz.), als daß sie berücksichtigt werden müßte. Die wichtigsten Verbindungen sind:

Organische Säuren: Ameisen-, Essig-, Butter-, Valerian-, Milch-, Malein-, Wein-, Citronen- und Glycerinsäure.

Amidoverbindungen wie Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Glutamin, Asparagin, Glykokoll.

Basen aus Aminen, Skatol und Indol, sowie verschiedenen Ammoniakmengen, je nach dem Alter des Hundekotes, bestehend.

1. Organische Säuren sind teils an alkalische Erden, teils an Amine gebunden. Eine Kotbeize, mit Schwefelsäure angesäuert und destilliert, ergab 2,2 g flüchtige Säure pro Liter, als Essigsäure berechnet; dabei ging keine Salzsäure über. Bei Zersetzung der Natriumsalze dieser Säuren mit Schwefelsäure überwog der Geruch an Buttersäure. WOOD hat im Hundekot auch die Gegenwart von Milchsäure nachgewiesen, aber es war nicht möglich, ihre Menge zu bestimmen.

2. Wirkung der Amidverbindungen. Es wurde ein Gemisch von Glykokoll und Leucin¹⁾ durch zweistündiges Kochen von 8 g Gelatine in 400 cm³ Wasser und Ansäuern mit 1 cm³ Salzsäure bei umgekehrtem Rückflußkühler hergestellt und die Säure mit Ammoniak neutralisiert. Diese Lösung übte bei 35° in 90 Minuten eine beträchtliche Wirkung auf die Felle aus, aber sie genügte für praktische Zwecke nicht; es scheint, daß sie ähnlich wie verdünnte Säuren ein wenig Koriin auflöst. Durch weitere Versuche wurde nachgewiesen, daß die Wirkung der Gegenwart von Salmiak zugeschrieben werden muß.

1. Wirkung von verdünnten Säuren in der Kotbeize.

Obwohl die Kotbeize in der Praxis fast immer alkalisch ist (trotzdem die frische Beize sauer reagiert), dürfte es doch zweckmäßig sein, die Wirkung von schwachen und verdünnten Säuren auf das Fell zu betrachten.

Die Hautfasern besitzen nur eine begrenzte Fähigkeit Säuren aufzuhalten, und beginnen schnell abnormal anzuschwellen und sich teilweise aufzulösen. REIMER²⁾ fand, daß man die gelösten Stoffe aus dieser Lösung durch Kalkwasser wieder ausfällen kann. Sie bilden eine faserige Masse, die nicht die klebende Beschaffenheit der Gelatine aufweist, aber in diese durch Kochen überführt werden kann.

WOOD hat die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Schaffelle untersucht, was als eine typische Einwirkung von Säuren auf Felle betrachtet werden kann. Wenn man ein entkalktes und kleingebeiztes Schaffell mit einer stark verdünnten Schwefelsäure (1 Tl. auf 280 Tle. Wasser) 20 Minuten behandelt, so schwillt es stark an, wird weich und

¹⁾ Nach den verschiedenen Handbüchern; siehe auch die Untersuchungen von PAAL und SCHILLING in der „Chemiker-Ztg.“ 1895, S. 1487, oder „J. S. Ch. I.“ 1898, S. 589.

²⁾ PROCTER, „Text Book of Tanning“ 1885, S. 18.

halb durchsichtig. Die Hautfasern, welche unter normalen Umständen 4 bis 6 μ stark sind, schwellen auf 20 μ und noch mehr an; färbt man sie mit Pikrokarmine, so scheinen gewisse Fasern gar nicht oder nur wenig von den Säuren angegriffen zu sein; es sind dies die elastischen Fasern und kapillaren Blutgefäße ¹⁾.

Als jene Lösung, in welcher die Felle 20 Minuten behandelt waren, filtriert und 100 cm³ von dem Filtrate in einer Platinschale zur Trockne verdampft wurden, verblieb ein Rückstand von 0,4992 g. Ein zweiter Versuch ergab 0,496 g, hiervon 61 Proz. organische Stoffe.

In einem anderen Anteil wurde der Stickstoff nach KJEHLDAI bestimmt und in 0,12 g Rückstand 0,0122 g Stickstoff oder 0,073 g Hautsubstanz gefunden, also 60 Proz. der löslichen Substanz des Felles überhaupt. Augenscheinlich ist der gelöste Anteil eine Verbindung der Hautsubstanz und Schwefelsäure, zusammen mit der geringen Menge löslicher Mineralstoffe, die in der Haut enthalten waren. Die Menge der gelösten Substanz hängt vom Zustande und von der vorhergehenden Behandlung des Felles ab.

In Gegenwart von Kochsalz, welches die Schwellung der Hautfasern behindert, entnahm der gebeizte Schafnarben 7 cm³ N/1-Schwefelsäure einer Lösung, die 17 cm³ N/1-H₂SO₄ und 7,8 g Kochsalz in 100 cm³ enthält; auf etwa 300 g feuchtes Fell wurde 1 Liter Flüssigkeit verwendet. Diese Säure scheint in gleicher Zeit nicht mehr Hautsubstanz aufzulösen, als die schwachen Säuren der Kleienbeize, obschon ein äquivalentes Gewicht von Schwefelsäure eine bedeutend mächtigere Schwellwirkung auf das Fell ausübt, als die in der Kleienbeize enthaltenen Säuren.

Ein Stückchen kot- und kleiengebeiztes Schaffell wurde mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen und im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknet; es wog 4,2670 g. Dann wurde es in destilliertem Wasser eingeweicht und 30 Stunden in reiner Kleienbeize gebeizt, die etwa 0,8 g Milchsäure und 0,5 g Essigsäure pro Liter entwickelt hatte; zuletzt wurde es gewaschen und wieder im Vakuum getrocknet, es wog 4,12 g, so daß der Verlust 0,14 g = 3,44 Proz. betragen hatte.

Die Säuren wirken demnach auf die Haut verfallend ein, indem die Hautsubstanz teilweise aufgelöst wird; aber nachdem die Hautfasern eine gewisse Säuremenge zurückhalten, kommen die Felle geschwollen heraus. Ist die angewandte Säure eine Mineralsäure, so gerbt das Fell später auch dick aus, aber mit einer brüchigen und nicht elastischen Faser; schwache organische Säuren schwellen auch an, aber sie liefern ein weiches Leder mit mäßig elastischen Fasern, die dem Leder einen etwas

¹⁾ PROCTER, „Text Book of Tanning“ 1885, S. 8 u. 21.

kautschukartigen Griff verleihen. Man sieht hieraus, daß schwache Säuren allein solche Resultate wie die Kotbeize nicht hervorbringen können, die das Fell verfallen macht und ein dünnes, weiches Leder mit innerem Zuge hervorbringt, der nicht zurückspringt.

WOOD hat auch die Wirkung von nachfolgenden Natrium- und Ammoniaksalzen auf die Felle untersucht:

Natriumlactat, $C_3H_5O_3Na$, durch Neutralisieren von 2 g Milchsäure mit Natriumcarbonat in 1000 cm³ Wasser hergestellt. Die Lösung wurde unter gleichen Bedingungen wie bei den übrigen Beizversuchen verwendet, nämlich bei 37°; die reduzierende Wirkung war gleich Null, aber bei fortschreitender Digerierung war das Medium zur Entwicklung von fäulnisserregenden Organismen recht geeignet und infolgedessen das Fell angegriffen und teilweise peptonisiert.

Ammoniumlactat, $C_3H_6O_3 \cdot NH_3$, in ähnlicher Weise hergestellt, übte eine fast gleiche Wirkung auf das Fell aus, nur wurden die letzten Kalkspuren wirksamer entfernt.

Ammoniumbutyrat, $C_4H_8O_2 \cdot NH_3$, wie oben hergestellt, entfernt den Kalk, aber statt der reduzierenden Wirkung schwillt es augenscheinlich das Fell schwach an.

2. Einwirkung der Galle auf die Felle.

Unter den übrigen vorhandenen Stoffen befinden sich im Hundekot auch Gallensalze und Gallenfarbstoffe, die einige Wirkung auf die Felle ausüben können. (Eine ausführliche Beschreibung dieser Stoffe findet der Leser in GAMGEE, „Phys. Chem.“ 2 und „Handbuch der Physiologie“ 2, 1906.)

WOOD hat seine Versuche mit Ochsgalle angestellt, indem er 25 cm³ davon mit 250 cm³ Wasser verdünnte. Stücke vom Schafnarbenspalt wurden mit Wasser ausgewaschen und dann in der Gallenflüssigkeit bei 37° eine bis vier Stunden digeriert. Die Galle übt keine verfallende Wirkung auf das Fell aus, sondern härtet es und färbt es schmutzig gelblichbraun; die Farbe ist von jener durch die Farbstoffe im Hundekot (Hydrobilirubin) hervorgebrachten verschieden. Indem selbst nach fortgesetztem Belassen gar keine oder nur eine sehr geringe Entwicklung von Bakterien beobachtet wurde, übt die Galle wahrscheinlich eine antiseptische Wirkung aus.

3. Wirkung der Bakterien in der Kotbeize.

Nachdem die Wirkungsweise der hauptsächlichsten chemischen Bestandteile des Hundekotes erkannt war, wurde zunächst die Wirkung der Bakterien beobachtet. Bei dem ersten Versuche, bei welchem außer

der bakteriellen Tätigkeit alles ausgeschieden werden sollte, wurde ein Glasröhrchen mit Nährgelatine aus einer tätigen Beizbrühe geimpft; in zwei Tagen war die Gelatine längs des Impfstiches verflüssigt. Die Kultur wurde dann in die folgende Lösung eingebracht:

Gelatine	4 g
Dextrose	4 „
Kaliumphosphat, K_2HPO_4	1,0 „
Magnesiumsulfat, $MgSO_4$	0,2 „
Chlornatrium, $NaCl$	0,4 „
Wasser	2000 cm^3

Die Bakterie wuchs darin sehr schnell, der Geruch war nach einer Woche nur unbedeutend. Ein Stückchen von ausgewaschenem Schafnarbenspalt wurde in dieser Kultur bei 37° behandelt und erschien nach vier Stunden bedeutend verfallen; der Narben wurde nicht angegriffen, wodurch sich die Wirkung von derjenigen einer verlängerten Kotbeize unterscheidet. Diese Mischkultur wurde auch in verschiedenen anderen Nährmedien gezüchtet, wie in Gelatine, in Gelatine mit Mineralsalzen, in einer Brühe aus Schaf- und Kalbfleischabfällen u. a. m., mit praktisch den gleichen Resultaten. In keinem Falle konnte die Wirkung mit derjenigen der Kotbeize verglichen werden und war für praktische Zwecke nicht genügend.

Schon eine oberflächliche bakteriologische Untersuchung des Hundekotes zeigte, daß die darin enthaltene Anzahl von Bakterienarten recht groß ist; legt man aber aus einem genügend verdünnten Aufguß von frischem Hundekot Platten an, so scheinen die meisten entwickelten Bakterien bloß vier oder fünf Arten zu gehören¹⁾. Bezüglich einiger unbenannten Arten, die vom Autor untersucht wurden, sei folgendes angeführt:

1. *Bazillus a* aus Plattenkulturen isoliert: Kleine gelbliche, schwach fluoreszierende Kolonien, welche die Gelatine langsam verflüssigen. Die Stäbchen sehen in der Ruhe dem *Bacillus subtilis* ähnlich, aber sie bewegen sich mit einer schnellen und wellenförmigen Bewegung; die Nährgelatine-Kulturen üben eine bedeutende Wirkung auf die Haut aus.

2. *Bazillus b* aus Plattenkulturen isoliert: Bläuliche, die Gelatine rasch verflüssigende Kolonien, Mikrobakterien in Paaren. Zeichnen sich durch ihre Wirkung auf die Felle nicht so aus wie *a*. Der Organismus ist dem *Proteus vulgaris* ähnlich, aber schwärmende Inselchen wurden nicht beobachtet.

¹⁾ Das englische Original dieser Schrift bringt dann eine Zusammenstellung der aus dem Hundekot damals isolierten Bakterienarten, aber wir können den Leser auf die früher bereits (S. 73 u. ff.) angeführte und ergänzte Liste verweisen.

Von den oben erwähnten Arten übte die in Fleischbrühe gezüchtete Reinkultur von *Bacillus subtilis* bei 35° und eine Woche langer Dauer keine verfallende Wirkung aus; *Bacillus fluorescens liquefaciens* zeigt eine mäßige Wirkung.

Die sich auf den Platten entwickelnden Bakterien sind nach dem Alter der Beize verschieden. Nach SEVERIN¹⁾ überwiegen im Pferdekot die Bazillen in jedem Stadium. Gegen Ende der zweiten oder dritten Woche erscheinen Mikrobakterien, Kokken und Diplokokken, während die Bazillen seltener werden. In drei Monaten überwiegen die Kokken, indem sie Zoogläen bilden; Streptokokken, Staphylokokken und Spirillen kommen selten vor. Hefen und Sarzinen wurden nie beobachtet. Jahrelange Beobachtungen beweisen, daß auch im Hundekot ein ähnlicher Zyklus vorkommt. Ist der Kot ganz frisch, so enthält er verhältnismäßig wenig Bakterien, nach einiger Zeit überwuchern einige Gruppen von Arten, welche die Zersetzung des Kotes veranlassen, diese machen dann wieder anderen Bakterien Platz, welche die von den früheren Bakterien gebildeten Produkte zersetzen, so daß nicht eine einzige Spezies die sämtlichen hier stattfindenden chemischen und physiologischen Veränderungen oder die zum Beizen nötigen Verbindungen hervorbringen kann, wie durch einige Forscher angenommen wurde.

Eine Beizbrühe bloß mit gemischten oder mit reinen Bakterienkulturen übt keine vollkommene verfallende Wirkung auf die Felle aus, obwohl sie eine größere Wirkung, als einfache chemische Lösungen ausübt. Setzt man aber eine geringe Menge von den oben angeführten Amininen den Bakterienkulturen zu, so wird die verfallende Wirkung fast ebenso schnell und wirksam sein wie mit dem Hundekot selbst; hieraus folgt, daß die hauptsächliche Beizwirkung durch Verbindung von zweierlei Faktoren, nämlich eines lebhaften Wachstumes von Bakterien und der Gegenwart von Aminverbindungen, herbeigeführt wird.

Nun müssen wir die Art und Weise kennen lernen, in welcher die Bakterien auf die Felle einwirken. Der Autor hat bereits früher²⁾ bewiesen, daß die Wirkung von verdauenden Fermenten oder Enzymen bei Pankreatin eine hervorragende ist. Ein aufmerksames Studium des Verhaltens der verdauenden Enzyme im tierischen Körper zeigt indessen ziemlich überzeugend, daß sie völlig zerstört werden, bevor noch die Kotstoffe entleert sind³⁾, so daß die Enzyme im Hundekot einer anderen Quelle entstammen müssen.

Ein Versuch, den mit Wasser verdünnten Hundekot durch ein Berkefelder Filter zu filtrieren, um ein klares Filtrat mit den Enzymen,

1) „Zentralbl. f. Bakteriologie“ (2) 1, 97.

2) „J. S. Ch. I.“, 31. März 1894, S. 218—221.

3) Siehe GAMGEE, „Physiol. Chemie“ 2.

aber ohne Bakterien zu erhalten, schlug fehl; man fand, daß man die Flüssigkeit in dieser Weise nicht filtrieren kann. Auch die Methode von CLAUDIO FERMI¹⁾ wurde versucht, aber es konnte kein klares Filtrat erhalten werden.

Dem Autor gelang es am besten, die Enzyme in folgender Weise zu erhalten: Etwa 150 cm³ der oben erwähnten Hundekotbrühe wurden mit gleicher Menge Glycerin gut vermischt und sieben Tage stehen gelassen; die Flüssigkeit konnte dann vermittelst einer Luftpumpe filtiert werden, obwohl recht langsam, wobei ein klares Filtrat von tief goldbrauner Farbe erhalten wurde; das Filtrat wurde dann in der Weise gereinigt, daß man es in einem dünnen Strom in ein großes Gefäß mit 1500 cm³ Alkohol (98 proz.) einfließen ließ. Es schied sich ein reichlicher flockiger Niederschlag von Eiweißstoffen und Enzymen aus, der Alkohol wurde abfiltriert, der Niederschlag auf dem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die erhaltene amorphe Substanz war hellbraun gefärbt und dunkelte der Luft ausgesetzt nach. Aus 150 cm³ Hundekot wurden 0,55 g (gleich 3,66 g pro Liter) Enzyme erhalten. Die Substanz enthält ein Gemisch von sämtlichen Enzymen²⁾ zugleich mit den übrigen Eiweißstoffen, die im Hundekot zugegen sind. Die Substanz übt eine recht schwache diastatische Wirkung auf die Stärke aus. 0,5 g in 100 cm³ Wasser von 35° gelöst, reduziert die Felle recht bedeutend. Bei einem anderen Versuch mit 0,5 g salzsauren Aminen, 0,5 g Enzymen und 100 cm³ Wasser bei 35° verfiel in dieser Lösung ein Stück geäscherten Schafnarbens in 30 Minuten genau so wie in der Kotbeize; die Lösung reagierte zu Anfang des Versuches schwach, gegen das Ende aber stark alkalisch.

Es wurde bemerkt, daß der Geruch nach Fäkalien in der Glycerinlösung innerhalb zwei bis drei Wochen verschwand, die Lösung roch stark nach Äthylbutyrat; die Enzyme waren noch anwesend.

Diese Enzyme wurden aus Hundekot bereitet und es handelte sich nun darum, sie im Laboratorium durch bakterielle Tätigkeit allein herzustellen. Zu diesem Zweck wurden 200 cm³ der Mischkultur von Kotbakterien in der oben erwähnten sieben Tage alten Lösung mit 200 cm³ verdünntem Alkohol (65 proz.) gemischt und tüchtig geschüttelt, wodurch die Gelatine und Eiweißstoffe ausgefällt wurden. Die Flüssigkeit wurde filtriert und in die achtfache Menge Alkohol (98 proz.) eingegossen. Der gebildete Niederschlag wurde mit absolutem Alkohol ausgewaschen und

¹⁾ „Annales de Micrographie“ 2 (6), 20. März 1896.

²⁾ Der Autor hielt es für unnötig, die Enzyme rein darzustellen, weil es sich bloß darum handelte, die Wirkung der bakteriellen Produkte, von den lebenden Organismen getrennt, zu untersuchen. Merkwürdigerweise haben diese Enzyme durch 15 Jahre ihre Wirkung erhalten.

wie üblich getrocknet. Die erhaltenen Enzyme wurden wieder in Wasser aufgelöst und die Versuche mit Fellen in dieser Lösung wiederholt. Es kam das gleiche Resultat heraus, indem die von den Bakterien gebildeten Enzyme mit Aminin zusammen ebenso wie die Kotbeize auf die Felle einwirkten. Es hatte den Anschein, als ob die besondere Wirkung der Enzyme durch die Gegenwart von Aminverbindungen unterstützt wäre, und zwar neben der chemischen Wirkung, welche die letzteren auf die Felle ausübten. Es wurde dadurch bewiesen, daß die Wirkung gegenseitig abhängig ist, d. h. weder die bakterielle noch die chemische Wirkung allein reicht zum Beizen aus, und der richtige Beizeffekt erfolgt nur bei Vereinigung der beiden.

An einigen von den vorhergehenden Versuchen des Autors hat H. S. SHREWSBURY teilgenommen. In einem späteren Aufsatz ¹⁾ hat der Autor seine weiteren Versuche mit Bakterien in großem Maßstab veröffentlicht.

Inzwischen hat Dr. TH. KÖRNER ²⁾ die Aufmerksamkeit auf die Physik des Beizens gelenkt. Er meint, daß sich ein Teil der Wirkungen der Kotbeize aus den osmotischen Druckdifferenzen erklären läßt. Die in der Kotbeize enthaltenen Ammoniumsalze bzw. Salze organischer Basen besitzen an sich einen geringeren osmotischen Druck als die Calciumhydratlösung in den Fellen. Das Ammoniumion hat das Bestreben, mit dem Hydroxylion des Calciumhydrats zu nicht dissoziiertem Ammoniumhydroxyd zusammenzutreten. Infolge des osmotischen Druckes und der elektrostatischen Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen wird die Calciumhydratlösung der Haut entzogen und diese verfällt.

Wir haben gesehen ³⁾, daß die einfache Bakterienkultur in einem bestimmten Nährboden bei Abwesenheit von Aminin und anderen Stoffen eine ungenügende Beizwirkung auf die Haut ausübt. Dies war der Fall, ob die Kulturen rein oder gemischt waren, aber die Mischkulturen üben eine bessere Wirkung aus als die Reinkulturen von irgend einem Organismus, den Wood bis zu jener Zeit verwendet hatte. Die bakteriellen Prozesse werden in der Natur allgemein von einem Gemisch der Bakterienarten ausgeführt, obwohl Gärungen, wie z. B. die natürliche Säuerung der Milch, die Bildung von Nitriten aus Nitraten und die ammoniakalische Gärung des Harnes als von natürlichen Reinkulturen herrührend betrachtet werden können. Dies sind Beispiele von einem

¹⁾ „J. S. Ch. I.“ vom 30. November 1899, 18, Nr. 11.

²⁾ In seinen „Beiträgen zur Kenntnis der wissenschaftl. Grundlagen der Gerberei“ im 10. Jahresber. d. D. Gerberschule zu Freiberg i. Sa., 1898 bis 1899, S. 32.

³⁾ „J. S. Ch. I.“ 1898, S. 1011; hier S. 129.

Vorgang, den man Wahleinfluß des Nährbodens benennen könnte. Der Nährboden, welchen WOOD bei seinen früheren Versuchen anwandte, nämlich eine Lösung von Gelatine und Mineralsalzen, wird bei den bakteriologischen Arbeiten allgemein, wenn auch verschieden modifiziert verwendet. Aber bei sorgfältiger Betrachtung findet man, daß dieses Medium nicht völlig mit der natürlichen Kotbeize übereinstimmt. Die Eiweißstoffe werden nämlich bei diesem Verdauungsprozeß peptonisiert, während der Kot nur jene Stoffe enthält, die das Tier nicht zu assimilieren imstande war. So müssen die Enzyme aus jenen Stoffen durch Bakterien entstanden sein. Auf Grund zahlreicher Versuche mit Reinkulturen der verschiedenen Organismen aus Hundekot hat der Autor gefunden, daß es die nicht verflüssigenden Bakterien sind, welche die Kotenzyme am meisten auszuscheiden vermögen. Auch POPP und BECKER behaupten, daß die peptonisierenden Bakterien keine günstige verfallende Wirkung auf die Haut ausüben. Nun ist es untunlich, diese nicht peptonisierenden Organismen im großen Maßstab in einem festen Nährboden zu züchten, und so ist WOOD darauf gekommen, daß die vorher durch chemische Mittel peptonisierte Gelatine einen günstigen Nährboden abgeben dürfte. Die Versuche mit Salz- und Schwefelsäure ergaben vielversprechende Resultate; wenn die chemische Wirkung vollendet war, wurde die Säure mit Ammoniak neutralisiert und die Bakterie in dieser Lösung gezüchtet.

Ein besseres Resultat erhielt man durch dreistündiges Digerieren von 10 g Gelatine, 5 g Milchsäure (als wasserfrei berechnet) in 100 cm³ Wasser in einem geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad; dabei schied sich ein schwacher dunkelgefärbter Niederschlag der Huminsäure aus. Die Flüssigkeit besitzt eine hellbraune Farbe und enthält eine reichliche Menge von stickstoffhaltigen Stoffen, die durch Zersetzung der Eiweißmoleküle entstanden sind. Es war WOOD nicht möglich, diese Verbindung genau zu erkennen, aber er hat sie mit nachfolgenden Resultaten untersucht:

1. Eine geringe Menge dieser Flüssigkeit in absoluten Alkohol eingegossen, gibt einen weißen Niederschlag, der sich nach Zusatz von etwa 30 Proz. Wasser wieder auflöst; ein Beweis, daß die Gelatine nicht anwesend ist.

2. Sättigt man die Lösung mit Ammoniumsulfat, so scheidet sich ein bräunlicher Niederschlag aus, der sich in kaltem Wasser völlig auflöst. Er besteht aus Gelatoselactaten, die augenscheinlich in analoger Weise gebildet sind, wie die von C. PAAL¹⁾ hergestellten salzsauren

¹⁾ „Ber. d. d. chem. Ges.“ 25, 1202; auch F. MARPMANN, „Zentralblatt f. Bakteriologie“ (2) 5, 67.

Gelatosen. Die Gelatosen entsprechen den während der Digerierung von Eiweißstoffen sich bildenden Proteosen. In einer Probe wurden in 100 cm³ 1,3 g Gelatoselactat vorgefunden.

3. Das Filtrat von 2. wurde gegen fließendes Wasser durch 15 Stunden dialysiert, um es von Ammoniumsulfat freizumachen. Die erhaltenen Gelatinepeptone oder Gelatone betragen 9,1 g pro 100 cm³. Mit anderen Worten, durch das Kochen unter Druck wurden 87 Proz. der ursprünglichen Gelatine in wirkliche Peptone überführt.

Man kann annehmen, daß andere und einfacher gebildete Stickstoffverbindungen die gleichen sind wie diejenigen, die sich bei der Behandlung von Gelatinelösungen mit verdünnten Mineralsäuren bilden, und daß sich die Basen mit freier Milchsäure verbinden. Ein ausführliches Verzeichnis derselben mit einer recht interessanten Abhandlung über die Protamine und Hexone, welche aus den komplexen Eiweißmolekülen entstehen, findet der Leser in einem Aufsatz von Dr. A. KOSSEL in „Revue Gen. des Sciences“ 1899, S. 380.

Ein guter Nährboden zur Züchtung der Beizorganismen wird erhalten, wenn man eine Lösung von Gelatonelactaten und freier Milchsäure wie vorher zubereitet, mit Natriumcarbonat neutralisiert, auf 1000 cm³ verdünnt und eine kleine Menge Kaliumphosphat zusetzt.

Zur Untersuchung der Wirkungsweise von reinen und gemischten Bakterienkulturen im praktischen Maßstab hat WOOD ein zweckmäßiges Gefäß in dem Karlsberger Kolben gefunden, wie er zu Reinkulturen von Hefen nach HANSEN¹⁾ verwendet wird, worin WOOD auch die Bakterien züchtete. Die Bakterien wurden aus dem Proberöhrchen, worin die ursprüngliche Impfung erfolgte, zunächst in einen 250 cm³ fassenden PASTEUR-Kolben mit dem Nährboden überführt und, nachdem sie sich darin genügend entwickelt hatten, in den Karlsberger Kolben unter Berücksichtigung aller vorgeschriebenen Maßregeln umgeimpft.

Nach drei Tagen wurden bei einer Temperatur von 37° die ganzen 10 Liter zum Einimpfen von 100 Litern des oben erwähnten Nährbodens in einem reinen Barrel verwendet, das in einem bei 37° gehaltenen Raum aufgestellt war. Bei Verwendung dieser verhältnismäßig großen Menge Reinkultur kann diese praktisch rein erhalten werden, obwohl sie nicht mit keimfreier Luft versorgt werden konnte, wie dies bei dem Karlsberger Kolben der Fall ist.

Der höchste Beizeffekt wurde mit der Mehrheit der Organismen in drei Tagen, bei Verwendung eines Nährbodens mit 1 Proz. der ursprünglichen Gelatine erhalten.

¹⁾ Siehe A. JÖRGENSEN, „Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie“ (Berlin, Parey, 5. Aufl., 1909).

Wie bereits früher ¹⁾ angeführt, wirkt ein Gemisch von verdauenden Enzymen und salzsauren Aminen beizend ein; in diesem Falle enthält die Flüssigkeit keine Bakterien. Aber man fand, daß die Wirkung der Beize beschleunigt wurde, wenn sich in der Brühe gleichzeitig ein tätiges Wachstum der Bakterie entwickelte, wenn auch die Menge der Enzyme geringer war. Dies könnte man aus dem sorgfältigen Studium dieses Prozesses folgern. Wahrscheinlich ist es besser, wenn man in der Brühe nach Bedarf kleinere Mengen von Enzymen hervorbringt, anstatt größere Mengen von verbrauchten Enzymen zu verwenden.

LOXLEY MEGGIT hat etwa 170 Liter einer Kultur des Beizorganismus im Vakuum und bei einer Temperatur unter 50⁰ konzentriert, damit die Enzyme bestimmt nicht angegriffen werden. Aber wenn diese konzentrierte Lösung mit Wasser auf die ursprüngliche Stärke verdünnt wurde, so war ihre Wirkung bedeutend schwächer. Diese verminderte Wirkung wurde teilweise durch den Verlust an flüchtigen Stoffen beim Verdampfen, aber noch mehr durch die Abwesenheit einer tätigen Gärung veranlaßt, die sonst in der Flüssigkeit weiter fortgeschritten wäre.

Der oben beschriebene Nährboden wirkt in einer auswählenden Weise auf die Mischbakterien und versieht sie mit Nährstoffen; er enthält auch Amidverbindungen und andere Stoffe, welche die proteolytische Wirkung der Enzyme außerordentlich begünstigen und so in gleicher Weise wie salzsaure Amine wirken, die WOOD bei seinen früheren Versuchen angewandt hatte.

Die Wirkung der nachfolgenden, auf diesem Nährboden gewachsenen Bakterien wurde mit Fellen ausprobiert. Die Reinkulturen wurden in Fortsetzung der vorherigen Beschreibungen (s. S. 128) mit Buchstaben bezeichnet:

3. *Bazillus c*, aus Taubenmist isoliert. Kleine, rundliche, bläulich weiße Kolonien, ein klein wenig aus der Oberfläche der Gelatine emporsteigend, aber sich darauf nicht ausbreitend, nicht verflüssigende Paare von Mikrobakterien. Es war der hauptsächlichste Organismus des Taubenmistes, wie er zum Beizen von ostindischen Kipsen verwandt wird. In der Nährbrühe oder auf dem besonderen oben erwähnten Nährboden gewachsen, übt er auf die Haut keine verfallende Wirkung aus.

4. *Bacillus pyocyaneus* von einem blauen Fell, d. h. einem Fell in dem ersten Stadium der Fäulnis; keine Wirkung.

5. Mischkulturen aus frischem, in einem sterilen Gefäß angesammelten Taubenmist. Sie enthielten nur einige wenige Bakterien, die sich in dem speziellen Nährboden entwickeln konnten. Die Wirkung

1) „J. S. Ch. I.“ 1898, S. 1012; hier S. 121.

auf die Felle war nicht größer als diejenige der vorhandenen chemischen Verbindungen.

6. Mischkulturen von frischem Hundekot, merkwürdigerweise nur einige wenige Bakterienarten, die auf dem speziellen Nährboden zur guten Entwicklung kamen. Die hauptsächlichsten Organismen waren ein gegliederter Bazillus mit außerordentlich schneller vibrionenartiger Bewegung und eine kleine Bakterie in Paaren; die Wirkung auf die Felle war wahrnehmbar, aber gering.

7. Mischkultur von einem 30 Tage alten Hundekot, wie er zum Beizen verwendet wurde. Ihre Wirkung in einem bestimmten Nährboden ist bereits S. 128 beschrieben worden. In dem speziellen Nährboden wirkte sie deutlich besser und kam bezüglich der Wirkung dem Hundekot beinahe gleich.

8. Eine Mischkultur von frischen Fäzes gab ein gleiches Resultat wie 5. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte Paare von kleinen Bakterien und Mikrokokken, aber keine Bazillen.

9. Eine Mischkultur von frischem Pferdekot übte auf die Felle eine mäßige, aber doch merkliche Wirkung aus, etwa wie 6.

10. Bazillus *d*, aus einem Wollenaufguß isoliert, was J. GOLDING in Nottingham ausgeführt hatte; eine sehr schwache Wirkung.

11. Bazillus *e*, ebenfalls aus einem Wollenaufguß isoliert und von der gleichen Wirkung wie 10.

12. Eine Mischkultur von Bazillen *d* und *e* allein. Eine recht kräftige Wirkung, das Fell wurde schneller als im Hundekot gebeizt.

Diese Versuche bestätigen die bereits früher gemachten Schlußfolgerungen, daß nämlich keine Bakterienart für sich allein imstande ist, sämtliche chemische und physiologische Änderungen herbeizuführen, die in der Kotbeize stattfinden und in der Bildung der zum richtigen Beizen von Fellen nötigen Verbindungen begründet sind. Wie bekannt, muß der Hundekot einen Monat lang lagern, bevor er die besten Resultate liefert. Während dieser Zeit geht er eine Art Gärung durch und verbessert sich fortwährend noch zwei Monate lang, bis er dann entartet. Der Grad der Vergärung hängt von der Jahreszeit ab.

Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß die im Hundekot vorhandenen Bakterien, wenn sie den Tierkörper verlassen, die nötigen Enzyme und chemischen Verbindungen nicht zu bilden vermögen, sondern daß diese von jenen Bakterien gebildet werden, die aus der Luft hinzutreten¹⁾. Man sieht hieraus, daß die Bildung dieser Enzyme von der Zusammen-

¹⁾ Diese Behauptung ist durch die späteren Versuche teilweise widerlegt worden. Siehe B. 43.

setzung des Nährbodens abhängt, weil sie einen auswählenden Einfluß auf die Bakterienarten, welche mit ihm zusammentreffen, ausüben. Bei der natürlichen Säuerung der Milch haben zahlreiche Bakterien aus der Luft freien Zutritt zu der Milch, und dennoch ist das Milchsäureferment allgemein so rein, daß man es zu Reinkulturen bei Herstellung von Milchsäure im großen verwenden kann. Der Hundekot ist ein günstiger Nährboden für Bakterien, welche die Beizenzyme ausscheiden; wird aber Dextrose oder ein Kohlehydrat zum frischen Hundekot zugesetzt, so entsteht eine saure Gärung, die tatsächlich die Entwicklung von Beizbakterien verhindert.

In Erwägung dieser Schlußfolgerungen hat der Autor versucht, einige Kulturen von Luftbakterien in seinen besonderen Nährboden einzubringen, und er fand dabei, daß eine gute Quelle für solche Organismen, die wahrscheinlich eine günstige Wirkung ausüben dürften, die Schwitzkammer zur Haarlockerung der Felle sein könnte. Die Haarwurzeln werden durch bakterielle Tätigkeit gelockert; geht die Wolle weg, so geht auch die Oberhaut mit fort. Es wurden die Wurzelteilchen von der Wolle abgeschnitten und mit 35° warmem Wasser digeriert, die Flüssigkeit durchgeseiht und zum Anlegen von Plattenkulturen in üblicher Weise verwendet. Bei den Verdünnungen zu Plattenkulturen war die vierte praktisch eine Reinkultur des Organismus, den Wood Bazillus *d* oder den Schwitzbazillus benannte. Er bildet große weißliche Kolonien mit unregelmäßigen Rändern, die sich über die Oberfläche erstrecken. Die Bazillen waren sehr klein, zumeist in Paaren, aber manchmal fadenförmig verbunden (Fig. 22, S. 90). In dem speziellen Nährboden gezüchtet, wirken sie nur wenig oder gar nicht auf das Fell ein. Zu gleicher Zeit hat Wood gefunden, daß die Kultur aus der ursprünglichen Flüssigkeit, also die Mischkultur der Schwitzorganismen, eine außerordentlich starke Beizwirkung ausübte; tatsächlich wurde das Fell schneller gebeizt als mit dem Hundekot.

Alle diese Versuche führten zu der Überzeugung, daß Mischkulturen von geeigneten Bakterien die gewünschte Wirkung ausüben können, die Reinkulturen dagegen nicht. Eine weitere Untersuchung des Aufgusses von Wurzeln der Wolle zeigt, daß die Mehrzahl der darin enthaltenen Bakterien zwei Arten zugehören. Die erste wurde bereits beschrieben; die zweite, Bazillus *e* (Fig. 23, S. 90), bildet auf Gelatineplatten kleine, bräunlichgelbe, kahnförmige Kolonien, die den Kotbakterien recht ähnlich sehen. Sie bestehen aus dicken Zellen, zwei- bis dreimal so groß wie der Bazillus *d*, sie sind in Paare oder kurze Ketten vereinigt und von einer Kapsel umgeben; die Zellen scheinen in ihrer Größe bedeutend zu variieren. In gleicher Weise wie die anderen gezüchtet, üben sie eine geringe Wirkung auf die Haut aus. Diese Tat-

sachen ergeben, daß das Wachstum dieser Bakterien ein symbiotisches ist; getrennt üben sie nur eine geringe oder gar keine Wirkung aus, während sie zusammen verwendet eine sehr merkliche Wirkung ausüben.

4. Der Einfluß von festen Stoffen in der Beize.

Bei Ausführung der vergleichenden Untersuchungen der künstlichen Beizen mit der Hundekotbeize nahm Wood die letztere gewöhnlich aus dem Haspelgeschirr, in welchem sie, zum Gebrauch angesetzt war, und hielt die beiden auf einer genau gleichen Temperatur. Stücke von demselben Fell wurden in den beiderlei Flüssigkeiten behandelt und die Resultate nach $1\frac{1}{2}$ Stunden vorgemerkt. Um beide Brühen besser vergleichbar zu machen, wurde die Kotbrühe filtriert, um bloß die tatsächlich gelösten Stoffe zu verwenden, wenn man die Beizbrühe anstellte. Man fand, daß die filtrierte Brühe eine weit geringere Wirkung ausübte, als wenn sie in nicht filtriertem Zustande benutzt wurde. Daß dies nicht ausschließlich auf eine allmähliche Auflösung einiger fester Stoffe während des Beizens zurückzuführen ist, ersieht man daraus, daß durch Zusatz eines inerten festen Stoffes, z. B. Kaolin, zu der filtrierten Brühe die Wirkung bedeutend beschleunigt wurde. Setzt man zur künstlichen Beizbrühe Kaolin zu, und hält sie laufend in Bewegung, so kommt man zu demselben Resultat. Es scheint, als ob die fein verteilte Substanz als ein Träger für die Enzyme wirksam wäre, indem jedes Partikelchen eine bedeutend größere Oberfläche darbietet, als die Moleküle der gelösten festen Stoffe. Bei der Kotbeize werden organische unlösliche Stoffe allmählich wie das Beizen fortschreitet, durch die bakterielle Wirkung zur Lösung gebracht, obgleich der Autor nicht glaubt, daß dies in einem hohen Grade geschieht.

In je 100 cm³ tätiger Beizbrühen wurden nachfolgende Mengen gelöster und ungelöster Stoffe in Grammen vorgefunden:

Die Kotbeize enthielt:	1.	2.	3.	4.
Feste Stoffe	10,20	8,63	8,64	3,26
Gelöste Stoffe	6,00	4,57	6,19	2,14
Unlösliches	4,20	4,06	2,45	1,12

1. Kotbeize, eine Woche lang ununterbrochen verwendet.
2. Kotbeize, frisch angesetzt.
3. Dieselbe Beize nach einer Partie Häute.
4. Taubenmistbeize.

Vergleicht man 2. und 3., so sieht man, daß augenscheinlich 1,61g unlösliche Stoffe aufgelöst wurden. Aber dies ist nicht völlig der Fall, indem ein Teil der hinzukommenden Stoffe aus Kalk und Hautsubstanz

aus den Fellen besteht, während zu gleicher Zeit ein Teil der unlöslichen Stoffe den Fellen anhaftet und so der Bestimmung entgeht.

Man sieht, daß es völlig möglich ist, eine künstliche Kotbeize oder vielmehr eine Brühe herzustellen, welche die gewünschten Eigenschaften einer Kotbeize besitzt, indem die erforderlichen Enzyme durch Gärung hergestellt und mit den nötigen Aminverbindungen versetzt werden. Die Hauptschwierigkeit bei der praktischen Verwendung in der Gerberei ist die Kostenfrage. Wird diese bewältigt, und es werden tatsächlich Anstrengungen gemacht, sie zu besiegen, dann werden die Gerber in der nächsten Generation zweifellos die Kotbeize durch eine Brühe ersetzen, welche die gleiche Arbeit wie jene verrichtet, dabei aber bestimmte und gleichmäßige Zusammensetzung und Eigenschaften aufweist und außerdem eine regelmäßige und sichere Wirkung ausüben wird. Die Gerberei wird reinlicher und gesünder sein, und, was überdies von gleicher Wichtigkeit ist, es werden verhältnismäßig harmlose Abfallwässer abfließen.

VII. Abschnitt.

Künstliche Kotbeizen.

Es ist leicht einzusehen, daß die Erfinder schon seit langer Zeit bemüht waren, die so lange verwendeten unappetitlichen Kotbeizen durch andere Stoffe zu ersetzen. Aber WOOD hatte bereits in einem Artikel über die Grundsätze der Beizen¹⁾ angeführt, daß manche von ihnen das Reinmachen und Beizen bloß als einen Prozeß zum Entkälken der Häute und nichts weiter ansahen; wo uns jetzt bekannt ist, daß das Beizen ein recht komplizierter Prozeß ist, wobei nicht nur der Kalk mehr oder weniger entfernt, sondern auch auf die Hautfasern derart eingewirkt wird, daß die sie verklebende Zwischenzellensubstanz aufgelöst und die Haut in den gewünschten Zustand versetzt wird.

Infolge der falschen Auffassung der Beizwirkung war die Mühe, eine zweckmäßige künstliche Kotbeize herzustellen, bis in die letzte Zeit ganz erfolglos. PROCTER hat festgestellt, daß die Verwendung des Salmiaks zum Beizen im Jahre 1838 ZOLLIKOFER patentiert wurde. Solche Agenzien sowie diese und verschiedene Säuren, welche hierzu vorgeschlagen wurden, sind bloß chemische Entkalkungsmittel, die wir nicht zu besprechen beabsichtigen, da sie keine künstlichen Beizen sind. PROCTER²⁾ gibt einen vorzüglichen Bericht über diese Methoden, seine eigene inbegriffen, bei welcher Chlorammonium mit Natriummetabisulfit angewendet und für die nachfolgenden Hautpartien Schwefelsäure zugesetzt wird, um das gebildete Ammoniak zu neutralisieren.

Derselbe Autor³⁾ führt auch eine amerikanische Methode an, bei welcher zum Beizen alte Äscherbrühe verwendet wird, welche man durch Schwefelsäure neutralisiert. Diese Methode ist wissenschaftlicher, als man auf den ersten Moment glauben möchte, und nähert sich viel mehr den Bedingungen einer Kotbeize, als irgend eine von den früheren Erfindungen. Alte Äscherbrühen enthalten viel Ammoniak und schwache

1) „Rationale of Bating“ in „Leather Industries“, September 1898.

2) „Principles of Leather Manufacture“, S. 160.

3) „Text Book of Tanning“ 1885, S. 185.

organische Säuren, wie Capronsäure, Amidocapronsäure (Leucin) und Tyrosin. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird Ammoniumsulfat, sowie aus dem Kalk der inerte Gips gebildet, wobei die schwachen organischen Säuren (welche gelöst bleiben) mit dem Ammoniumsulfat gerade jene Wirkungen hervorbringen, welche man von den chemischen Beizen verlangt. WOOD hat diese Beize mit Erfolg bei einigen Ledersorten angewandt.

Die in Amerika verwendete Beize von TIFFANY besteht aus Glucose und Leim; ähnlich zusammengesetzte Beizen werden auch in England tatsächlich angewandt. So kann man eine Lösung z. B. von 5 kg Glucose und $\frac{1}{4}$ kg Leim in 500 Liter Wasser bei einer Temperatur von 24° verwenden, die Lösung wird einige Stunden gären gelassen und zum Beizen von Blößen in einem Beizhaspel oder in einer Lattentrommel benutzt. Dieses Verfahren wird in einigen englischen Gerbereien geübt.

DAVIS¹⁾ führt ein Verzeichnis von 29 Beizpatenten an, welche von der Regierung der Vereinigten Staaten N. A. in den Jahren 1790 bis 1883 inkl. herausgegeben wurden; jedoch ist nicht bekannt, ob einige von ihnen noch jetzt verwendet werden.

Im Jahre 1874 empfahlen M. BENCKER & SOHN in Joachimstal, das Peruguano mit warmem Wasser zu verrühren und die Brühe mit Soda versetzt anstatt der Kotbeize zu verwenden. Aber die Ergebnisse befriedigten nicht, weil das Guano allein bei Glacéleder einen ungenügenden Nährboden für die Beizorganismen abgibt.

Vier Jahre später ließ sich W. KNAPP in Halberstadt eine „kombinierte“ Beize patentieren, die in folgender Weise hergestellt wurde: Weißer, an der Luft getrockneter Hundekot wird in kaltem Wasser angerührt und dazu grobe Kleie gemengt. Nach Verlauf einiger Stunden tritt in der Mischung eine starke Gärung ein, worauf man sie durch Leinwand filtriert. Inzwischen wird Natriumbicarbonat in Wasser aufgelöst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und die Lösung mit obigem Filtrat vereinigt. Dieser Beizansatz wird mit warmem Wasser verdünnt und die Felle darin gebeizt²⁾. Vielen Anklang hat diese Kombination nicht gefunden.

Auch W. EITNER hat verschiedene künstliche Kotbeizen herzustellen versucht. Zuerst hat er gekochte Sojabohne mit einem Aufguß von trockenem Hundekot verwendet; diese Beize soll für lohlgare Kalbfelle ausreichend gewesen sein, aber zu Glacéleder waren darin die Blößen nicht genügend verfallen. W. EITNER stellte daher eine Beizbrühe aus einer Abkochung von Streckfleisch her, die er mit Reinkulturen

¹⁾ „The Manufacture of Leather“, Philadelphia 1885.

²⁾ Mehr hierüber findet der Leser in JETTMARS „Praxis und Theorie der Ledererzeugung“ (Springer, Berlin 1901), S. 165 u. f.

des Heubazillus infizierte, indem er auf Grund seiner Versuche mit Haferstrohbeize annahm, daß dieser Bazillus der eigentliche Beizmikroorganismus ist. EITNER will mit dieser Beize so gute Resultate erzielt haben, wie er sie nach keiner anderen eintreten sah¹⁾. Aber wir wissen jetzt, daß die eigentlichen Beizbakterien dem Heubazillus zwar ähnlich, aber von diesem völlig verschieden sind. Außerdem hat EITNER nach seinem Verfahren überhaupt keine Reinkulturen des Heubazillus erhalten, sondern man bekommt aus einem kalten Heuaufguß, wie ihn EITNER anwandte, ganz verschiedene Bakterienarten. Dabei hatte die Beize den Übelstand, daß sie leicht und schnell in faule Gärung umschlug und daher stets frisch angestellt werden mußte.

Es sei hier nur kurz bemerkt, daß bei uns früher die Haferstrohbeize zum Beizen von Kuhhäuten und Kalbfellen zu Oberleder nicht gerade selten benutzt wurde, da darin die Blößen schön verfallen und gesunde Mattigkeit erlangen; aber das Beizen geht darin sehr langsam vor sich, indem es zwei bis drei Tage dauert. W. EITNER meinte, in einer solchen Haferstrohbeize als wirkenden Organismus den Heubazillus gefunden zu haben, den er auch zur Darstellung seiner kombinierten Beize benutzte.

Dr. H. NOERDLINGER in Flörsheim, dessen Patent wir noch später erwähnen werden, ging wieder von der Annahme aus, daß die Wirkung der Kotbeize nicht auf der Anwesenheit einer bestimmten spezifischen Bakterienart, sondern einzig und allein auf der Wirkung der Stoffwechsel- und Zerfallsprodukte der verschiedensten, überall vorkommenden Bakterien beruhe. Jetzt wissen wir aber, daß gerade entgegengesetzt die Wirkung der Kotbeize auf der Tätigkeit besonderer Beizbakterien begründet ist, obwohl sie in der Beize selbst nicht vorhanden zu sein brauchen. Werden nun verschiedene Abfälle pflanzlichen oder tierischen Ursprunges der Luft ausgesetzt, so werden sie von zahlreichen und gänzlich verschiedenen Bakterien- und Schimmelpilzarten infiziert, so daß es völlig ausgeschlossen ist, stets eine gleiche Beizwirkung des Nährbodens zu erreichen.

Erst die Arbeiten WOODS einerseits, POPP und BECKERS andererseits haben die Herstellung einer künstlichen Kotbeize auf wissenschaftlicher Grundlage ermöglicht. Die Frucht ihrer lange andauernden und mühsamen Arbeiten war das „Eroding“, welches bald in die weite Praxis Eingang gefunden hatte.

Eroding. Seit Veröffentlichung der Forschungen WOODS von der Zusammensetzung und Wirkungsweise der Kotbeize wurde die Aufmerksamkeit neuerdings auf die Herstellung von künstlichen Beizen gerichtet,

¹⁾ Siehe „Beize für Blankleder“ in „Der Gerber“ 687, 111 (1903).

welche die gleiche Wirkung wie Hundekot und Taubenmist hätten. Eine von ihnen wurde von Prof. Dr. H. BECKER in Frankfurt a. M. mit dem Autor unter dem Namen „Erodin“¹⁾ ausgearbeitet.

Weil diese Beize die erste Kunstbeize gewesen, bei welcher eine reine Bakterienkultur zur Bearbeitung von Häuten angewandt wurde, soll sie ausführlicher beschrieben werden.

Erodin²⁾ besteht in der Hauptsache aus einer Nährsubstanz in der Form eines Pulvers und der Reinkultur des *Bacillus erodians*, welche zu dem mit einer bestimmten Menge 40° warmen Wasser angemachten Pulver zugesetzt wird. Etwa 10 g dieses Stoffes genügen zum Beizen von 1 kg feuchter zubereiteter Haut.

In der Praxis wurde festgestellt, daß diese Beize viel energischer auf die Blößen einwirkt, wenn die Bakterie lebend in der Brühe vorhanden ist; wir sind der Meinung, daß sie die Haut durchdringt und ihre Produkte in den Zwischenzellenräumen zur Wirkung kommen. Man fand, daß beim Abdampfen der Kulturen bis zur Trockne die Bakterien größtenteils abgetötet oder so weit in ihrer Wirksamkeit abgeschwächt wurden, daß die Beize eine Zeitlang nach ihrem Anstellen zur Infektion durch fremde Organismen geneigt war.

Zu je 5 kg Erodingpulver wird stets eine Reinkultur des betreffenden Beizbakteriums beigegeben, um ganz bestimmt gleichmäßige Resultate zu erzielen. Die abgewogene Menge Erodin gibt man in ein völlig reines Mischgefäß mit der 50 fachen Menge Wasser von 40°. Die Reinkultur des *Bacillus erodians* wird der Brühe zugesetzt und diese mit einem reinen Tuche bedeckt zwei bis drei Tage stehen gelassen. Man läßt morgens und abends ein wenig Dampf zu, damit sich die Temperatur bei 40° hält, oder es wird eine andere geeignete Heizvorrichtung angewendet. So kann man z. B. mehrere Gefäße in einen kleinen Raum einsetzen, welcher mit

¹⁾ Das latein. erodere so viel wie beizen.

²⁾ Bei der III. Konferenz des I. V. L. I. C., welche im August 1899 in Kopenhagen abgehalten wurde, hat F. KATHREINER (Worms) eine Mitteilung von WOOD (Nottingham) und Dr. BECKER (Frankfurt a. M.) von den Kotbeizen vorgetragen, aus welcher ersichtlich ist, daß beide Herren ganz unabhängig ähnliche Beizen hergestellt haben, wie durch Versuche im großen in der Lederfabrik Dörr & Reinhart bewiesen wurde.

„Wiss. techn. Beilage d. Ledermarkt“ 1899—1900, S. 8. „Bemerkungen über die Wirkung der Kotbeize“. J. T. WOOD, ebenda, S. 43.

„POPP & BECKERS und WOODS Ersatzmittel für Kotbeizen“ von FRANZ KATHREINER, ebenda, S. 50.

„Einiges über die Anwendung von Erodin, einem Ersatzmittel für Hundekot u. dgl. in der Lederindustrie“, Bericht von Dr. H. BECKER, Frankfurt a. M. „Wiss. techn. Beilage d. Ledermarkt“ 1, 39.

Weitere Einzelheiten über die Beize und ihre Herstellung findet man im VIII. Abschnitt.

Dampfrohren auf die geeignete Temperatur erwärmt wird. Die Beizbakterie entwickelt sich recht schnell, und wenn zweckmäßige Vorkehrungen bezüglich der Reinheit und Wärme getroffen werden, braucht man nicht zu befürchten, daß fremde Keime überhand nehmen könnten. Sobald sich die Bakterie stark entwickelt hat, was gewöhnlich den dritten Tag der Fall ist, ist der Stammansatz zur Anwendung bereit.

Erocin wird in bedeutender Menge angewendet, doch entstanden anfänglich, wie es gewöhnlich der Fall ist, bei der fabrikmäßigen Herstellung einige Schwierigkeiten, wie sie im Laboratorium nicht vorkommen. Zum Anstellen der Beize kann das Geschirr bei einem Durchmesser von 1,20 m etwa 1 m hoch sein, so daß es ungefähr 900 Liter faßt. Der Dampf wird direkt durch ein mit einer Streudüse versehenes Kupferrohr eingeleitet. Die Felle werden in dem üblichen Haspelgeschirr oder dem Beizhaspel (Fig. 3, S. 13) gebeizt.

Schon im Jahre 1901 wurden in Trent Bridge Works (Gebrüder Turney & Co.) in Nottingham 9000 Dutzend Schafnarbenspalte mit Erocin gebeizt, so daß bedeutende Erfahrungen bei seiner Verwendung gewonnen wurden.

Die Arbeitsweise war die folgende: Jeden Freitag wurden 30 kg Erocinpulver in ein Holzgefäß eingeschüttet, welches mit 1500 Liter Wasser von 40° gefüllt war; man impfte mit einer genügenden Menge der Reinkultur von *B. erodiens*. Die Temperatur wurde bei 35 bis 40° gehalten, indem ein wenig Dampf zuerst morgens, dann mittags und abends zugelassen wurde; der so hergestellte Stammansatz war am Montag zur Verwendung fertig. Ein Haspelgeschirr stand zum Beizen bereit. Bei Anfang der Operation gab man 200 Liter des Beizansatzes in das Geschirr, und zwar mit einer so großen Wassermenge, daß die Felle darin bequem laufen können. Die vorher ausgewaschenen Blößen, wie im I. Abschnitt angegeben, wurden so lange gehaspelt, bis sie verfielen. Für die folgenden Hautpartien besserte man die Brühe mit 100 bis 140 Liter des Stammansatzes an, wobei das Haspelrad einmal in der Woche herausgenommen und reingemacht wurde. Im allgemeinen wurde konstatiert, daß die gesalzenen und stärker geäscherten Felle mit dieser Beize nicht so gut gebeizt werden wie mit der Kotbeize.

Da bei dem englischen System des Einsammelns der Schaffelle in allen Stadien des Äscherns die Häute 1,5 bis 9 Proz. Kalk, CaO (auf Trockensubstanz gerechnet), enthalten, kann es nicht überraschen, daß große Schwierigkeiten beim gleichmäßigen Beizen entstehen. Die Felle, welche mehr als 3 Proz. CaO in der Trockensubstanz enthalten, scheinen eine beträchtlich faule Gärung zu verlangen, damit sie richtig verfallen, oder es ist vielleicht ihre Alkalinität viel zu groß, um die Beizenzyme richtig einwirken zu lassen. Es sei gleich bemerkt, daß keine nach-

folgende Operation imstande ist, die Beschädigung wieder gut zu machen, wenn die Hautfasern durch die übermäßige Einwirkung des Kalkes oder eines anderen Reagens tatsächlich beschädigt sind.

Geschorene Schaffelle wurden mit Erodin vorzüglich gebeizt, ein weiterer Beweis, daß die Alkalinität der Beizbrühe von großer Bedeutung ist, weil diese Felle viel weniger Kalk benötigen als alte Wollfelle, um sie in einen zum Spalten geeigneten Zustand zu bringen.

Bei Schaf- und Kalbfellen, wenn sie im grünen Zustande verarbeitet werden und infolgedessen eine gleichmäßige Kalkmenge von 2 bis 3 Proz. enthalten, ist die Verwendung von Erodin völlig zuverlässig und dieses wird auch tatsächlich im großen Maßstabe verwendet. Man beizt die Ziegenfelle mittels Erodin mit gutem Erfolge, wenn man sie mit dem konzentrierten Stammansatz in einem Walkfaß¹⁾ anstatt im Haspelgeschirr behandelt, weil der mechanische Effekt des Walkens der Beize gestattet, das harte und kompakte Hautgewebe zu durchdringen, während eine mehr konzentrierte Brühe das Innere angreift und die Felle weich und biegsam macht, wie dies im Haspelgeschirr bei gebeizten Schaffellen geschieht.

In der nebenstehenden Tabelle sind die ersten interessanten Resultate mit Erodin wiedergegeben, welche von KATHREINER ausgeführt wurden. Sie sind ein weiterer Beweis der Gründlichkeit, mit welcher dieser tüchtige Fachmann alle seine Arbeiten ausführte.

Sowohl im Laboratorium als auch in der Praxis wurde beobachtet, daß die Gegenwart irgend eines festen Stoffes eine große Wirkung auf das Verfallen der Häute ausübt. Je klarer die Brühe, desto langsamer das Beizen. Dieser Umstand ist nicht leicht aufzuklären. Vielleicht wirkt die fein verteilte Substanz als ein Enzymträger, so daß jedes Partikelchen eine bedeutende Vergrößerung der Oberfläche darbietet, oder es kann auch der feste Stoff mechanisch einwirken, wie dies beim Beizen mit der Weizenkleie beobachtet wurde (S. 57).

Die mit Erodin gebeizten Felle, ob gespalten oder nicht, sollen von der Narbenseite geglättet werden. Schafspalte werden mit JOHN TURNEYS Maschine (Fig. 6, S. 17) geglättet. Saffiane und Ziegenfelle können mit irgend einer Spiralmessermaschine (TURNER, MOENUS usw.) geglättet werden, wie man sie allgemein verwendet. Die Zahlen der auf S. 146 folgenden Tabelle geben die Kubikzentimeter des $N/5$ Alkali oder Säure an, die zur Neutralisation von 50 cm^3 der filtrierten Erodinbeize nötig waren und aus dem Grunde interessant sind, weil sie der Praxis ent-

¹⁾ 1 Liter des Erodinansatzes (1 Tl. Erodin auf 40 Tle. Wasser) wurde für 1 kg gewaschener, abgetropfter Haut verwendet und die Felle in dem Faß $1\frac{1}{2}$ Stunden behandelt. Manchmal genügt auch weniger als 1 Liter.

nommen wurden. KARL SCHORLEMMER, Chefchemiker der Firma Dörr & Reinhart in Worms, hat sie dem Autor mitgeteilt.

Alte Beize Nr.	Vor der Verwendung	Nach der Verwendung	Frische Beize Nr.	Vor der Verwendung	Nach der Verwendung
1	0,05 Alkali	0,4 Säure	2	0,15 Alkali	neutral
3	0,05 "	0,55 "	4	0,2 "	0,05 Säure
5	0,1 "	0,1 "	6	0,45 "	0,15 Alkali
7	0,15 "	0,3 "	8	0,5 "	0,1 "
9	0,1 "	0,3 "	10	0,3 "	neutral
11	0,1 "	0,7 "	12	0,2 "	0,05 Säure
13	0,1 "	0,25 "	14	0,4 "	0,15 "
15	0,05 "	0,3 "	16	0,45 "	0,1 "
durch- schnittlich }	0,087 "	0,31 "	durch- schnittlich }	0,33 "	0,051 "

Bei der elektrometrischen Methode wurde beim Erodin die nachfolgende Konzentration der Wasserstoffionen vorgefunden: Die Brühe vor dem Haspeln der Ware $\pi = 0,672 V$, was einer Konzentration der Wasserstoffionen von $p_H^+ = 6,6$ entspricht. Dieselbe Brühe nach dem Haspeln, $\pi = 0,710$, entspricht $p_H^+ = 7,3$. Vgl. die Beizbrühen, S. 61.

Oropon. Als eine interessante Anwendung der Theorie des Beizprozesses, die von WOOD im Jahre 1898 aufgestellt wurde, läßt sich das Oropon des Dr. OTTO RÖHM betrachten¹⁾. Während die Wirksamkeit des Erodins auf der Lebenstätigkeit von Bakterien und auf den durch diese Bakterien erzeugten Produkten beruht, war das Ziel, das bei der Ausarbeitung des Oropons erstrebt wurde, die möglichste Ausschaltung von Bakterientätigkeit und die Herbeiführung des Beizeffektes durch möglichst einheitliche und wohldefinierte chemische Körper. Fast zehn Jahre lang hatte den Arbeiten zahlreicher Chemiker, welche sich mit dem Ersatz der Kotbeizen beschäftigten, der Aufsatz WOODS von 1898 (S. 121) die Richtung gewiesen, durch bestimmte Bakterien und geeignete Nährböden die Lösung des Problems zu suchen.

Eine Abkehr von diesem Wege bedeuten die Arbeiten von Dr OTTO RÖHM, damals in Eßlingen a. N., welcher erkannte, daß durch eine Kombination von Pankreasextrakt mit entkalkenden Mitteln, als welche Ammoniaksalze der Säuren angewendet wurden, ein Beizeffekt erreicht werden könne, welcher zweifellos von allen bisher auf den Markt gebrachten Mitteln dem Effekt der Mistbeizen am nächsten kommt und ihn in vielen Fällen übertrifft. Der Grundgedanke des auf dieser Basis ausgearbeiteten Beizmittels „Oropon“ fügt sich somit der von

¹⁾ Siehe auch den VIII. Abschnitt, S. 173.

WOOD im Jahre 1898 aufgestellten Theorie des Beizprozesses ein, nämlich insofern, als der Beizeffekt des Oropons auf der kombinierten Wirkung eines verdauenden Enzyms und entkalkender Mittel beruht.

Das Oropon wird als ein trockenes Pulver in den Handel gebracht, welches zum Gebrauch einfach in Wasser verrührt wird. Die annähernde Zusammensetzung einer von WOOD untersuchten Probe war die folgende:

Chlorammonium	65 Proz.
Holzstoff	31 „
Trockenes Pankreas etwa	3,5 „

Der Stickstoffgehalt — von demjenigen im Salmiak abgesehen — betrug 0,32 Proz.

Bei einer Probe bezw. der Verflüssigung der Gelatine (s. WOODS Abhandlung in „J. S. Ch. I.“ 1912, S. 1106) mit einem anderen Muster Oropon fand WOOD 1 mg Oropon = 0,02 mg GRÜBLERS Pankreatin, bei der Probe nach GROSS (l. c.) 1 mg Oropon = 0,25 mg GRÜBLERS Pankreatin. Man sieht, daß die Anwesenheit des Ammoniumchlorids das im Oropon enthaltene Enzym viel wirksamer macht.

Aber jetzt werden verschiedene Oroponsorten in den Handel gebracht, die den zu erzeugenden Ledersorten angepaßt sind. Nach den verschiedenen Erfordernissen der Lederindustrie werden verschiedene Marken des Präparates hergestellt, welche sich durch verschiedene Verhältnisse der Mengen von Enzym und Entkalkungsmittel unterscheiden.

Die Anwendungsweise des Oropons richtet sich im allgemeinen danach, wie bisher die Kotbeize angewendet worden ist. Für schwere Leder verfährt man daher mit Oropon etwa in der gleichen Weise, wie S. 17 u. f. für die Vogelmistbeize angegeben. Für leichte Leder verwendet man dagegen Oropon mehr in der Art, wie bisher mit Hundekot gearbeitet wurde.

Für schwere Leder, wie Geschirrleder, Blankleder u. dgl., zieht man demnach das Einhängen oder Einlegen in Gruben meist dem Beizen unter Bewegung vor. Auch wird die Temperatur der Beize niedriger gehalten, und die Dauer der Beizung erstreckt sich infolgedessen über einen längeren Zeitraum, der von ungefähr 24 Stunden bis zu etwa einer Woche variieren kann. Es hat sich als praktisch erwiesen, bei der Beizung aller Ledersorten, bei denen man früher Vogelmist verwendete, auch das Oropon so zu verwenden, wie die Vogelmistbeize fast immer angewendet wurde, daß man nämlich nicht jedesmal eine frische Beize ansetzt, sondern die gebrauchte Beize unter Zubesserung längere Zeit verwendet. Es ist zu betonen, daß man immer auch mit frisch angesetzten Beizen den gewünschten Effekt erhalten kann; die Zubesserungsmethode ist jedoch bedeutend ökonomischer. Bei dieser Methode

der Beizung nutzt man nämlich einerseits das Enzym besser aus und andererseits entwickelt sich in den gebrauchten Brühen eine Gärung der durch die Enzyme abgebauten Hautsubstanz, welche zur raschen und gleichmäßigen Entkalkung der Blößen sehr viel und in sehr geeigneter Weise beiträgt, so daß man auch an Entkalkungsmittel spart. Will man daher von Vogelmistbeize zu Oropon übergehen, so verfährt man zweckmäßig so, daß man nicht eine ganz frische Beize mit Oropon ansetzt, sondern eine gebrauchte Vogelmistbeize statt mit Vogelmist mit Oropon zubessert. Es genügen dann bei dieser Arbeitsweise gewöhnlich für 100 kg Blößen 200 bis 300 g Oropon. Man kann die Beize fast unbeschränkte Zeit in Gebrauch halten, ohne sie ganz frisch anzustellen, wenn man nach jeder Partie 10 Proz. und nach je einer Woche im Winter etwa 30 Proz., im Sommer etwa 50 Proz. der gebrauchten Beize ablaufen läßt und durch frisches Wasser ersetzt.

Eine zugleich ziemlich intensive und lang andauernde Beize erhalten meistens Schweinhäute, weil diese sehr viel Fett enthalten. Es kommen hier nicht selten Beizzeiten von sechs bis acht Tagen vor. Natürlich kann man durch Beizen in der Wärme die Dauer der Beize erheblich abkürzen, jedoch beizt man mit Vorliebe dickere Blößen bei niedriger Temperatur, weil die Beize bei dieser Methode gleichmäßiger durchgreift. Den Übergang zu den leichteren Ledersorten bilden die Vachetten, welche meistens bei höherer Temperatur und unter Bewegung mit etwas größeren Mengen von Oropon gebeizt werden, wobei man jedoch auch die Beize unter Zubesserung längere Zeit verwendet. In ähnlicher Weise beizt man auch Ziegen- und Schaffelle für Sumachgerbung, während man bei der Beizung dieser beiden Fellsorten für Eichengerbung und andere Arten der vegetabilischen Gerbung noch fast durchweg die Beizung bei gewöhnlicher Temperatur und mit längerer Dauer bevorzugt. In ganz anderer Weise dagegen arbeitet man in der Glacélederindustrie. Dort ist es bereits bei der Verwendung von Hundekot üblich gewesen, für jede Partie eine frische Beize anzusetzen, und die gebrauchte Beize höchstens zum Anwärmen der nächsten Partie zu benutzen. Die gleiche Arbeitsmethode ist auch bei der Verwendung von Oropon am zweckmäßigsten; die Verwendung der gebrauchten Beize zum Vorläutern der frischen Partie empfiehlt sich besonders dort, wo das Wasser hart ist. Hartes Wasser bringt durch Umsetzung des darin enthaltenen Calciumbicarbonats mit dem in den Blößen enthaltenen Kalk die sogenannten Schattenflecke hervor, welche gerade bei Glacéleder und anderen, für farbig bestimmten Ledern eine gefürchtete Erscheinung sind. Diese Schattenflecke (s. S. 6) müssen noch vor dem Beizen entfernt werden.

Glacéleder braucht eine recht intensive Beizung, die jedoch nie länger als etwa 12 Stunden zu dauern braucht. Lammfelle sind meist

in 3 bis 4 Stunden genügend gebeizt, bei Zickelfellen braucht man ungefähr 5 bis 6 Stunden, sogenannte Fresserziegen und sehr fettreiche Lammfelle beizt man meist über Nacht.

Bei Chromkalb- und Chromrindsledern ist zu unterscheiden, ob dieselben im Einbad oder im Zweibad gegerbt werden sollen. Blößen für Zweibadgerbung vertragen eine bedeutend stärkere Beizung, während bei Einbadgerbung die Gefahr des losen Narbens stets ziemlich groß ist. Der lose Narben kommt zwar auch bei anderen Ledern vor, er ist immer entweder eine Folge zu starker Äscherung oder zu starker Beizung. Man kann daher den losen Narben auch immer beseitigen, indem man entweder weniger äschert oder schwächer beizt. Sehr häufig wird bei der Beizung von Chromleder für jede Partie eine frische Oroponebeize angesetzt, um den Prozeß möglichst genau in der Hand zu haben; in Amerika benutzt man dagegen auch für Chromleder fast durchweg zugebesserte Oroponebeizen.

Die stärkste Beizung von allen Ledersorten erfordern Chromchevreaux, und es hat in Amerika, der Heimat dieser Ledersorte, bis zur Einführung des Oropons für schlechtweg unmöglich gegolten, den Hundekot bei der Herstellung dieser Ledersorte zu ersetzen, obwohl die ausgedehntesten Versuche nach dieser Richtung gemacht wurden. Es war nicht einmal gelungen, den Hundekot durch Taubenkot zu ersetzen, auch wenn dieser in genau der gleichen Weise angewendet wurde, da die Ansprüche der dortigen Abnehmer an das Fabrikat, insbesondere die Feinheit des Narbens, außerordentlich hohe sind. Trotzdem hat sich das Oropon in kurzer Zeit bei einer sehr großen Anzahl der bedeutendsten Firmen eingeführt, und zwar nicht nur für die verhältnismäßig leicht zu behandelnden weichnaturigen Felle, wie Russen, Chinesen, Brasilianer, sondern auch für die allerhärtesten indischen Felle, die beim Beizen mit Hundekot nicht geringe Schwierigkeiten bereiten. Auch in diesem Falle wird das Oropon genau in der gleichen Weise verwendet, wie es bisher bei der Hundekotbeize üblich war. Die Blößen werden durch längere Zeit fortgesetztes Waschen vom größten Teil des Kalkes befreit und erhalten dann eine Vorbeize, für welche die gebrauchte Beize der vorhergehenden Partie benutzt wird. In dieser verweilen die Blößen je nach der Härte der Provenienz eine bis drei Stunden bei 35 bis 40°, wobei sie schon fast vollständig verfallen und nahezu neutral gegen Phenolphthalein, also fast frei von Ätzkalk, werden. Hierauf bekommen die Felle eine frische, starke Oroponebeize, welche ebenfalls je nach Provenienz bei 35 bis 42° angesetzt wird und wozu bis zu 1 Proz. eines besonders starken Oropons verwendet werden. Man bewegt in dieser Beize nur einige Minuten und läßt dann über Nacht stehen, wobei in der kalten Jahreszeit die Haspeln zum Schutz gegen zu rasche Abkühlung mit einem

Deckel zugedeckt werden. In dieser warmen Beize entwickelt sich dann, genau wie in der Hundekotbeize, eine intensive Gärung und die damit verbundene Gasentwicklung hebt die Blößen an die Oberfläche genau wie in einer gärenden Kleienbeize. Dieses Aufsteigen der Felle in der Beize ist für den geübten Gerber das Zeichen, daß die Beize richtig arbeitet.

Bei der Einführung von Oropon wurde befürchtet, daß bei stark kalkhaltigen Fellen durch Umsetzung des im Oropon enthaltenen Salmiaks mit dem Kalk so viel Ammoniak entstehen könnte, daß eine richtige Beizwirkung ohne ein vorausgehendes Entkalkungsbad nicht erfolgen werde. Diese Befürchtung ist jedoch unbegründet, weil das gebildete Ammoniak die Beizung nicht hindert und weil man ferner in den seltenen Fällen, wo die Blößen abnorm kalkhaltig sind, durch Waschen mit reinem Wasser oder mit verdünnten Säurelösungen den weitaus größten Teil des Kalkes aus den Blößen herausschaffen kann; bei Beizen, welche unter Zubesserung benutzt werden, in welchen also die oben erwähnte Gärung eingetreten ist, kann man überhaupt auch Blößen ohne vorhergehendes Waschen mit völlig befriedigenden Resultaten beizen, was auch in vielen Betrieben tatsächlich geschieht.

Der hauptsächlichste Vorteil des Oropons besteht in seiner einfachen Verwendung, indem es keine vorhergehende Vergärung erfordert und stets unmittelbar zum Gebrauch fertig ist. Für 100 kg Schafblößen sind davon etwa 150 bis 250 g nötig; dabei empfiehlt es sich, ein hartes Wasser vor dem Beizen durch Zusatz einer bestimmten Menge Kalkwasser weich zu machen (s. S. 6). Ein Nachteil besteht insoweit, als alle Enzyme bereits in der Beize vorhanden sind, daß sie bloß oberflächlich einwirkt und so der Narben bei minder sorgfältiger Arbeit bereits gebeizt werden kann, bevor die Enzyme in das Hautinnere eingedrungen sind.

Wood hat einige Versuche mit der Enzymbeize angestellt, indem er das Ammoniumbutyrat anstatt des Salmiaks, und vermahlene Preßlinge von Ricinusölsamen statt der Sägespäne oder vermahlenem Stroh benutzte. Er hat festgestellt, daß die Menge Ammoniumsalze in der wirksamsten Beize bloß 1 g pro Liter betragen sollte. Die Beizbrühe wurde in folgender Weise hergestellt:

Buttersaures Ammoniak	1 g
Vermahlene Ricinuspreßlinge	2 „
Getrocknetes Pankreas	0,01 „
Wasser	1 Liter

Diese Brühe hat, bei 40° angewendet, die Felle in einer Stunde gut ausgebeizt. Bei Erhöhung des Ricinusmehlzusatzes auf 4 g pro Liter ist das Beizresultat nicht so gut gewesen. Wurde das feste Pankreas

durch 0,5 cm³ einer Pankreaslösung (nach BENDER) ersetzt, so wirkte die Beize viel zu kräftig, die dünneren Felle waren von der Beize stark angegriffen und der Narben an einigen Stellen völlig verdorben, ähnlich wie bei verbeizten Häuten. Weitere Versuche bewiesen, daß ein wenig mehr als $\frac{1}{10}$ dieser Pankreaslösung auf 1 Liter völlig genügen würde (70 bis 100 cm³ Pankreaslösung für 1000 Liter¹⁾.

Das Ricinusöl enthält ein lipatisches oder fettspaltendes Enzym und mit Olivenöl geschüttelt emulgiert es dasselbe. 75 g grobes Ricinus-samenmehl und 10 cm³ Olivenöl wurden mit 490 cm³ Wasser geschüttelt, so daß eine völlige Emulsion entstand und an der Oberfläche kein Fett sichtbar war. Das Gemisch wurde auf 7 Liter verdünnt und darin ein Narbenspalt bei 40° eine halbe Stunde behandelt; er war in dieser Zeit gut ausgebeizt und zeigte einen glatten und schlüpferigen Griff, ähnlich wie aus der Kotbeize, aber er war merklich höher, als wenn er mit einer frischen pankreatinhaltigen Beize gebeizt worden wäre.

Dieser Versuch scheint die Tatsache zu bestätigen, daß ein Gemisch von Enzymen unbedingt nötig ist, oder wenigstens, daß ein fettspaltendes Enzym allein zum vollen Ausbeizen nicht genügt.

Unter dem Namen „Pilos“ bringt LUIGI TAGLIACARNE eine künstliche Kotbeize in den Handel, die viel Ammoniakchlorid, aber nur wenig

¹⁾ Dr. RÖHM war so freundlich, dem Autor einige Versuchsergebnisse mitzuteilen, die bestätigen sollen, daß die im Oropon anwesenden Enzyme die Haut zu schädigen nicht in der Lage sind. Aber Autor vermag dieses Resultat bis jetzt nicht zu bestätigen; seine diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Das Zertifikat des betreffenden RÖHMSchen Versuches lautet wie folgt:

„**Versuch Nr. 359.** Ein früherer Versuch ergab, daß ein Brei aus einem pankreatischen Präparat in alkalischer Lösung eine eingelegte Blöße in drei Tagen nicht beschädigt. Da dieser Versuch bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt war, so soll er bei höherer Temperatur wiederholt werden.

2. Juli 1912. Ein Zickelfell aus Kalk-Arsenik-Äscher. Blößengewicht 180 g. Eingelegt in folgende Mischung:

2 Liter Wasser, 300 g eines pankreatischen Präparates von bestimmter Konzentration, 3 cm³ Chloroform und Ammoniak bis zum deutlichen Geruch danach. Das Ganze in Flasche mit eingeschlifffem Glasstopfen 36 Stunden in ein Wasserbad von 37,5° C eingehängt.

4. Juli 1912. Ist ebenfalls etwas gelblich gefärbt. Eine Narbenbeschädigung ist nicht wahrzunehmen. Ebenso ist die Zähigkeit der Blöße nicht beeinträchtigt worden.

In üblicher Weise glacégar gemacht. Nach dem Zurichten zeigte das Leder sehr guten Zug, war voll und sehr weich. Die Zähigkeit hat nicht gelitten.

Resultat. Ebensowenig wie in der Kälte war bei der Einwirkung von konzentrierter Oroponlösung in der Wärme irgend eine Schädigung der Blöße wahrzunehmen. Woods Angaben konnten also nicht bestätigt werden.“

tryptische Enzyme enthält; sie ist also dem Oropon ähnlich, nur daß darin bedeutend weniger Enzyme wie im letzteren vorhanden sind.

Dermiforma ¹⁾ ist ein amerikanisches Präparat, das von der Firma Nowak Manufacturing Co. in Chicago verkauft wird; es soll angeblich eine natürliche Bakterienbrühe organischer Azidität sein. Zu 100 kg geglätteter Kalbsfelle sollen 4 Liter flüssiger Dermiforma bei 38° verwendet werden; man setzt zunächst ein Drittel zu und schärft allmählich an; die nötige Beizdauer beträgt etwa 3 Stunden. Bei Schaffellen kommt man mit weniger aus. Man hat gefunden, daß diese Beize aus der Molke bereitet wird und daß sie eine gewisse Menge Milchsäure (18 bis 20 Proz.) und andere organische Säuren enthält, die durch Gärung gebildet werden, man muß sie daher zu den Entkalkungsmitteln zurechnen; eigentlich ist sie keine Beize, weil weder tryptische Fermente noch Bakterien zugegen sind.

Puerin. Ein anderes in Amerika erzeugtes Beizmittel wird unter dem Namen „Puerin“ als „eine lang ersehnte Bakterienbeize“ annonciert. Die Erzeuger geben die folgende Gebrauchsanweisung an: Um die Beizbrühe herzustellen, werden 4,5 kg trockenen, staubförmigen Puerins in ein zur Hälfte mit 38° warmem Wasser gefülltes Barrel eingegeben und 3 bis 4 Tage stehen gelassen, wobei man jene Temperatur durch zeitweises Anwärmen mittels eines Dampfrohres anhält. Diese Menge reicht zu 450 Liter Beizbrühe im Fasse oder Haspelgeschirre aus und beizt auch so viel Felle, wie in diesen 450 Litern laufen können. Wenn der warme Ansatz die nötige Zeit gestanden hat, um die gewünschten Bakterienfermente zu bilden, wird er in ein Beizgeschirr, das bei warmer Witterung mit 38°, bei kalter Witterung mit 44° warmem Wasser gefüllt ist, samt dem ungelösten Anteil eingegossen, worauf man die Felle in die Beizbrühe eingibt. Weil das Puerin auf die Felle genau so wie der Hundekot einwirkt, muß der Beizer selber entscheiden, wann die Felle genügend verfallen sind. Man braucht die Beizbrühe nicht für jede Fellpartie frisch anzustellen, weil diese mit dem Alter besser wird. Zu jeder nachfolgenden Fellpartie gibt man so viel warmes Wasser ein, daß der durch die vorhergehende Partie entstandene Verlust ersetzt ist, und außerdem 2 bis 3 kg Puerin für je 450 Liter Brühe, und zwar direkt in die Beizbrühe. Dann kann die Brühe ohne weiteres verwendet werden.

Man fand, daß die Beize aus Zucker, Gelatine, Chloriden und Sulfaten des Ammoniaks und Natriums, Calciumbisulfit und Weizenmehl besteht. Weil man die Beize ohne jeden Zusatz von Bakterien gären läßt, so wirkt sie ganz anders als das Erodin, indem es eher ein Entkalkungsmittel als eine richtige Beize darstellt.

¹⁾ Siehe den VIII. Abschnitt; auch „J. S. Ch. I.“ 1906, S. 647.

Succanine ist eine französische Kunstbeize, die von Müller u. Co. in Rouen in den Handel gebracht wird. In der Beschreibung heißt es, daß es eine „unvermischte, chemisch reine Hundekotbeize darstellt, indem die sämtlichen fremden Stoffe beseitigt und nur die tatsächlich nötigen Substanzen verwendet werden“. Nach der Anleitung soll man von dieser Beize ebensoviel wie von reiner Hundekotbeize verwenden, wenn diese zum Anstellen der Beize benutzt wird; die Beize wird bei 30° gehalten.

Das Präparat stellt eine Flüssigkeit dar, die Schwefelammonium, Natriumphosphat und Natriumchlorid gelöst und außerdem bedeutende Mengen von Calciumphosphat und Schwefelcalcium suspendiert enthält. Außerdem sind auch organische Stoffe in genügender Menge vorhanden, um die Entwicklung der Bakterien in der verdünnten Beizbrühe zu ermöglichen. Sie übt keine schädliche Wirkung auf die Felle aus und macht die meisten Schaffelle wirksam verfallen; aber mehr widerstandsfähige Felle scheinen noch eine weitere Beize zu benötigen.

Purgatol ist eine Kunstbeize, die von Dr. G. Eberle u. Co. in Stuttgart hergestellt wird. 1½ kg Purgatol sollen zum Beizen von 100 kg Blößen bei 32 bis 39° in 1½ bis 2 Stunden genügen. Das Purgatol¹⁾ besteht aus Zuckermelasse und Ammoniumlaktaten und ist dem Glykoformazin ähnlich, das aus Melasse und Ammoniumformiaten zusammengesetzt ist²⁾. Es ist eine dunkelbraune Flüssigkeit von unangenehmem Geruche, die, mit Pottasche gekocht, flüchtige, alkalisch reagierende Produkte ergibt. Mit Schwefelsäure destilliert, liefert es ein saures Destillat, das aus organischen Säuren, zumeist der Fettreihe besteht. Es enthält Amine und flüchtige Stickstoffbasen, aber weder Enzyme noch Bakterien, und muß daher zu bloßen Entkalkungsmitteln und nicht zu richtigen Beizen zugezählt werden.

Esco ist eine kürzlich hergestellte Kunstbeize von saurem Charakter, die eine mittlere Wirkung zwischen der Kleienbeize und dem Taubenmist ausüben soll; es enthält keine tierischen Enzyme, dagegen scheint es einige vegetabilische Enzyme lipatischen Charakters zu enthalten; außerdem hält es 18 Proz. Chlorammonium, so daß es sich in dieser Hinsicht dem Oropon nähert. Es wird von der Firma E. Stickelberger u. Co. in Basel (Schweiz) und Haltingen (Baden) erzeugt.

Weitere künstliche Kotbeizen werden im nächsten Abschnitte bei den entsprechenden Patenten besprochen. Außerdem machen wir auf die Besprechungen der neuen Beizen im „Gerber“ 1911, Nr. 878 u. 879 aufmerksam.

¹⁾ Siehe „Collegium“ 1909, S. 263. — ²⁾ Siehe „Der Gerber“ 1912, S. 143.

VIII. Abschnitt.

Patente auf künstliche Kotbeizen.

Im vorhergehenden Abschnitte wurden bereits einige von den verschiedenen künstlichen Kotbeizen angeführt, die teils zum Patentieren vorgeschlagen, teils auch tatsächlich patentiert wurden. Es ist nicht möglich, in einem einzigen Abschnitt ein vollkommenes Verzeichnis von den sämtlichen hierher gehörigen Patenten¹⁾ anzuführen, weshalb nur diejenigen aufgenommen sind, bei denen Bakterien und Enzyme verwendet werden, wogegen von den Entkalkungspräparaten nur einige besprochen werden sollen.

OTTO PAUL AMEND in New York (D. R.-P. 170 135 vom 28. September 1904; E. P. 18 514 und 18 514 A, 1904). Ein verbesserter Prozeß zum Beizen und Reinmachen von Fellen und Verbesserungen des Beizens, Entsäuerns und Oxydierens von Häuten und Fellen.

Die Felle werden mit der Lösung eines Ammoniaksalzes behandelt, wobei kleine Mengen von irgend einer Säure, z. B. der Salzsäure, portionsweise zugesetzt werden, so wie sich die Salze neu bilden. Gepickelte Häute werden behufs Entsäuerung und Oxydation mit einer neutralen oder schwach alkalischen Lösung von einem salpetrigsauren Alkali oder Erdalkali, wie z. B. von Natriumnitrit, behandelt.

O. H. NOWAK in Chicago (F. P. 360 854, 1905; E. P. 26 771, 1905). Gegenstand des Patentens ist „Dermiforma“, wie wir sie S. 152 beschrieben

¹⁾ Als die beste Quelle zur Information über die Patente in Deutschland und Österreich dienen die bezüglichen Patentblätter („Mitteilungen des Deutschen Reichs-Patentamtes“, „Reichs-Patentblatt“, Berlin C, Deutsches Reichs-Patentamt und „Österreichisches Patentblatt“ bei der k. k. Hofbuchhandlung, Wien I, Kohlmarkt 20).

Die D. R.-P. der Klasse 28 hat Dr. F. HAENLEIN zusammengestellt und in dem 12. und 22. Jahresbericht der Deutschen Gerberschule in Freiberg i. S. veröffentlicht.

Die E. P. findet man in der XV. Sektion des „J. S. Ch. I.“, dem „Journal and Patent Literature“, das alle 14 Tage in Broadway-Chambers, London, Westminster, erscheint.

haben. Wenngleich zur Herstellung der Beize die Tätigkeit von Bakterien verwendet wurde, ist das einzig Wirkende in dieser Beize eine Säure, so daß sie sich, wie bereits gesagt, der Kleienbeize nähert.

W. M. NORRIS in New Jersey (E. P. 29 661, 1906; U. S. P. 840 794, 1907). Ein verbessertes Verfahren zur Behandlung von Häuten und Fellen; dabei werden die Blößen mit einer verdünnten Lösung von Natriumthiosulfat behandelt, wodurch die gelatinösen Hautfasern abgesondert werden¹⁾. Die Entkalkung wird mit Salzsäure in Gegenwart von Kochsalz vollendet.

C. H. BOEHRINGER SOHN in Nieder-Ingelheim a. Rh. bekam ein D. R.-P. 234 584 vom 18. April 1909 auf die Verwendung einer Lösung von Milchsäureanhydrid in milchsaurem Ammoniak zum Beizen an Stelle des Hundekots. Dabei kann nie freie Säure vorhanden sein, da sie ja stets sofort von dem Kalkgehalt der Blöße abgestumpft wird; es erfolgt dann durch den in der Blöße vorhandenen Kalk eine weitere Zersetzung des Ammoniumlaktats bzw. des Milchsäureanhydrids in freie Säure, die sich sofort wieder mit dem vorhandenen Kalk verbindet. Ist aller Kalk aus der Blöße entfernt, so kann keine weitere Abspaltung mehr stattfinden, so daß auch ein etwaiger Überschuß an Beizmitteln unschädlich ist. Bei Herstellung dieser Beize werden 600 g Ammoniumlaktat (technisch, 50 proz.) auf 60 bis 70° erwärmt und hierin etwa 300 g Milchsäureanhydrid unter stetem Umrühren eingetragen, bis eine völlige Lösung erfolgt ist, dann verdünnt man mit der nötigen Menge lauen Wassers.

Nach dem D. R.-P. vom 24. Juni 1910 und dem E. P. 3140, 1911, empfiehlt diese Firma statt der freien organischen Säure, hier Milchsäure, ein Natriumsalz zu verwenden und dann eine kleine Menge von Salz- oder Schwefelsäure zwecks Entkalkens zuzusetzen. Die Mineralsäure wirkt auf das Natriumsalz in der Weise ein, daß sie eine äquivalente Menge von schwacher organischer Säure frei macht, welche dann auf den Kalk in den Blößen einwirkt. Zum Entkalken von 100 kg Blöße verwendet man 250 g Natriumlaktat (50 proz.) und 560 g Salzsäure (20° Bé).

Der Vorteil dieses Verfahrens soll darin bestehen, daß gegenüber den bisher bekannten Verfahren mit organischen Säuren wesentlich an diesen gespart wird, während andererseits gegenüber den mit starken Säuren arbeitenden Methoden ein mehr sicheres Arbeiten und bessere Qualität des Leders erreicht wird. In dem oben angeführten Beispiel wäre 1 kg Milchsäure (43 proz.) zur Neutralisation der entsprechenden Menge von Kalk nötig. (Siehe auch STIASNY, B. 172.)

¹⁾ Mehr hierüber im „Handbuch der Chromgerbung“ (Leipzig, Schulze u. Co., 1903), S. 162.

Neben diesen Entkalkungsmitteln gibt es einige Beizen, bei denen verschiedene Nährmedien der natürlichen Gärung überlassen werden, ohne ein spezifisches Bakterium zuzusetzen.

Dr. H. NÖRDLINGER in Flörsheim (D. R.-P. Nr. 86334 vom 26. Februar 1896) bereitet eine Beize, indem ein Kartoffelbrei einige Tage bei 30 bis 37° der Gärung überlassen wird; dann wird er bei 40 bis 50° getrocknet und in gleicher Weise wie Hundekot verwendet.

Ein Zusatzpatent Nr. 96936 vom 26. Februar 1896 zu dem vorhergehenden D. R.-P. des Dr. H. NÖRDLINGER lautet wie folgt: „Zur Herstellung einer Beize für die Zwecke der Gerberei, darin bestehend, daß man Bakterien beliebiger Art in geeignetem Nährboden zu intensiver Vegetation und hierauf die mit Stoffwechsel und Zerfallproduktion durchsetzte Nährsubstanz zur Trocknung bringt.“ Dabei soll sich diese Beize von der vorangehenden hauptsächlich dadurch unterscheiden, daß sie nicht durch künstlichen Zusatz von Fermenten zu dem betreffenden Nährboden hergestellt wird, gleich ob man Reinkulturen oder einen Aufguß von Hundekot verwendet, sondern es soll die Fermentation sich selbst überlassen werden, also durch Luftkeime erfolgen. Dabei sollen rohe Kartoffeln, Runkelrüben, Rübenschnitzel, Abfälle jeder Art, wofern sie aus stärke-, dextrin-, eiweiß- und zuckerhaltigen Stoffen pflanzlichen oder tierischen Ursprunges bestehen, in der Weise als Nährboden präpariert werden, daß sie zerkleinert, unter Dampfdruck etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gargekocht, eventuell wenn sie nicht von selbst neutral oder alkalisch reagieren, schwach alkalisch gemacht und bei 30 bis 40° C an feuchter Luft unter gleichzeitiger reichlicher Lüftung exponiert werden. „Da die resistenteren Sporen einerseits durch das Garkochen nicht untergehen und andererseits die Gefäße, in denen die Züchtung vorgenommen wird, nicht sterilisiert sind, so entwickelt sich rasch ein intensives Bakteriumwachstum, der Nährboden überzieht sich mit einem Bakterienrasen.“

Das mit Bakterien und ihren Stoffwechselprodukten durchsetzte breiige Präparat wird getrocknet und gepulvert. Bei Gebrauch wird das Pulver mit heißem Wasser angerührt, auf 40 bis 35° abgekühlt und zum Beizen verwendet. Es ist ersichtlich, daß sich auf den verschiedenen Nährböden auch verschiedene Bakterienarten entwickeln werden, die völlig abweichende Wirkungen auf die Haut ausüben dürften.

EDMUND SIMONS Phosphorbutyralin [D. R.-P. 16871 vom 8. Juni 1881 der Firma R. A. Wirbel u. Co. in Haynau (Schlesien)], bestand aus Rückständen der Zuckerfabrikation aus der Zuckerrübe, die einer Gärung unterworfen wurden, und enthielt buttersaures, milchsaures und phosphorsaures Ammoniak (s. die Fußnote S. 34).

EDMUND SIMON in Ilmenau i. Th. kam schon früher auf den Gedanken, das Pankreatin, welches als wesentlichen Bestandteil das Trypsin enthält, als Beize zu verwenden¹⁾.

Aber der hohe Preis des Pankreatins in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts und die Unmöglichkeit, auch nur den dritten Teil des Preises zu erzielen, der jetzt für die künstlichen Kotbeizen gezahlt wird, hatten zur Folge, daß die Versuche, mit zu schwachen Pankreatinlösungen ausgeführt, keinen durchschlagenden Erfolg hatten.

So stellte er als einen teilweisen Ersatz für den Hundekot eine Mischung her, die er „Tenuiskum“ benannte. Dieses Präparat hatte den Zweck, die Verwendung des Hundekots auf ein möglichst geringes Maß zu beschränken²⁾. Dasselbe bestand aus 70 Proz. Salmiak, 15 Proz. Ölkuchenmehlen (Ricinus und Brassica), 10 Proz. Fischmehl und 5 Proz. Weizenschalen. Der Salmiak bezweckte die Überführung der Kalkverbindungen in lösliche, leicht diffundierbare Kalksalze; die Ölkuchenmehle dienen als Fettspalter, während sich das Fischmehl als gutes Nährsubstrat für tryptische Enzyme und Bakterien erwiesen hat. Die Weizenschalen haben einen mehr mechanischen Zweck, wie wir ihn S. 57 kennen gelernt haben.

Der Erfinder will durch weitere Versuche festgestellt haben, daß filtrierter Hundekot, der doch das Pankreastrypsin gelöst enthält, seine Wirksamkeit fast einbüßt und daß die volle Beizwirkung erst wieder eintritt, wenn man dem Filtrat auch den Rückstand zusetzt. Auch WOOD und Dr. BECKER haben die gleiche Beobachtung gemacht, daß sich Reinkulturen von Hundekot als weniger wirksam erweisen und erst dann zur vollen Wirkung kommen, wenn sie mit festen inerten Stoffen, wie Kleie, Mehl, Kaolin od. dgl. vermischt werden. Hieraus folgt, daß bei der Kotbeize nicht nur Enzyme, sondern auch katalytische Erscheinungen, Kontaktwirkungen und Kolloidreaktionen eine wichtige Rolle spielen. Außerdem will SIMON festgestellt haben, daß auch bei der Kotbeize ähnlich wie bei der Kleienbeize freier Sauerstoff auftritt. Aber auch die Verwendung von Sauerstoff allein oder Sauerstoff abgebenden

¹⁾ Siehe „Berliner Berichte“ Nr. 51 vom 23. Dezember 1893, wo SIMON auf das Trypsin und Pankreatin der Pankreasdrüse als mutmaßlich wirksame Bestandteile der Kotbeize hinweist.

²⁾ Im „Organ der D. Glacéhandschuhfabrikanten“ Nr. 3 vom 22. Febr. 1891 ist angeführt: „Hundekotsalz hat den Zweck, die Anwendung des Hundekotes zu beschränken und mit der Zeit bis auf ein kleines Quantum den Gärungserreger, wie dies in Brennereien mit Mutterhefe geschieht, herabzusetzen. Das Hundekotsalz muß kochend gelöst werden und empfiehlt es sich, der starken Lösung nach dem Erkalten bis auf 36° R eine kleine Menge reinen Hundekotes zuzusetzen, um die spezielle Kotgärung einzuleiten, da das gelöste Hundekotsalz ein vorzüglicher Nährboden für den Erreger der Kotgärung ist.“

Verbindungen führte zu keinem günstigen Resultat. Sobald aber Sauerstoff zugleich mit organischen schleimgebenden Stoffen, wie z. B. mit Mehlen von Zerealien, Leguminosen oder Ölkuchen, verwendet wurde, ergab sich ein voller Beizeffekt, und dieser war bei Blößen, die mit einem Giftäscher haarlockerig gemacht wurden, noch günstiger als der einer Hundekotbeize. Die Beizwirkung wird noch durch Mitverwendung von Ammoniumsalzen unterstützt.

Nach dem D. R.-P. Nr. 547652 des ED. SIMON vom 9. März 1910 soll das folgende Verfahren angewendet werden: Die geäscherten Blößen werden zunächst warm vorgeläutert, worauf man sie in ein warmes Bad bringt, das schleimgebende Stoffe organischer Natur, Ammoniumsalze sowie Sauerstoff (etwa 0,2 g pro Liter Beize) in direkter Form oder als Sauerstoff abgebende Salze enthält. Man beläßt darin die Blößen je nach ihrer Natur 4 bis 6 Stunden unter lebhafter Bewegung, worauf sie in üblicher Weise abgezogen, geglättet und mit Kleie behandelt werden. Als Sauerstoff abgebende Stoffe können Wasserstoffperoxyd oder besser das Natriumperborat verwendet werden; das erstere enthält etwa 15,5 g Sauerstoff, so daß für 1 Liter Beizbrühe 15 cm³ Peroxyd oder 3 g Natriumperborat genügen. Von den schleimhaltigen Stoffen gibt man auf 1 Liter etwa 50 g Mehl.

Nach den Untersuchungen von VANDERWELDE¹⁾ üben Sauerstoff abgebende Substanzen, in erster Linie das Wasserstoffperoxyd, keine störende, sondern eine fördernde Wirkung auf tryptische und proteolytische Enzyme aus. Setzt man daher Sauerstoff abgebende Substanzen (wie Wasserstoff- oder Metallperoxyde) dem Hundekot oder dessen Enzyme enthaltenden Ersatzmitteln zu, so wird teils die Wirkung der Enzyme erhöht, teils die Entwicklung von Fäulnisbakterien gehindert, was für die Beizwirkung von großer Wichtigkeit ist.

Aber man kann nicht gut verstehen, welche Wirkung hier das Wasserstoffperoxyd ausüben soll, da es durch die Katalase, ein im Hundekot vorkommendes Enzym, sofort gespalten wird, und auch kein freier Sauerstoff bestehen kann, weil er sofort absorbiert wäre, wie dies auch beim Kanalwasser der Fall ist.

FRANCIS JAMES OAKES in New York (U. S. P. 798070, 1905; E. P. 24488, 1905). Nach diesem Patent wird eine eiweißhaltige Substanz, z. B. das Kasein, zur faulen Gärung gebracht und darin bei 38° Wärme einige Tage gehalten; ein gleiches Gewicht von Schwefelblumen wird zugesetzt und das Gemisch als Beize verwendet. Der Schwefel soll in der Beize eine wichtige Rolle spielen.

¹⁾ Siehe seine „Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie“, V. Bd., S. 558 u. ff., 1904.

Nach dem D. R.-P. 190 702 vom 28. November 1905 und dem U. S. P. 798 293 ¹⁾ desselben Autors setzt man auf 100 kg Blößen $\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ kg Schwefel und ebensoviel Glukosesirup mit etwas Hefe zu. Das Bad wird bei 38° gehalten, die Blößen hereingegeben und darin zeitweise aufgeschlagen.

Vom chemischen Standpunkte aus ist es nicht so leicht, die sich hier abspielenden Prozesse aufzuklären. Die frisch zubereitete Brühe reagiert neutral, nach einigem Stehen nimmt sie allmählich eine leicht saure Reaktion an; sobald aber die Blößen eingegeben werden, wird sie durch den diffundierenden Kalk alkalisch. Nach kurzer Zeit wird sie wieder neutral reagieren, und zwar so lange, bis die Häute den richtigen Zustand erreicht haben, wo dann eine schwach saure Reaktion eintritt. Diese Veränderungen werden durch Vergärung der Glukose hervorgebracht, wobei sich Kohlendioxyd und Alkohol entwickeln. Infolge des vorhandenen Schwefels bildet sich Schwefelwasserstoff, der sich in statu nascendi mit Alkohol zu Merkaptanen verbindet, welche sich aber langsam zu Thiosäuren oxydieren. Diese Merkaptane und Thiosäuren weisen einen schwach sauren Charakter auf und lassen zusammen einen Überschuß von Schwefelwasserstoff entweichen, womit dann der Kalk wasserlösliche Verbindungen eingeht, die durch Diffusion leicht weggehen.

LEOPOLD JELLINEK in Prag (D. R.-P. 32 510 vom 8. Januar 1885) wurde die Herstellung einer Schwellbeize für Handschuhleder in folgender Weise patentiert: Das Knochenmehl wird ausgewaschen, mit Weizenmehl und Soda versetzt, dann mit Wasser verrührt 3 Monate stehen gelassen.

L. LEDEBER (F. P. 404 926, 1909; D. R.-P. 234 376). Die Zubereitungsmethode eines Ersatzmittels für tierische Exkrementen (Hundekot) zum Beizen von Fellen zu Glacéleder. Bei diesem Verfahren werden 10 Tle. fein vermahlene Knochenmehls und 1 Tl. zerkleinerter Lupinensamen oder Schoten mit Wasser zu einem Teig verrührt, der 3 bis 4 Wochen einer willkürlichen Gärung überlassen wird. Dieses Gemisch soll ein vollkommenes Nährmedium für die zum Beizen nötigen Mikroorganismen abgeben. Das Entkälken wird durch einen Zusatz von 2 Proz. Fett, 0,75 Proz. Natriumpolysulfid und 1,5 Proz. Kochsalz erleichtert, sämtlich auf das Gewicht des Knochenmehls gerechnet.

Auf dieses Patent beziehen sich die Studien von WOOD, ANDREASCH und EITNER, sowie das BENKERSche Beizverfahren mit Perugano, zu welchem Soda zugesetzt wird ²⁾.

¹⁾ Beschrieben in dem „Handbuch der Chromgerbung“ (Leipzig, Schulze u. Co., 1913), S. 317, und von DR. ALLEN ROGERS in „J. S. Ch. I.“ 1906, S. 103.

²⁾ Siehe „Collegium“ 1912, S. 148.

Sir JOHN TURNERY und J. T. WOOD. Zu den bakteriologischen und enzymatischen Beizen übergehend, haben WOOD mit Sir J. TURNERY um ein Patent auf ein neues und verbessertes Beizverfahren nachgesucht (E. P. 25 894, 1896), bei welchem die Kulturen einer geeigneten Bakterie statt eines Aufgusses von Hundekot oder Taubenmist verwendet werden sollten. Aber es wurde festgestellt, daß diesem Verfahren bereits das Patent 21 720 von 1895 des Dr. POPP und Dr. BECKER in Frankfurt a. M. zuvorgekommen ist, und es wurde daher von dessen Anwendung abgesehen. Wie bereits im VII. Abschnitt angeführt wurde, hat der selige FRANZ KATHREINER, welchem die beiderlei Arbeiten sowohl von Dr. BECKER als auch von WOOD gut bekannt waren, die beiden Forscher persönlich miteinander bekannt gemacht, so daß später die meisten Arbeiten gemeinschaftlich ausgeführt wurden. Wie bei vielen anderen neuen Ideen sind auch zu dieser Dr. BECKER und WOOD völlig unabhängig voneinander gelangt (s. „Bericht über die 3. Konferenz des I. V. L. I. C. in Kopenhagen“, 1899, und die „Wissenschaftlich-technische Beilage des Ledermarkt“, 1899/1900, S. 8).

Wir werden also die Originalpatente völlig wiedergeben, sodann die Patente des Dr. OTTO RÖHM und Dr. G. EBERLE, weil sie unser Wissen über die sämtlichen bakteriologischen und enzymatischen Beizen bis zur jetzigen Zeit erschöpfen.

Chemisch-technisches und hygienisches Institut Dr. POPP und Dr. BECKER in Frankfurt a. M. erhielt ein D. R.-P. 86 335 vom 19. April 1895 (E. P. 21 720, 1895) auf ein Verfahren zur Herstellung einer Beize für zu gerbende Hautblößen mittels Propagierung der im Kot, insbesondere Hundekot, befindlichen Bakterien. „Eine wichtige Rolle im Gange der Fabrikation vieler Leder bildet die Kotbeize, welche, namentlich bei Kalbleder, eine der notwendigen Vorarbeiten für die eigentliche spätere Gerbung bildet und den Zweck hat, die durch die vorhergehende Kalkung geschwollenen Blößen in einen Zustand zu versetzen, der es gestattet, den noch in den Häuten befindlichen Kalk und die Kalkseife, das sogenannte Grundfett, zu beseitigen, sowie die sogenannten Grundhaare durch die der Beize nachfolgende mechanische Arbeit leicht zu entfernen und ein gleichmäßiges Zusammenfallen der geschwollenen Blößen herbeizuführen.

Das Verfahren besteht in der Regel darin, die Blößen in einer mit Haspel versehenen Wanne längere Zeit (zuweilen 4 bis 5 Stunden) mit einer Aufschwemmung von Hundekot, Tauben- oder Hühnermist zu behandeln.

Im allgemeinen wirkt Hundekot am besten und Tauben- und Hühnermist in besonderen Fällen, ohne daß eine befriedigende und sichere Erklärung über die Art der Wirkung bisher gegeben wurde.

Die Erfinder haben nun in erster Linie festgestellt, daß die Wirkung dieser Beizen die Folge von bakteriologischen Vorgängen ist und daß jedenfalls nicht, wie vorher vielfach angenommen wurde, die Phosphorsäure eine wesentliche Rolle bei ihnen spielt.

Die Untersuchung des Hunde-, Tauben- und Hühnerkotes in bakteriologischer Hinsicht und die Prüfung der gewerblichen Verwertbarkeit aller im einzelnen gefundenen Resultate ergaben zunächst, daß auch nach Entfernung aller anderen, nach seitheriger Anschauung in Reaktion tretenden Bestandteile der Beizerfolg derselbe blieb. Die fortgesetzte Untersuchung ergab das zweite Resultat, daß eine große Anzahl von Mikroorganismen bei der Beize eine Rolle spielt, und zwar teilweise eine fördernde und teilweise eine schädigende. Im allgemeinen wirken die nicht peptonisierenden Bakterien günstig, während die peptonisierenden meist einen ungünstigen Einfluß ausüben ¹⁾.

Im Anschluß hieran haben sich zwei Wege der Verwertung dieser Entdeckungen geboten. Man kann entweder nach den Methoden der Bakteriologie (Plattenverfahren usw.) alle schädlichen oder auch minderwertigen Bakterien entfernen und die Beizung mittels einer Reinkultur oder wenigstens einer Mischung der wirksamsten Bakterien bewirken, oder aber man kann, ohne Anwendung derartig verfeinerter Verfahrensweisen, unter Verwendung der gemachten Entdeckungen, Hundekot, und zwar insbesondere die vorzüglichst wirkenden weißen Sorten, oder für besondere Lederarten reinen Tauben- oder Hühnermist einer Behandlung unterwerfen, welche die gutwirkenden Bakterien durch Darbietung eines geeigneten Nährbodens entwickelt, während andererseits die Vermehrung der schädlichen Bakterien durch Zuführung von die Entwicklung hindernden Mitteln hintangehalten wird. In jedem Falle bietet die Anwendung des Verfahrens größere Schnelligkeit der Ausführung und sichere und bessere Resultate als das bisherige Verfahren.

Die erhaltenen Leder sind zähe und doch weicher und griffiger, und in jedem Falle wird eine Färbung derselben vermieden, wie sie durch Hundekot unvermeidlich ist.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist bei Anwendung der Reinkulturen auch der, daß man Brühen von bestimmtem Gehalt an wirksamer Substanz herstellen kann, während man bisher hier immer auf das Probieren angewiesen und großen Zufälligkeiten unterworfen war. Außerdem ändern sich die Kotbrühen bei Witterungsumschlägen (Gewittern) über Nacht in bisher unerklärlicher Weise, wie sich nunmehr ergibt, infolge der den gut wirksamen Bakterien beigemischten Leder-

¹⁾ W. EITNER widerspricht dieser Ausführung und auch einigen weiteren. Siehe „Der Gerber“ 1898, S. 229 f. — Anmerkung des Übersetzers.

schädlinge, deren Entwicklung unter den veränderten Temperaturverhältnissen gegen erstere die Oberhand gewann.

Die Merkmale der neu aufgefundenen Bakterien sind in der Tabelle (S. 80 bis 83) ausreichend beschrieben, und Versuche haben ergeben, daß im besonderen die mit Nr. 3, 7 und 12 bezeichneten Arten diejenigen sind, welche eine hervorragende Bedeutung für den in Frage stehenden Zweck besitzen, und zwar wirkt 12 am besten, 3 am schlechtesten von diesen drei Arten. Alle drei sind Bakterien des Hundekotes, und zwar bildet Bakterium Nr. 3 sehr kleine, an den Enden abgerundete Stäbchen von lebhafter Beweglichkeit, während Bakterium Nr. 7 dem Heubazillus ähnliche, träge bewegliche Stäbchen, und Bakterium Nr. 12 mittelgroße, lebhaft bewegliche Stäbchen bildet.

Die Stichkultur ergibt bei Bakterium Nr. 3 in der Tiefe ein sehr gutes Wachstum, und zwar erstrecken sich vom Impfstich aus sehr viele Arme seitlich in die Gelatine. An den Enden der Arme bilden sich Knötchen. Auf der Oberfläche entsteht ein dünner, weißer Überzug. Gelatine wird nicht verflüssigt. Auf Gelatineplatten stellen sich die tiefliegenden Kolonien als blaßgelbe, runde Scheibchen dar, welche allmählich zur Oberfläche dringen und dort kreisrunde Scheiben bilden, welche in der Mitte größere Punkte zeigen. Auf schrägem Agar bildet sich eine weiße Auflagerung.

Bei Bakterium Nr. 7 wird die Gelatine in der Stichkultur stark verflüssigt. Auf der Oberfläche der Verflüssigungszone bildet sich eine weiße Haut. Längs des verflüssigten Stiches sind Ausstrahlungen in die feste Gelatine vorhanden. Auf Gelatineplatten bilden sich schnell verflüssigende, oben eine weiße Haut bildende Kolonien. Agar liefert eine weiße, ungleichmäßige, dünne Auflagerung mit Ausläufern.

Bakterium Nr. 12 schließlich wächst bei Stichkultur längs des Stiches gleich gut. Die Gelatine wird nicht verflüssigt. Auf der Oberfläche bildet sich ein dünner, glänzender Überzug. Auf Gelatineplatten stellen sich die tiefliegenden Kolonien als blaßgelbe, kreisrunde Scheibchen dar. An manchen Kolonien beobachtet man Zöpfe, ähnlich den oberflächlichen Kolonien des *Proteus*. Während des Wachstums dieses Bakteriums auf Gelatineplatten tritt ein stark fauliger Geruch auf. Auf Agar bildet dieses Bakterium eine starke, weiße, glänzende Auflagerung.

Es wurde ferner gefunden, daß ein sehr zweckmäßiger Nährboden für diese Bakterien durch die Abkochung der Fleischabfälle von der Fleischseite der Häute selbst (Streckfleisch) gewonnen werden kann, welche sonst als Abfallprodukt überhaupt fast keinen Wert haben. Man verfährt in der Weise, daß man in einer mit Deckel versehenen Bütte gleiche Teile Fleischabfälle, wie sie in der Gerberei erzielt werden, und Wasser mit direktem Dampf $\frac{1}{2}$ Stunde lang kocht; dann gibt man so

viel konzentrierte Sodalösung zu, bis die Reaktion schwach alkalisch wird, und läßt abkühlen.

Sobald die Temperatur auf etwa 35° C heruntergegangen ist, setzt man die Reinkultur hinzu. Dieselbe wird nach dem von KOCH, FRAENKEL, HUEPPE u. a. in ihren Lehrbüchern der Bakteriologie und sonstigen Veröffentlichungen beschriebenen Gelatineplattenverfahren (mit Verdünnungen) mit darauf folgender, den charakteristischen Eigentümlichkeiten der Bakterien entsprechender Weiterbehandlung erzeugt. Man läßt das Ganze, je nach der Jahreszeit und Temperatur, etwa 12 bis 24 Stunden zugedeckt stehen. Die Häute werden dann entsprechend der Entwicklung der Bakterien nur kurz in die konzentrierte Brühe eingetaucht; ist die letztere verdünnt, so werden die Felle länger in derselben behandelt.

Die Weiterbehandlung gestaltet sich im übrigen, abgesehen von der verkürzten Zeitdauer, genau so, als wenn die Häute in der Hundekotbeize gewesen wären. Kleie u. dgl. bietet gleichfalls einen guten Nährboden; wegen der besonderen technischen Verhältnisse empfiehlt sich jedoch das angegebene Verfahren mit Streckfleisch am meisten.

Man kann auch auf die Reinkultur der Bakterien verzichten und einen Vorteil gegenüber dem bisherigen Verfahren nur insoweit erzielen, als man einmal eine künstliche Vermehrung des im Hundekot vorhandenen Beizmittels durch Darbietung eines geeigneten Nährbodens bewirkt, und andererseits so in den Stand gesetzt ist, sich nur auf das beste Ausgangsmaterial zu beschränken; man wird dann von einer praktisch erprobten Hundekotart, also namentlich weißen Arten ausgehen und die Bakterien gleichfalls in einer Fleischbrühe, wie oben beschrieben, sich propagieren lassen. Weiterhin ist es zweckmäßig, durch einen geringen Säurezusatz, z. B. 0,5 Proz. verdünnte Schwefelsäure oder gleichwertige Mittel, die Abtötung der schädlichen Bakterien zu veranlassen, da die hier nützlichen zugleich die beständigeren sind. So zeigen die günstigen Bakterien namentlich auch gegenüber Alkalien das gleiche Verhalten. Die günstigeren kommen z. B. neben den ungünstigen Arten gleichmäßig zur Entwicklung, wenn man dem beschriebenen Nährboden 0,5 Proz. Soda zusetzt; dagegen wird den günstigen weit-aus die Übermacht verliehen, wenn man den Zusatz von Soda auf etwa 1 Proz. erhöht, während die ungünstigen dabei unerheblich werden.

Zu dem Zweck, zugleich ein haltbares und in bestimmten Dosierungen abgbares Produkt zu erhalten, kann man sterilisierte Kleie, Mehl usw. mit bestimmten Mengen der Reinkulturen impfen und dann den Wassergehalt durch Trocknung, Pressung usw. unter einen Prozentsatz (10 bis 12 Proz.) Wasser bringen, welcher eine Entwicklung von Keimen nicht gestattet bzw. verzögert.

An bekannten Bakterienarten wurden in den untersuchten Kotarten unter anderem noch nachgewiesen: Heubazillus, Kartoffelbazillus, *Bacterium coli commune*, *Proteus*, einige Luftbakterien, Hefen und Schimmelpilze, deren Anwesenheit auch von vornherein anzunehmen war.

Patentansprüche: 1. Ein Verfahren zur Herstellung einer Beize für zu gerbende Hautblößen, gekennzeichnet durch die Propagierung der in Kot, besonders in Hundekot und Taubenmist befindlichen Bakterien durch geeignete Nährböden.

2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die vorgängige Abscheidung der die Bakterienentwicklung ungünstig beeinflussenden Bestandteile des betreffenden Kotes.

3. Ein besonderes Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Leitung der Bakterienentwicklung auf Vermehrung der nützlichen und Zurückhaltung oder Vernichtung der schädlichen, durch Zufügung von Säuren oder äquivalenten Stoffen.

4. Die besondere Ausführungsform der Verfahren nach Anspruch 1 und 2, bestehend in der Absonderung der Bakterien Nr. 3, 7 und 12 aus dem Kot, Herstellung von Reinkulturen derselben und Einführung derselben in eine zweckmäßig durch Kochen von anderen Bakterien befreite, einen geeigneten Nährboden enthaltende Brühe.

5. Die besondere Ausführungsform der Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei welcher als Nährboden in der Brühe eine Abkochung von Streckfleisch in vorzugsweise schwach alkalischer Lösung benutzt wird.

6. Die besondere Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 4, bestehend in der Impfung von Kulturen bestimmten Bakteriengehaltes auf sterilisierte Kleie, Mehl usw. und Entziehung des für die Entwicklung nötigen Wassergehaltes.“

Die Bakterien kann man (nach dem E. P. 21 720) nach der richtigen Entwicklung, z. B. durch Erhitzen abtöten, namentlich wenn sie bereits eine genügende Menge ihrer Produkte hervorgebracht haben; dabei kann die zurückgebliebene Masse entweder in flüssiger oder in fester Form, als wirksame Brühe oder Lauge in den Handel gebracht werden, indem festgestellt wurde, daß Brühen, in welchen die wirksamen Bakterien vorhanden sind, ihre Beizwirkung nicht verlieren, wenn sie sterilisiert und die Bakterien abgetötet werden, wenn sich nur vorher eine genügende Menge Bakterien entwickelt hatte.

Woods englisches Patent (Nr. 12 549, 1898). „Diese Erfindung bezieht sich auf Verbesserungen in den Mitteln und deren Zubehör, die zum Beizen von Häuten und Fellen verwendet werden und als Flüssigkeiten oder Brühen zum Beizen und Entkälken von Häuten vor der Ausgerbung derselben dienen.

Bisher wurden die Felle gewöhnlich in einer Flüssigkeit oder Brühe gebeizt, die aus Hundekot oder Taubenmist hergestellt wird; obwohl nun die Wirkungen des Beizens bisher nicht genügend bekannt sind, so steht doch fest, daß die Gärungen, welche in dem Kot vor sich gehen, dabei die Hauptrolle spielen. H. R. PROCTER hat auch im Jahre 1885 in seinem „Textbook of Tanning“ darauf hingewiesen, daß die Beizwirkung von den Bakterien in hohem Maße abhängt. Es ist auch den praktischen Gerbern die Tatsache gut bekannt, daß eine zweckmäßig angewandte Kotbeize die besten Leder hervorbringt.

Aber infolge der schwankenden Zusammensetzung des Hundekotes weisen auch die hieraus hergestellten Beizen abweichende Eigenschaften auf, ihre Beizwirkung ist unsicher und ihre Eigenschaften werden leicht durch atmosphärische Einwirkungen beeinflusst, wobei die bearbeiteten Felle der Fäulnis unterliegen.

Als Ersatz der Hundekotbeize wurde die Herstellung der Beizbrühe aus einer Bakterienreinkultur vorgeschlagen, wie in der Beschreibung des E. P. Nr. 21720 A. D. 1895 ausführlich angegeben ist. Aber eine solche Kunstbeize besitzt die sämtlichen Eigenschaften einer Kotbeize nicht; denn obwohl hier die Bakterientätigkeit eintritt, genügt diese allein nicht, wie vom Autor im Jahre 1894 in „J. S. Ch. I.“ bewiesen wurde.

Autor hat nun gefunden, daß die Wirkung der Kotbeize auf der kombinierten Tätigkeit der Enzyme oder nicht organisierten Fermente und bestimmter Aminverbindungen begründet ist. Diese Verbindungen bestehen aus Aminin (d. i. aus Ammoniak, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt wurden) und Milchsäure, Essigsäure oder anderen organischen Säuren, die in dem Kot vorkommen, wobei die genannten Säuren die hauptsächlichsten sind.

Der Erfinder hat außerdem entdeckt, daß die Beizwirkung der Enzyme allein oder die Tätigkeit der chemischen Verbindungen allein nicht genügen, und daß die Enzyme ihre Beizwirkung nur in Gegenwart von chemischen Verbindungen ausüben, während die letzteren außerdem auch unabhängig einwirken.

Der Gegenstand dieser Erfindung besteht in Herstellung einer Kunstbeize auf Grund von wissenschaftlichen Methoden, die ähnliche Eigenschaften wie die Kotbeize aufweist, welche Eigenschaften auch in der verbesserten Beize vorgefunden und festgestellt wurden, wobei sie aber der Natur der bearbeiteten Felle und der herzustellenden Leder angepaßt werden können.

Auf Grund dieser Entdeckung wird eine Flüssigkeit oder Brühe durch Vergärung mit einem oder mehreren Enzymen entweder desselben Charakters, wie die im Hundekot enthaltenen Enzyme oder die von den

im Hundekot vorhandenen Bakterien gebildet wurden, hergestellt, wozu man eine organische Säure und ein Alkali zusetzt.

Der Erfinder hat auch entdeckt, daß eine Bakterienreinkultur zu einer wirksamen Beize nicht genügt und daß kein bisher isolierter Organismus allein eine dem Hundekot gleiche Wirkung ausübt. Er hat auch festgestellt, daß die Bildung dieser Enzyme mehr von der Zusammensetzung des Nährbodens, in welchem die Bakterien kultiviert werden, abhängt, als von der Bakterienart selbst, obwohl diese fähig sein müssen, die nötigen Enzyme zu bilden, die anscheinlich in der bisher wenig bekannten Symbiose einiger Bakterien ihren Ursprung haben.

Das Nährmedium soll womöglich von zucker- und stärkehaltigen Stoffen frei sein, und obwohl seine Zusammensetzung verschieden sein kann, so erhält man gute Resultate nach den üblichen bakteriellen Methoden bei Verwendung des nachfolgenden Nährmediums:

Gelatine	50 Teile
Kali- oder Natriumphosphat	1 Teil
Wasser	2500 Teile

Dieses Nährmedium wird bei etwa 37° (der zur Gärung günstigsten Temperatur) gehalten, bis die gewünschte Bakterientätigkeit vollendet ist, wobei die nötige Zeitdauer etwa sieben Tage beträgt; auf jedes Liter der so erhaltenen Brühe setzt man 2 bis 6 g Milchsäure zu. Statt dieser können auch andere organische Säuren, wie z. B. Essigsäure, verwendet werden, dagegen darf man Schwefelsäure oder eine andere Mineralsäure nicht zusetzen. Die saure Brühe wird dann mit Ammoniak neutralisiert, das vor der Verwendung der Beize zugesetzt wird, wodurch gewisse chemische Verbindungen entstehen, ähnlich denjenigen, die im Hundekot vorgefunden wurden. Der Zusatz von Säure zu dem Nährmedium hält sofort die Entwicklung der Bakterien auf, aber man setzt die Säure nicht zu diesem Zweck, sondern aus den früher besprochenen Gründen zu.

Anstatt der von den Bakterien des Hundekotes erhaltenen Enzyme können auch andere Enzyme ähnlichen Charakters verwendet werden, so z. B. diejenigen, wie sie von Bakterien erhalten werden, die auf den Fellen beim Schwitzprozeß vorkommen.

Zum Beizen von Fellen mit der künstlichen Kotbeize, wie sie hier beschrieben wurde, wird die Ausführungsmethode im praktischen Verfahren je nach der Sorte der verarbeiteten Felle und der herzustellenden Leder abgeändert. So werden die Felle zu Chevreaux, Narbenspalten („Skivers“) und anderen Ledersorten, zu denen bisher Hundekot verwendet wurde, nach dem Äschern zuerst in gewohnter Weise tüchtig im Wasser ausgewaschen, um den größten Teil des Kalkes zu entfernen. Hierauf werden die Felle in ein Faß oder ein Haspelgeschirr mit der

Beize eingelassen, die in der vorher beschriebenen Weise vorbereitet wurde, dann setzt man zur völligen oder mindestens annähernden Neutralisation der Säure Ammoniak zu, wobei die alkalische Wirkung der Felle die Neutralisation vollführt, denn die Felle, wenn sie in die Beize hineinkommen, sind stets alkalisch.

Die Beize wird je nach dem Grad der Äscherung, welche die Häute durchgemacht haben, verdünnt und bei 37° gehalten, wenn sich die Felle in dem Walkfaß oder Haspelgeschirr befinden, und werden diese so lange laufen gelassen, bis sie merklich verfallen sind. Die Felle werden dann herausgenommen und besonders vom Narben abgezogen, worauf man sie in das Faß oder Haspelgeschirr zurückgibt und das Laufen so lange fortsetzt, bis die Beizwirkung vollendet ist, was der praktische Gerber nach dem Griff erkennt. Die Stärke der Beize kann man nach dem Abziehen, wenn nötig, abändern. Nachdem das Beizen beendet ist, werden die Felle in üblicher Weise weiter verarbeitet.

Wenn man die verbesserte Beize für leichte Häute und ähnliche Felle, die bisher mit Taubenmist gebeizt wurden, benutzen soll, werden sie nach dem Äscherprozeß in der üblichen Weise ausgewaschen, auf 37° angewärmt und in das Walkfaß oder in das Haspelgeschirr eingegeben, welche hauptsächlich die verbesserte Beize in saurem Zustand enthalten (d. i. bevor das Ammoniak zugesetzt wurde), wobei man vorher die Beize je nach dem Äschergrad der Felle verdünnt. Die Häute läßt man in der Beize so lange laufen, bis der Gerber nach dem Griff erkennt, daß sämtlicher Kalk beseitigt wurde. Man neutralisiert dann die saure Beize mit Ammoniak, wobei man die Felle entweder darin beläßt oder sie herausnimmt, und setzt das Laufen fort, bis das Beizen beendet ist, was man nach dem Griff der Felle erkennt. Die gebeizten Felle werden dann ausgestrichen, ausgewaschen und in der üblichen Weise weiter bearbeitet.

Die Stärke der Beize, mit welcher die Felle behandelt werden, hängt bei den beiderlei Methoden von der Stärke des Äscherns ab, welches die Felle durchgemacht haben; d. i. den stark geäscherten Fellen gibt man auch eine stärkere Beize, als jenen, die nur mäßig geäschert wurden.

Ansprüche: 1. Eine Beize, welche die wesentlichen Eigenschaften der natürlichen Hundekotbeize besitzt, aber nach wissenschaftlichen Methoden aus Stoffen und in einer Weise hergestellt wurde, wie hauptsächlich in der beigelegten Beschreibung angeführt ist.

2. Eine Beize, wie in der beigelegten Beschreibung dargestellt wurde.“

WOODS amerikanisches Patent (Nr. 638828 vom 12. Dezember 1899). „Diese Erfindung bezieht sich auf die haupt- und nebensächlichen

Eigenschaften der flüssigen und beizenden Stoffe, die zum Beizen von Fellen vor dem Gerbprozeß verwendet werden sollen.

Bisher wurden die Felle gewöhnlich mit einer Flüssigkeit oder Brühe gebeizt, die aus dem Hundekot oder Taubenmist hergestellt wird; obwohl die Beizwirkungen bis jetzt noch nicht genügend erforscht sind, so ist doch die Tatsache bekannt, daß dabei die Gärung die Hauptrolle spielt, welcher der Kot unterworfen ist. Es wurde auch von H. R. PROCTER im Jahre 1885 in seinem „Textbook of Tanning“ nachgewiesen, daß die Beizwirkung hauptsächlich durch die Tätigkeit von Bakterien bewirkt wird. Es ist auch den praktischen Gerbern gut bekannt, daß eine zweckmäßig angewandte Kotbeize die feinsten und mildesten Leder liefert. Aber infolge der schwankenden Zusammensetzung des verwendeten Kotes hat auch die hieraus hergestellte Beize abweichende Eigenschaften: die Beizwirkung ist unsicher, ihre Eigenschaften unterliegen leicht atmosphärischen Einwirkungen und die verarbeiteten Felle sind zur Fäulnis leicht geneigt.

Als ein Ersatz für die Kotbeize wurde, wie aus der Beschreibung des E. P. Nr. 21 720, 1895, und der Beschreibung des D. R.-P. Nr. 86 335, 28. Klasse, ersichtlich, vorgeschlagen, eine aus reiner Bakterienkultur hergestellte Brühe zu verwenden. Eine solche Brühe besitzt aber sämtliche Eigenschaften einer Kotbeize nicht, und obwohl die bakterielle Tätigkeit nötig ist, genügt eine solche allein nicht, wie ich im Jahre 1894 im „J. S. Ch. I.“ bewiesen habe.

Ich habe entdeckt, daß die Beizwirkung der Kotbeize von der kombinierten Tätigkeit der Enzyme oder nicht organisierter Fermente und von besonderen chemischen Verbindungen veranlaßt wird, wobei die letzteren namentlich aus Amininen bestehen (d. h. aus Ammoniak, in welchem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Alkoholradikale ersetzt wurden), in Verbindung mit organischen Säuren, die gewöhnlich in dem Kot vorkommen, aus welchen Verbindungen die Laktate und Acetate die wichtigsten sind. Weiter habe ich gefunden, daß die Einwirkung von Enzymen allein, oder der vorher angeführten chemischen Verbindungen allein, nicht ausreicht und daß die Enzyme ihre Wirkung nur in Gegenwart von chemischen Verbindungen ausüben, während diese außerdem auch unabhängig auf den in den Häuten enthaltenen Kalk und die Hautfasern einwirken.

Nach dieser Entdeckung wird die Beize durch Einleitung der Gärung bereitet, wodurch ein oder mehrere Enzyme desselben Charakters entstehen, wie die im Hundekot vorhandenen oder von den im Hundekot vorkommenden Bakterien gebildeten Enzyme, wobei man zu der so erhaltenen Flüssigkeit eine organische Säure und ein Alkali zusetzt.

Ich habe weiter entdeckt, daß zu einer wirksamen Beize eine Reinkultur oder eine einzige Bakteriengattung nicht genügt, und daß über-

haupt kein einziger, bisher isolierter Organismus die der Kotbeize gleichen Resultate liefert. Auch habe ich gefunden, daß die Bildung von Enzymen des oben angeführten Charakters in höherem Maße von der Zusammensetzung des Nährbodens, in welchem die Bakterien gezüchtet werden, abhängt, als von der Bakterienart selbst, obwohl die letztere zur Erzeugung der gewünschten Enzyme geeignet sein muß, deren Bildung eine Folge der symbiotischen Entwicklung von bisher wenig bekannten Bakterien zu sein scheint. Die zum Zweck dieser Erfindung verwendeten Bakterien können entweder aus dem Hundekot oder aus den Haarwurzeln der geschwitzten Häute herrühren, welche letztere man hauptsächlich aus dem Grunde verwendet, weil sie leicht zu erlangen sind im Vergleich mit der schwierigen Isolierung des besonderen Gemisches von den meist zweckmäßigen Arten des Hundekotes, weil hierin zu viele unerwünschte Bakterienarten vorkommen. Bei den an den Haarwurzeln während des Schwitzprozesses vorkommenden und als Schwitzbakterien bezeichneten Arten habe ich gefunden, daß zweierlei Arten überwiegen, und, soweit mir bekannt, wurden diese vorher nicht isoliert.

Der hauptsächlichste Organismus, den ich „Bazillus *d*“ nenne, ist in einer Serie von früheren Abhandlungen im „J. S. Ch. I.“ 1898 beschrieben, er bildet große weißliche, regelmäßig konturierte Kolonien, die sich an der Oberfläche der Gelatine verbreiten; die Stäbchen sind sehr klein, kommen zumeist paarweise, manchmal zu Fäden vereinigt, vor. Der zweite Organismus, von mir „Bazillus *e*“ benannt, bildet auf den Gelatineplatten kleine, bräunlichgelbe schifförmige Kolonien. Die Bakterien bestehen aus größeren, zwei- bis dreimal so großen Zellen wie Bazillus *d*, paar- oder kettenweise vereinigt, wobei die Zellen recht verschieden groß und gekapselt sind. Ich habe entdeckt, daß die oben angeführten Bakterien, wenn sie als Reinkulturen einzeln für sich verwendet werden; eine geringe oder gar keine Wirkung auf die Häute ausüben; dagegen ist ihre Wirkung recht bedeutend, wenn man sie gemeinsam benutzt.

Die oben angeführten Gelatine und Gelatineplatten sind die üblichen zur Bakterienkultur benutzten Gelatine und Gelatineplatten, welche nach den gewöhnlichen bakteriellen Methoden hergestellt werden, wie sie in GÜNTHER'S Bakteriologie (Leipzig, G. Thieme, 1898) und anderen Schriften beschrieben sind.

In den beigelegten Zeichnungen, welche nach Photographien hergestellt wurden und hier als Protokoll dienen, ist Bazillus *d* in der Fig. 22 und Bazillus *e* in der Fig. 23 abgebildet, wobei die Photographien den Bazillus in 1000 facher linearer Vergrößerung darstellen.

Man vermag die Reinkultur des Schwitzbakteriums herzustellen durch Herausziehen von Haaren aus der Haut, wenn sie haarlockerig ist,

d. h. wenn das Haar leicht herausgezogen werden kann. Die Wurzelteile der Haare werden abgeschnitten und etwa 10 g davon bei 32 bis 35° in 100 cm³ Wasser einige Stunden sorgfältig digeriert. Man gießt den flüssigen Anteil ab und impft damit 10 Liter eines Nährmediums von später zu beschreibenden Eigenschaften. Das geimpfte Nährmedium wird dann drei Tage bei 37° gehalten und kann hierauf zur Impfung von einer größeren Menge des Nährmediums verwendet werden.

Theoretisch sollte eine einzige Bakterienzelle zur Impfung einer jeden Menge des Nährmediums genügen; aber man hat in der Praxis als nötig oder zweckmäßig gefunden, etwa 5 bis 10 Proz. des Impfstoffes von dem Volumen der zu impfenden Flüssigkeit zu verwenden. Das Impfen von 10 Liter des Nährmediums kann man in einem Karlsberger Kolben ausführen, wie sie HANSEN in seinen „Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie“ beschrieben hat.

Das Nährmedium soll von Zucker und Kohlehydraten frei sein, und obwohl es verschieden zusammengesetzt werden kann, erhält man gute Resultate durch die üblichen bakteriellen Methoden, wenn man ein Nährmedium verwendet aus 50 Tln. oder 20 g Gelatine, 1 Tl. oder 0,4 g Kalium- oder Natriumphosphat, 1 Tl. oder 0,4 g Natriumchlorid, 2500 Tln. oder 1 Liter Wasser. Dieses Nährmedium wird nach der Impfung bei 37° gehalten, bis die erwünschte bakterielle Tätigkeit vollendet ist, d. h. bis die sämtliche Bakteriennahrung erschöpft ist, in welcher Zeit die maximale Menge der gewünschten Enzyme gebildet wird. Die hierzu nötige Zeitdauer beträgt mindestens drei, höchstens 7 Tage. Daß die Nahrung erschöpft ist, kann man wissenschaftlich durch mikroskopische Untersuchung der Flüssigkeit feststellen, denn in dieser Periode beginnen die Bakterien Sporen zu bilden. Zu jedem Liter dieser Flüssigkeit setzt man 2 bis 6 g Milchsäure zu, worauf man die saure Brühe mit Ammoniak neutralisiert, welches man der Flüssigkeit vor deren Verwendung zum Beizen zusetzt; durch den Ammoniakzusatz werden chemische Verbindungen gebildet, ähnlich denjenigen, wie man sie in dem Hundekot vorfindet. Statt der Milchsäure kann auch Essigsäure oder eine ähnliche organische Säure verwendet werden, aber man darf Schwefelsäure oder eine Mineralsäure nicht zusetzen. Durch Zusatz der Säure zu der Flüssigkeit wird der Wuchs der Bakterien sofort eingestellt; aber die Säure wird nicht zu diesem Zweck zugesetzt, sondern behufs Bildung der oben erwähnten chemischen Verbindungen.

Man benutzt das soeben beschriebene Verfahren, wenn die Beize vor ihrer Verwendung eine Zeitlang aufbewahrt werden soll, oder wenn man sie zwecks Transport oder Ausfuhr konzentrieren will; soll aber die Beize unmittelbar benutzt werden, kann man sie in folgender Weise zubereiten: 100 Tle. Gelatine werden in 1000 Tln. Wasser aufgelöst

und mit 50 Tln. Handelsmilchsäure versetzt. Das Gemisch wird in einem geschlossenen Gefäß auf 100° erwärmt, durch welche Operation die Gelatine teilweise peptonisiert und die nachfolgende bakterielle Tätigkeit beschleunigt wird. Die saure Flüssigkeit wird dann durch Ammoniak oder ein anderes Alkali neutralisiert und das Ganze mit Wasser auf 20 000 Tle. verdünnt. Man kann diese Verdünnung zweckmäßig in dem Walkfaß oder in dem Haspelgeschirr ausführen, worin die Häute gebeizt werden sollen; man setzt zu der so bereiteten Flüssigkeit 5 bis 10 Proz. der tätigen Kultur aus dem Karlsberger Kolben zu, wie oben angeführt. Die Flüssigkeit wird dann 15 bis 20 Stunden bei 37° stehen gelassen, worauf sie zur Verwendung kommt.

Bei praktischer Ausführung des Beizens von Häuten mit der zubereiteten Beizbrühe wird das Verfahren auf verschiedene Art ausgeführt, je nach der verarbeiteten Fellart und der zu erzeugenden Ledersorte; dabei wird die Stärke der künstlichen Beize genau in derselben Weise wie die Stärke der Hundekotbeize abgeändert. Diese Abänderung muß der Beurteilung des Gerbers überlassen bleiben; die hergestellte Beize wirkt dabei in derselben Weise wie die Hundekotbeize.

Zu Chevreaux, Kalbsfellen, Skivers und anderen Ledersorten, zu welchen bisher Hundekot verwendet wurde, werden die Felle nach dem Äschern zunächst im Wasser in üblicher Weise tüchtig ausgewaschen, um den größten Teil des Kalkes zu entfernen. Die Felle werden dann in das Faß oder in das Haspelgeschirr mit der wie oben angegeben hergestellten Beize eingelassen, die mit der Säure genau oder fast neutralisiert ist, so daß die Alkalinität der Felle die Neutralisation vollendet, denn sämtliche Felle reagieren alkalisch, wenn sie in die Beize hineinkommen. Die Beize wird bei 37° gehalten, und die Felle laufen darin so lange, bis sie genügend verfallen sind, d. h. bis die durch den Kalk verursachte Schwellung der Hautfasern verschwindet. Die Felle werden dann herausgenommen und besonders an der Narbenseite von der Hand oder mit der Maschine ausgestrichen; die Felle, welche nicht genügend gebeizt sind, kommen in das Beizgeschirr zurück und werden weiter gebeizt, bis die Operation vollendet ist, was der Gerber durch den Griff des Felles feststellt. Man kann die Stärke der Beize, wenn die Felle zurückgegeben werden, nach Bedarf abändern; ist das Beizen fertig, so werden die Felle in üblicher Weise weiter behandelt.

Die Stärke der Beize, in welche die Felle eingelassen werden, schwankt nach der Stärke des Äscherns, welche die Felle durchgemacht haben, d. h. stark geäscherte Häute erfordern auch eine starke Beize. Für schwächer geäscherte Häute kann die Beize so stark sein, daß 1 Liter davon, wie man sie zum Beizen verwendet, etwa 5 g der ursprünglichen Gelatine enthält, wie sie in dem Nährmedium enthalten

war (was etwa 1 Tl. derjenigen Flüssigkeit gleichkommt, die mit der Reinkultur geimpft wurde), mit 3 Tln. Wasser. Wird die Beize zur unmittelbaren Verwendung zubereitet, so schwankt deren Stärke in dem Beizgefäß je nach Bedarf. Für sehr harte Felle, wie z. B. Ziegenfelle, kann man zum Beizen die unverdünnte Kultur verwenden, oder man kann sie mit der gleichen Menge Wasser verdünnen.

Zu Oberleder und ähnlichen Ledersorten, die man bisher mit Taubenmist herstellte, werden die Felle nach dem Äschern wie üblich ausgewaschen, auf 37° erwärmt und in das Faß oder in das Haspelgeschirr mit der verbesserten Beize, hauptsächlich von saurer Reaktion, (d. h. bevor Ammoniak oder Alkali zugesetzt wurde) eingelassen, wobei die Stärke der Beize 5 g der ursprünglichen, in dem Nährmedium enthaltenen Gelatine für je 1 Liter Beizbrühe gleichkommt. Wenn der Kalk aus den Fellen, etwa nach einer Stunde, beseitigt worden ist, setzt man in das Faß eine gewisse Menge der ursprünglichen Bakterienkultur zu, die vorher mit Ammoniak oder einem anderen Alkali neutralisiert wurde, was etwa der Hälfte der vorher zugesetzten ursprünglichen Kultur gleichkommt, und das Beizen wird zu seiner Vollendung weiter geführt, was man nach dem Griff der Felle beurteilt. Wenn man die Beize bei dem vorher beschriebenen Verfahren vor dem zweiten Zusatze der Kultur auf ihre chemische Reaktion untersucht, so wird man sie neutral finden; dabei setzt die Tätigkeit der Enzyme in der neutralen oder alkalischen Lösung ähnlich wie bei der früher beschriebenen Methode ein.

Die in dem Hundekot und auch in der Kunstbeize enthaltenen wichtigsten Enzyme weisen einen proteolytischen Charakter auf, d. h. dieser ist dem Trypsin in der pankreatischen Bauchspeicheldrüse ähnlich.

Statt eine organische Säure zuzusetzen und diese mit einem Alkali zu neutralisieren, wie für die beiderlei Beizverfahren angegeben wurde, kann man auch ein organisches Salz desselben Charakters zusetzen, so das durch die Verbindung der Säure mit Alkali gebildete Salz.

Ansprüche: 1. Eine Beizbrühe oder Beize, welche Enzyme desselben Charakters wie die Enzyme des Hundekotes, weiter eine organische Säure und ein Alkali, oder ihr chemisches Äquivalent, d. h. ein organisches Salz enthält, in der Hauptsache, wie hier angegeben wurde.

2. Eine Beizbrühe oder Beize, welche Enzyme desselben Charakters wie die Enzyme des Hundekotes enthält, die durch Vergärung gebildet wurden, weiter eine organische Säure und ein Alkali oder ihr chemisches Äquivalent.

3. Eine Beizbrühe oder Beize, welche ein oder mehrere Enzyme von dem Charakter der im Hundekot vorhandenen Enzyme enthält, weiter eine organische Säure und ein Alkali oder ihr chemisches Äquivalent.

4. Eine Beizbrühe oder Beize, welche ein oder mehrere Enzyme von dem Charakter der im Hundekot vorhandenen Enzyme enthält oder aus Bakterien gebildet ist, die aus Hundekot kultiviert wurden, außerdem eine organische Säure und ein Alkali oder ihr chemisches Äquivalent.

5. Eine Beizbrühe oder Beize, welche Enzyme desselben Charakters wie die im Hundekot vorhandenen Enzyme enthält und mit 2 bis 6 g organischer Säure auf je 1 Liter Brühe versetzt und mit Alkali neutralisiert wurde.

6. Eine Beizbrühe oder Beize, die Enzyme desselben Charakters wie die im Hundekot vorkommenden Enzyme enthält und mit 2 bis 6 g Milchsäure auf je 1 Liter Brühe versetzt und mit Ammoniak neutralisiert wurde.

7. Eine Beizbrühe oder Beize, die Enzyme desselben Charakters wie die im Hundekot vorhandenen Enzyme enthält, welche man aus den an den Haarwurzeln während des Schwitzprozesses vorkommenden Bakterien herstellt und dann mit 2 bis 6 g Milchsäure auf je 1 Liter Brühe versetzt und mit Ammoniak neutralisiert.

8. Eine Beizbrühe oder Beize mit Enzymen, die von Bakterien gebildet sind, welche aus Hundekot herrühren und in einem Nährmedium kultiviert sind, das aus 50 Tln. Gelatine, 1 Tl. Kalium- oder Natriumphosphat, 1 Tl. Natriumchlorid und 2500 Tln. Wasser besteht, weiter mit 2 bis 6 g Milchsäure auf je 1 Liter Brühe versetzt und mit Ammoniak neutralisiert.“

Oropon (D. R.-P. Nr. 200 519, vom 7. Juni 1907) des Dr. OTTO RÖHM in Eßlingen am Neckar. Verfahren zum Beizen von Häuten. „Nach vorliegendem Verfahren wird zum Beizen von Häuten ein wässriger Auszug der Bauchspeicheldrüse in Verbindung mit Ammoniak- oder Alkalisalzen oder Gemischen dieser Salze als Beizflüssigkeit verwendet. Der Zweck des Verfahrens ist, die Kotbeize zu ersetzen. Aus den Arbeiten von WOOD („J. S. Ch. I.“ 1898, S. 1010 bis 1013 und 1899, S. 990 bis 993), sowie JETTMAR („Praxis und Theorie der Ledererzeugung“, Berlin, Jul. Springer, 1901, S. 148 Absatz 4 und S. 149) geht hervor, daß das eigenartige Verhalten speziell der Hundekotbeize auf die Wirkung von Enzymen im Verein mit organischen Aminverbindungen und Ammoniaksalzen zurückzuführen ist. Von der Überlegung ausgehend, daß auch andere Enzyme, von denen eine Einwirkung auf die Hautsubstanz bekannt ist, eine Wirkung analog der Hundekotbeize ausüben dürften, fand Erfinder in dem Trypsin der Bauchspeicheldrüse ein Material, welches die erwünschte Beizwirkung genau wie die Enzyme des Hundekotes zeigt. Die Wirkung wird noch unterstützt durch das fettspaltende Enzym der Bauchspeicheldrüse, das Steapsin, welches das in den Häuten enthaltene Fett vollends verseift. Man erreicht mit

einem wässerigen Auszug der Bauchspeicheldrüse eine schöne Beizwirkung, wenn man ein Ammoniumsalz zusetzt, das den überschüssigen Ätzkalk (aus dem Äscher stammend) in ein lösliches Kalksalz überführt und die durch den Ätzkalk der Häute bewirkte Alkalinität der Beizflüssigkeit während der Beizdauer stetig vermindert, dadurch, daß das dem Ätzkalk entsprechende Ammoniak während des Bewegens der Häute im Haspelfaß zu einem großen Teil verdunstet. Die günstige Wirkung des Ammoniumsalzes auf die Felle äußert sich hauptsächlich dadurch, daß die Felle mehr zusammenfallen, dünner werden, und daß sie nicht rauh werden, wenn sie nach dem Beizen in reines Wasser kommen, was bei stark alkalischer Reaktion der Felle und einem gleichzeitigen größeren Gehalt des Wassers an Calciumbicarbonat vorkommen kann. Beispielsweise kann man in der Weise verfahren, daß man eine Drüse von etwa 250 g Gewicht mit 1 Liter Wasser auszieht und 10 cm³ dieses Auszuges zu 990 cm³ einer 0,15 Proz. Ammoniumhydrosulfid und 0,3 Proz. Chlor-natrium enthaltenden wässerigen Lösung gibt. Die so erhaltene Lösung bildet eine sehr wirksame Beizflüssigkeit. An Stelle des Ammoniumhydrosulfids kann man auch irgend ein anderes Ammoniaksalz, z. B. Ammoniumchlorid, anwenden, welches ein lösliches Kalksalz liefert.

Das Extrakt der Bauchspeicheldrüse kommt für vorliegendes Verfahren ausschließlich in frischem oder durch geeignete Zusätze konserviertem Zustande zur Verwendung, nicht aber, wenn es bereits in Fäulnis übergegangen ist und infolgedessen saure Reaktion besitzt. Die Konservierung der Drüsen kann auch durch Trocknen erfolgen; aus der getrockneten Drüse stellt man dann mit Wasser die Beizflüssigkeit her. Während der Beizoperation selbst tritt keine Fäulnis ein. Die Wirkung des in dem Auszug enthaltenen Enzyms kommt durch die alkalische Reaktion der zu beizenden Häute besonders kräftig zur Geltung.

Patentanspruch: Verfahren zum Beizen von Häuten, gekennzeichnet durch die Verwendung eines wässerigen Auszuges der Bauchspeicheldrüse unter Zusatz eines ein lösliches Kalksalz bildenden Ammonium- oder Alkalisalzes oder eines Gemisches dieser Salze als Beizflüssigkeit.“

Ein D. R.-Zusatzpatent Nr. 203889 vom 10. September 1907 erhebt folgende Ansprüche:

1. „Abänderung des durch das D. R.-P. Nr. 200 519 geschützten Verfahrens zum Beizen von Häuten, dadurch gekennzeichnet, daß ein wässriger Auszug aus der Bauchspeicheldrüse für sich allein als Beizflüssigkeit verwendet wird.“

2. „Bei dem Beizen von Häuten mittels wässriger Auszüge der Bauchspeicheldrüsen, sei es für sich allein oder in Verbindung mit Ammonium- oder Alkalisalzen, die Verhinderung der Abscheidung vom

Calciumcarbonat auf den alkalisch reagierenden Häuten dadurch, daß man das zur Herstellung der Beizflüssigkeit dienende Wasser von dem in ihm gelösten Calciumcarbonat in bekannter Weise durch Zusatz von Kalkwasser befreit oder aber der Beizflüssigkeit vor dem Einbringen der Häute Stärkekleister oder andere das entstehende Calciumcarbonat einhüllende organische oder anorganische Stoffe zusetzt.“

Durch das weitere Zusatzpatent Nr. 217 934 wurde Dr. O. RÖHM noch der folgende Anspruch geschützt: „Abänderung des durch das D. R.-P. Nr. 200 519 geschützten Verfahrens zum Beizen von Häuten, dadurch gekennzeichnet, daß als Beizflüssigkeit ein wässriger Auszug aus der Bauchspeicheldrüse in Verbindung mit schwachen Säurelösungen oder auch Säure- und Ammoniaksalzen verwendet wird.“ In der Patentbeschreibung wird ausgeführt, daß man gute Resultate erreicht, wenn man den Auszug der Bauchspeicheldrüse mit einer 0,05 bis 0,1proz. Milchsäurelösung oder mit einer Mischung aus einer 0,05 bis 0,1proz. Milchsäurelösung und einer 0,05 bis 0,1proz. Salmiaklösung versetzt. Es werden nämlich die freies Ammoniak enthaltenden Häute leicht rauh durch Aufnahme von kohlen saurem Kalk, wenn sie zum Abspülen der Beizflüssigkeit in Wasser gebracht werden, das doppeltkohlen sauren Kalk enthält. Wird aber die Beizflüssigkeit sauer gehalten, so kann sich kein kohlen saurer Kalk bilden und die Häute können nicht rauh werden. Außerdem kann man die Säure leichter als Alkali aus den Häuten auswaschen, was namentlich bei dicken Häuten sehr in Betracht kommt.

Dr. G. EBERLE erhielt ein D. R.-P. Nr. 222 670 vom 1. September 1908 und E. P. 21202, 1909 auf einen verbesserten Beizprozeß der Häute. „Man war schon viele Jahre bemüht, den Hundekot, wie er in manchen Fällen als Beize verwendet wird, durch andere einfachere Produkte und Methoden zu ersetzen, die Vorteile einer größeren Gleichmäßigkeit und infolgedessen auch einer mehr sicheren Wirksamkeit aufweisen.

Es wurde festgestellt, daß Stoffe, die bloß als Lösungsmittel von Kalk wirken, wie Säuren organischer oder anorganischer Natur und ihre Verbindungen, nur ein unvollständiges Ersatzmittel abgeben. EITNER, WOOD u. a. haben gezeigt, daß die spezifischen oder beizenden Eigenschaften des Hundekotes namentlich auf die Tätigkeit von Enzymen und Bakterien zurückzuführen sind. Die Wirkung des Hundekotes ist in der verflüssigenden und auflösenden Eigenschaft der Hautsubstanz begründet, was nur durch Enzyme und Bakterien hervorgebracht werden kann.

Die Versuche im Laboratorium und in der Praxis haben bewiesen, daß die auflösende Wirkung der Hautsubstanz im engeren Sinne beim

Beizen mit Hundekot nicht erwünscht ist, sondern daß, um die Haut zur Herstellung eines weichen und elastischen Leders vorzubereiten, die eiweißhaltige Zwischenzellensubstanz und namentlich die an den Haarwurzeln befindlichen Fettschichten, im Corium und manchmal auch in der Epidermis, aufgelöst werden müssen, wodurch die Hautfasern gelockert werden. Das stark lösende Einwirkungsvermögen des Hundekotes auf die Hautsubstanz bedeutet in manchen Fällen geradezu einen Nachteil infolge des eintretenden Verlustes an Hautsubstanz.

Umfangreiche Versuche mit den einzelnen Bestandteilen des Hundekotes haben gezeigt, daß kein einziger, allein verwendet, zufriedenstellende Resultate liefert. Auch die Reinkulturen der Darmbakterien, sowie die Eingeweidesäfte und Ausscheidungen der Gallenblase, der pankreatischen Drüse und der inneren Schleimhäute wurden untersucht. Die verhältnismäßig besten Resultate wurden durch die Ausscheidungen der Gallenblase erreicht; die Säfte der pankreatischen Drüse und Ausscheidungen der Darmschleimschicht weisen eine schwach beizende Wirkung auf. Es war also recht überraschend, was nicht voraussehen war, daß ein Gemisch dieser dreierlei Ausscheidungen der Verdauungsorgane allein eine vortreffliche Beizwirkung ausübte und daß ein solches Gemisch nicht nur ein vollkommenes Ersatzmittel für die Hundekotbeize abgab, sondern sogar viel besser wie diese einwirkte, ohne daß es nötig wäre, wie von anderer Seite empfohlen wurde ¹⁾, kalklösende Salze zu der Beize zuzusetzen oder Maßnahmen zu treffen, um den Kalk aus dem Wasser zu beseitigen.

Über die Wirksamkeit solcher Mischungen klären uns die nachfolgenden Feststellungen auf:

Der pankreatische Saft enthält drei Fermente, von denen zu unseren Zwecken die wichtigsten Trypsin und Steapsin sind. Das Trypsin zersetzt die Eiweißstoffe und Steapsin die Fette. Beide Fermente sind in dem Pankreassaft als Zymogene vorhanden, d. h. in einer unwirksamen Form; infolgedessen liefern sie nur eine ungenügende Beizwirkung. Die Galle enthält hauptsächlich Fette zersetzende Fermente, die aber auch das Albumin zersetzen. Außerdem sind in der Galle Salze der Gallensäure vorhanden, die im hohen Grade Fette und Fettstoffe aufzulösen oder zu emulgieren vermögen, insbesondere besitzen sie im hohen Maße die Fähigkeit, das in den Schaffellen enthaltene Cholesterin, namentlich an den Wurzeln der Haare, aufzulösen. Was die Zersetzungs- und Auflösungsfähigkeit der Fette anbelangt, so ist die Galle viel wirksamer als der Pankreassaft.

¹⁾ Siehe das Deutsche Zusatzpatent Nr. 203 889 des Dr. RÖHM (S. 175).

Die Gallenfermente sind aber auch imstande, die Wirkung des Steapsins im pankreatischen Saft als eines das Fett zersetzenden Fermentes anzuregen, sie verleihen nämlich dem Pankreassaft, der in reinem Zustande eine sehr geringe Wirkung auf die Fette ausübt, eine hohe Zersetzungsfähigkeit derselben ¹⁾.

Zuletzt kann die Galle beim Beizen der Narbenspalte von großer Bedeutung sein, indem ihre Säuren leicht lösliche Kalkverbindungen bilden. Durch ausführliche Versuche wurde bewiesen, daß die Galle an sich imstande ist, große Kalkmengen aufzulösen. Setzt man einem harten Wasser Galle zu, so wird dadurch das Ausfällen von Calciumcarbonat und so das Rauwerden des Narbens verhindert; dieses Rauwerden des Narbens, das z. B. bei Verwendung von reinen Bakterienkulturen beobachtet wurde, wird durch Zusatz der Galle beseitigt.

Der Darmsaft enthält außer Carbonaten und Alkalien auch Enzyme, die noch eine leichtere Beizwirkung auf die Häute ausüben als die Gallenenzyme. Für sich allein verwendet, äußert der Darmsaft eine ähnliche Wirkung wie der Saft aus dem Pankreas, wenn man aber zum letzteren noch den Darmsaft zusetzt, so wird das wirksamste Ferment des Pankreassaftes, nämlich das die Eiweißstoffe zersetzende Trypsin, zur Tätigkeit angeregt, und nur auf diese Weise erreicht der Pankreassaft völlig die Eigenschaft, Eiweißstoffe aufzulösen ²⁾.

Die Verhältnisse, bei welchen solche Gemische am besten ihre Wirkung entwickeln, sind diejenigen, wie sie in Tierorganismen vorkommen; besonders spielt hier auch die Wärme eine wichtige Rolle. Die höchst zulässige Temperatur beträgt etwa 40°.

Aus den vorhergehenden Feststellungen ist ersichtlich, daß man verschiedene Wirkungsweisen mit den Säften des Pankreas, der Galle und der Eingeweide erreichen kann, die völlig davon abhängen, was am wichtigsten beim Beizen erscheint. Ähnlich wie die proteolytische Wirkung eines Gemisches dieser dreierlei Säfte durch Verwendung einer größeren oder geringeren Saftmenge des Pankreas und der Eingeweide erhöht oder vermindert werden kann, ebenso können wir die fettlösende und fettzersetzende Wirkung des Gemisches durch Verwendung einer größeren oder geringeren Menge Galle, eventuell von Galle und Pankreas, erhöhen oder vermindern. Endlich wird die Menge der Galle nach der Menge des Kalkes bemessen, welcher in dem zum Beizen verwendeten Wasser vorhanden ist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß ein verhältnismäßig geringer Zusatz von Galle sehr günstig zu wirken pflegt.

¹⁾ Siehe ABDERHALDEN, „Textbook of Physiological Chemistry“ 1906, S. 555; auch in der deutschen Ausgabe „Lehrbuch d. physiologischen Chemie“ (Berlin, Springer, 1909, 2. Aufl.). — ²⁾ Siehe Dr. E. ABDERHALDEN, „Biochemisches Handlexikon“ (Berlin, Springer, 1910 bis 1912).

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die auf diese Weise hergestellten künstlichen Kotbeizen im Vergleich mit dem Hundekot ungemein billig sind, weil die Galle und der Darmsaft zu sehr niedrigen Preisen beschaffen werden können, während man von dem Pankreassaft, der verhältnismäßig teurer ist, eine bedeutend geringere Menge benötigt, wenn er angeregt wird, als wenn man denselben in reinem Zustande verwenden würde.

Ein Vorteil dieser Erfindung liegt auch darin, daß man so bessere Beizen als aus dem Hundekot herstellen kann, weil — wie schon bemerkt — der letztere den Nachteil hat, daß er in manchen Fällen zu viel Eiweißstoffe auflöst. Sonst ist die Zusammensetzung der verbesserten Kunstbeize qualitativ dem Hundekot völlig gleich, weil dieser tatsächlich aus nicht verdauten Futterresten, aus Ausscheidungen der Galle, der Pankreasdrüse und der Schleimhäute des Darmes besteht. Das von dem Pankreassaft abgeleitete Trypsin, eventuell auch das Steapsin, können auch aus dem Pflanzenreiche hergestellt werden, indem z. B. bedeutende Mengen von Trypsin im Marke des Feigenbaumes vorkommen. Das Steapsin ist in nicht unbedeutenden Mengen im Saft vom Lein, Hanf, Mais und anderen vorhanden.

Es sei noch bemerkt, daß die Gallenfarbstoffe von völlig untergeordneter Bedeutung sind und unbeachtet bleiben können; die frühere Ansicht, daß sie das Leder mißfarbig machen könnten, ist nicht begründet.

Beispiel: 200 cm³ Gallensaft werden in 1 Liter Wasser mit einem Auszuge von 200 g gut zerkleinerten Darmes in 1 Liter Wasser und mit 100 g Pankreasdrüse in 1 Liter Wasser versetzt. Diese wässrige Lösung wird der Beizbrühe zugesetzt, je nachdem man die Beizwirkung zu haben wünscht. Man kann die Auszüge auch in fester Form erhalten, wenn man sie von Sägespänen oder Kieselgur aufsaugen läßt und dann bei 30 bis 40° trocknet.

Anspruch. Ein Verfahren zum Beizen von Blößen, charakterisiert durch Verwendung der Galle, der Ausscheidung der Pankreasdrüse und des Darmsaftes, sowie durch Verwendung der Mischung wirksamer Enzyme in jenen Stoffen oder dieser aus dem Pflanzenreiche bereiteten Enzyme, wesentlich wie beschrieben.

Prof. Dr. H. BECKER in Frankfurt a. M. erhielt ein E. P. 24 982 vom Jahre 1910, das gleichlautend beim D. R. - P. - Amte unter der Nr. B 55 388 IV/28a angemeldet wurde. Es lautet wie folgt:

„Von WOOD in Nottingham und von Dr. POPP und Dr. BECKER in Frankfurt a. M. wurde nachgewiesen, daß die Wirkung einer guten Beize von Hautblößen an die Entwicklung gewisser Bakterienarten gebunden ist.

Durch Reinzüchtung dieser dem Hundekot entstammenden Bakterien wurde ein Beizmittel geschaffen, das kurzerhand als eine Sicherheitsbeize bezeichnet werden kann, indem durch sie ein Überbeizen der Hautblößen vollständig vermieden wird. Die Leder werden voller. Sie verlieren keine überschüssige Hautsubstanz, so daß ein Dutzend sachgemäß bakteriologisch gebeizter Schaffelle etwa 250 g mehr wiegt, als ein Dutzend sonst genau gleich behandelter Schaffelle derselben Art und Herkunft, die mit Hundekot gebeizt wurden.

Die Wirkungsweise der Bakterienbeize fand in folgender Art ihre Aufklärung. Die in der Beize enthaltenen Bakterien sind mikroskopisch klein; sie dringen mit Leichtigkeit in das Innere der Haut durch die Poren. Auf den Oberflächen und innerhalb der Haut erzeugen sie ihre Stoffwechselprodukte und Enzyme. Diese Stoffe sind teils proteolytischer, teils lipatischer, auch diastatischer Art, so daß die eiweißreiche Zwischensubstanz der Haut abgebaut wird. Durch das schließlich entstehende Ammoniak, die Ammin- und Ammoniumbasen werden, unter Mitwirkung der durch die Bakterien erzeugten organischen Säuren, die Kalkseifen gespalten. Kalk und Fett werden teils gelöst, teils weiter zerlegt oder in eine Form übergeführt, die ein bequemes mechanisches Ausstreichen gestattet. Auch die Haarwurzeln wurden auf diese Weise gelockert, so daß auch die Haare leicht mechanisch entfernt werden können.

Dazu kommt als wesentliches Moment das Auftreten von Gasen, die durch die Tätigkeit der Mikroorganismen innerhalb der Haut gebildet werden. Diese Gase üben einen ganz leichten Druck auf ihre Umgebung aus. Die Struktur der Fasern wird gelockert, die Fibrillen werden einzeln aufgerichtet, ohne daß sie an wesentlicher Körpersubstanz verloren haben, und so entsteht ein festes, zähes und dabei doch weiches griffiges Leder. Man hat diese Beize dadurch zu verbessern gesucht, daß man den Bakterienkulturen noch Zusätze, z. B. organische Säuren und Salze beifügte.

Andere Beizarten, die auf einer direkten Schwächung der Hautfaser von außen her beruhen, können wohl auch ein Verfallen der Blößen herbeiführen. Aber infolge dieses Angriffes auf die Hautfaser ohne Aufrichtung der Fibrillen geht eine unmäßige Menge Substanz verloren, und dadurch wird ein hartes, blechernes, dünnes, leichtes Leder erhalten.

Zu diesen Beizarten gehören auch die reinen Verdauungsbeizen mit Pankreassaft, Darmsaft u. dgl. oder gereinigten Enzymen. Diese animalischen Enzyme sind kolloidal, also nicht diffusibel. Durch sie wird daher die Haut in der Hauptsache von außen her, von der Narben- und Außenseite aus, verdaut. Die Fasern werden, soweit sie überhaupt

den kolloidalen Enzymen zugänglich sind, von außen her abgetragen, ohne daß die Fibrillen gelockert und aufgerichtet werden. Sie werden also bei der Verdauungsbeize so weit geschwächt, daß allmählich wohl die Blöße verfallen erscheint, aber die Haut hat dann auch zu viel Substanz verloren, so daß u. a. sogar der Narben angedaut und zerfressen erscheint. Dadurch werden diese Leder auch dünner und leichter als diejenigen aus der Kot- oder der Bakterienbeize, ein Mangel, der jedem Fachmann offensichtlich ist.

Diese Gefahr wird besonders groß, wenn durch künstliche Mischungen von Körpersäften Komplikationen hervorgerufen werden, die substanzzerstörende Wirkung der Verdauungsenzyme intensiver gestaltet, ihre Nachwirkung nicht gebührend reguliert wird.

Diese animalischen oder Verdauungsenzyme und fettsplattendes Stoffe entstammen, soweit sie nicht dem Pflanzenreich entnommen werden, zum weitaus größten Teil den oberen Partien des Verdauungstraktus. Bei ihrer Anwendung ahmt man die rein enzymatischen und lipatischen Vorgänge in dem oberen Teil des Darmes nach, läßt aber die für die Verdauung und Kotbildung nicht minder wichtigen Vorgänge im Dickdarm und den sich anschließenden Teilen des Verdauungstraktus unberücksichtigt.

Hier sind in der Hauptsache die Bakterien und die von ihnen hergestellten vegetabilischen Enzyme wirksam. Sie zersetzen nicht nur die Bestandteile der Nahrung zum Teil durch Fäulnis, sondern auch die eiweißhaltigen Verdauungssekrete und die Galle, so daß nur geringe Mengen von ihnen verbleiben. In der Übertragung auf den Beizvorgang kommt somit die Anwendung der Bakterien, sowie der ihnen eigentümlichen Enzyme und Stoffwechselprodukte einer Einschränkung der übermäßigen Verdauungswirkung der Pankreas- und Verdauungssäfte, bzw. der animalischen Enzyme gleich.

So vollzieht sich die Verdauung und die mit ihr einhergehende Kotbildung unter einer gegenseitigen Regulierung, Anreizung und Hemmung der Verdauungssekrete mit den bakteriellen Vorgängen.

Die letzteren bilden die eigentliche Grundlage der Beize von Blößen in Kotbrühen.

Dies ergibt sich auch aus der rein praktischen Erfahrung, daß die Hundekotbeize, z. B. für Handschuhleder, eine wesentliche Besserung erfährt, wenn man den Kot erst mehrere Wochen oder gar Monate in sich vergären läßt. In dieser Zeit erfahren wohl die vorhandenen Mikroorganismen sowie ihre Stoffwechselprodukte und Enzyme eine Vermehrung, aber keinesfalls die aus den Organen des tierischen Körpers stammenden Verdauungssäfte, wo unter Verdauungssäften nur die in dem Verlaufe des Verdauungstraktus durch die Organe und Zellen des

tierischen Körpers hergestellten Säfte im Gegensatz zu den durch Bakterien hergestellten vegetabilischen Säften verstanden werden.

Nach der vorliegenden Erfindung sollen nun die Bakterienkulturen einschließlich ihrer Stoffwechselprodukte und Enzyme in Kombination mit einzelnen oder mehreren der durch den tierischen Körper selbst im Verdauungstraktus abgesonderten Stoffe zur Verwendung kommen, nicht nur damit jeder dieser Stoffe seine besondere Wirkung auf die Haut ausübt, sondern auch die geschilderte gegenseitige Beeinflussung und im besonderen Regelung der Wirkung stattfindet.

Nach dieser Feststellung mischt man zum Zweck der Herstellung einer künstlichen Beize für Hautblößen, je nach der Art und Vorbehandlung des Rohmaterials, je nach den an das fertige Produkt zu stellenden Anforderungen, die Bakterienbeizen oder Nährböden oder Kulturen mit den entsprechenden Verdauungssäften oder gereinigten animalischen oder vegetabilischen Enzymen, sowie mit fettsplattendem Mitteln, falls erforderlich, wie Mehl von Ricinussamen, Hanfsamen oder dergleichen oder Auszügen aus diesen oder mit Galle. Wo es erforderlich erscheint, kann man auch Lösungsmittel für Kalk, z. B. Zucker, Melasse, Ammoniaksalze, organische Säuren oder ihre entsprechenden Salze u. a. hinzufügen. Endlich kann man auch die einzelnen Operationen getrennt voneinander vornehmen, wobei es praktisch ist, sich wieder an die Vorgänge im Darm zu halten.“

Patentanspruch: „Verfahren zum Beizen von Häuten unter Benutzung von Bakterienkulturen, deren Stoffwechselprodukten und Enzymen, dadurch gekennzeichnet, daß in Verbindung mit diesen, und zwar zugleich mit ihnen oder nacheinander Verdauungssäfte, Mischungen von Verdauungsenzymen oder reine Verdauungsenzyme oder fettsplattendem Stoffe in der Beizbrühe verwendet werden.“

Ausführung: „Sollen z. B. besonders harte Ziegenfelle stark heruntergebeizt werden, so empfiehlt es sich, dem Bakteriennährboden eine geringe Menge Papayotin oder Papain beizuzufügen, und zwar, je nachdem es die örtlichen Verhältnisse erfordern, bei der Herstellung der Beizbrühe oder zum Ansatz für die Bakterienpropagation. Sind die Felle weniger hart, so daß es nur einer geringen Andauung bedarf, so läßt man die Blößen erst in einer schwachen Auflösung der Verdauungsfermente und danach in der Bakterienbrühe laufen. Dadurch wird der übermäßigen Verdauungswirkung rechtzeitig entgegengewirkt.

Besonders fettreiche Schaf- oder auch Ziegenfelle bringt man in eine Bakterienbeizbrühe, in welcher das Mehl von Ricinussamen oder Ricinuskuchen aufgeschwemmt ist. Das in diesem Mehl enthaltene fettsplattendem Ferment tritt alsbald in Wirksamkeit und die freiwerden-

den Fettsäuren bilden mit dem aus dem Abbau von Eiweißstoffen stammenden Ammoniak und verwandten Basen leicht lösliche Seifen.

Welche dieser Arbeitsweisen sich besonders empfiehlt, muß je nach den örtlichen Verhältnissen und den Anforderungen an das fertige Leder entschieden werden.

Jedenfalls sind aber in diesen Kombinationen Mittel gegeben zur Erzielung einer erhöhten Beizwirkung in vielen Fällen, wo eine Beize mit den einzelnen hier erwähnten Hilfsmitteln nicht genügende Wirkung erzielt.“

Dr. ED. KOHN in Prag erhielt ein A. P. 40 662 vom 15. August 1909 auf ein Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Mistbeize, dadurch gekennzeichnet, daß man Knochenmehl mit Pflanzensamen vermischt, mit Wasser zu einem Brei anrührt und der Gärung überläßt: Wenn man gekochte, gereinigte und getrocknete Knochen fein zermahlt und dieses Mehl mit etwas gut zerkleinerten Samen von Lupinen oder Bohnen (Pflanzeneiweiß) am besten im Verhältnis 10 : 1 vermischt, dieses Gemisch mit Wasser zu einem Brei anmacht und einer Gärung, die in drei bis vier Wochen vollständig verläuft, überläßt, so ist dieses so erhaltene Produkt ein vollkommener Ersatz für Hundemistbeize. Es gibt also Knochenmehl mit Bohnen, Lupinen oder irgend einem Pflanzeneiweiß enthaltenden Stoffe jenen Nährböden ab, in denen sich die für den Beizprozeß notwendigen Mikroorganismen entwickeln¹⁾. Die Blößen werden aus der Kalklauge zunächst in einem lauen Wasser von 26° geläutert und dann in ein auf etwa 42° erwärmtes, weiches Wasser gelegt, welchem der oben beschriebene Mistbeizersatz beigemischt wurde. Der Vorgang ist derselbe, wie wenn Hundemist zur Anwendung gelangte.

Nach einem weiteren A. P. 49 860 vom 15. April 1911 soll die Kunstbeize in der Weise hergestellt werden, daß Quark oder Casein in bekannter Weise zu Käse umgewandelt und dann mit Wasser zweckmäßig bis zur Erreichung einer gleichmäßigen Beschaffenheit angerührt wird, welcher Masse zur Beschleunigung des Prozesses noch etwa 10 bis 20 Proz. stickstoffhaltige Stoffe (z. B. Guano, gemahlene Knochen u. dgl.) zugesetzt werden, wobei das in der Beize enthaltene Wasser eventuell in geeigneter Weise ausgetrieben und die Beize, getrocknet erst am Verwendungsort für Gerbzwecke wieder mit Wasser angerührt werden kann.

Diese beiderlei Beizen haben sich als völlig wertlos erwiesen und wurden nur kurze Zeit hergestellt.

¹⁾ „Zur Biologie der Wasserbakterien“ im „Zentralblatt f. Bakteriologie“ 16 (2), 690, 1906.

IX. Abschnitt.

Die Kleienbeize.

Bei Herstellung von manchen Sorten von Oberledern werden die Felle nach der Kotbeize noch mit Kleie gebeizt. Das Verfahren wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daß man die Felle in ein Gemisch von Kleie und Wasser einlegt, wobei man 0,5 bis 1 Proz. Weizenkleie (also 5 bis 10 g Kleie auf 1 Liter Wasser) verwendet, und zwar bei einer Temperatur von 29 bis 35°. Die Brühe vergärt in 18 bis 24 Stdn. recht stark, wobei sich Gase in großer Menge entwickeln und schwache organische Säure bilden.

Die Säuren neutralisieren sämtlichen Kalk, der in der Kotbeize nicht neutralisiert wurde, und zwar allmählich und milde, wobei sie durch die bakterielle Tätigkeit in genau gewünschter Weise gebildet werden, als ob die Gärung in Anwesenheit von Kalkcarbonat erfolgen würde. Die sich entwickelnden Gase heben die Felle zur Oberfläche der Beize und ziehen die Fasern auseinander; der das Beizen beaufsichtigende Arbeiter stößt die Felle zum Boden nieder, aber man verwendet besser ein mit einer Haspel versehenes Beizgeschirr, das man nach Bedarf auch mit der Hand bewegen kann; auf diese Weise werden die Felle in der Brühe untergetaucht, ohne zu befürchten, daß sie beschädigt oder durchgestoßen werden; namentlich bei Narbenspalten (skivers) ist eine Haspel der Stange stets vorzuziehen.

Man läßt die Felle je nach Bedarf zwei- oder dreimal aufsteigen. Bei einigen Alaunledersorten wird überhaupt nicht mit dem Kot, sondern nur mit der Kleie gebeizt.

In England wird die Kleie in dem Beizgeschirr bei einer Temperatur von etwa 35° zerquetscht, darauf gibt man die Felle hinein und läßt die Beize tüchtig haspeln, bis sie völlig gleichmäßig ist, wobei die Temperatur gewöhnlich auf 30 bis 28° herabsinkt, wo dann die Gärung eintritt. Die zulässige Temperatur schwankt je nach dem Zustande der Felle und der obwaltenden Außentemperatur; sie kann im Winter höher sein als im Sommer, aber soll 32° nicht übersteigen. Auf dem Festlande wird in manchen Gerbereien die Kleie mit siedendem Wasser ab-

gebrüht, einige Stunden zum Abkühlen stehen gelassen und zum Beizen bloß das Kleienwasser verwendet; in diesem Falle ist die Gärung eine andere, als wenn die Kleie bei niedrigerer Temperatur zerquetscht wurde. Bei dem ersten Verfahren geht die Kleienstärke in Dextrin und Glykose über, die dann durch Bakterien unter Bildung von Säuren und Gasen (siehe S. 192 und 210) vergären; im zweiten Falle vergärt bloß die gelatinierte Stärke, und zwar durch andere Mikroorganismen, die wahrscheinlich diastatische Enzyme ausscheiden. Es entstehen dann bei der letzteren Gärung weniger Gase, als bei jener, wo die Kleie bei einer Temperatur von 35 bis 38° gequetscht wird. Die Temperatur wird bei der Vergärung ziemlich niedrig, etwa bei 25° gehalten. Die Kleie enthält genügend stickstoffhaltige Stoffe¹⁾, um den Bakterien die nötige Nahrung zu liefern, und bevor diese nicht erschöpft ist, braucht man nicht zu befürchten, daß die Felle beschädigt werden.

Auf dem Kontinent wird auch die sogenannte „süße“ Kleienbeize verwendet, wo die Gärung gar nicht zustande kommt, die Felle werden in dem wässerigen Aufguß der Kleie nur kurze Zeit, höchstens zwei bis drei Stunden, gehaspelt. Neben der mechanischen Wirkung des Reinmachens, das die frische Kleienbeize auf die Felle ausübt, erfolgt auch ein Weichmachen der Felle, was durch einige bisher nur wenig bekannte Bestandteile der Kleie hervorgebracht wird. Gewöhnlich wird aber die Kleienbeize sauer verwendet, und so blieben auch die Untersuchungen nur auf die letztere begrenzt.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung der Kleienbeize besteht darin, daß man die benötigte Menge Kleie zunächst einige Stunden in kaltem Wasser einweicht, dann eine genügende Menge heißen Wassers zusetzt, um die Temperatur auf 50° zu steigern; bei dieser Temperatur wirken die diastatischen Enzyme in der Beize schnell auf die Stärke ein und führen sie in leicht vergärende Zucker über. Man läßt die Temperatur auf 34 bis 35° sinken und setzt eine gewisse Menge starker Beize zu, um die Gärung herbeizuführen. Die Beize wird dadurch sauer und erreicht gewöhnlich in zwei Tagen ihr Maximum der Acidität, wo sie dann zur Verwendung geeignet ist. Die Kleie wird abfiltriert und bloß die milchige Brühe zum Beizen benutzt. Eine solche Beize wird häufig zur Herstellung von Sämschleder verwendet, wo die Schaffelle (Fleischspalte) darin einige Stunden vor dem Pressen gehaspelt werden. In Frankreich wird eine solche Beize auch bei Herstellung von schwedischem Leder verwendet. Die Kleie wird abfiltriert und man beizt bloß mit der sauren, bereits teilweise vergorenen, teilweise noch gärenden Brühe.

¹⁾ Die nach der KJELDAHL'schen Methode untersuchte Kleie enthielt 2,2 Proz. Stickstoff, was etwa 13 bis 14 Proz. Eiweißstoffen entspricht.

Das Filtrieren der Kleienbeize spart auch die Baumarbeit, womit sonst die den Fellen anhaftende Kleie beseitigt werden muß.

Es wurde kürzlich vorgeschlagen, den *Bacillus bulgaricus*, welcher die Gärung der Milch bei Herstellung des türkischen und bulgarischen „Yoghurt“ veranlaßt, zum Beizen zu verwenden. Dieser Bazillus vermag 2,5 Proz. Milchsäure zu erzeugen, also mehr als dreimal soviel, wie die gewöhnliche Milchsäurebakterie hervorzubringen vermag. Dr. HUGO KÜHL (*B. 129*) schlägt vor, diesen Bazillus in Mutterlaugen, die als Nebenprodukt bei der Fabrikation des Milchzuckers zurückbleiben, zu züchten und die Flüssigkeit als Beize zu verwenden. Wo also abgerahmte Milch oder Buttermilch zu haben wäre, könnte man sie derart ganz gut verwenden. Ein ähnliches Verfahren ist allgemein in Amerika gebräuchlich, wo ein abgedampftes Produkt unter dem Namen *Dermiforma* (s. S. 152 u. 154) in den Handel kommt.

Als einen Ersatz für die Kleienbeize, um den noch nach dem Erodin übriggebliebenen Kalk zu entfernen, hat FR. KATHREINER eine Lösung von *Anticalcium* (1 Tl. in 500 Tln. Wasser) verwendet, worin die Felle über Nacht verblieben. *Anticalcium* ist ein Gemisch von sulfonierten Säuren der Kresolderivate und besitzt antiseptische Eigenschaften, so daß seine Wirkung von derjenigen der Kleienbeize völlig verschieden ist; es wird von J. HAUFF in Feuerbach bei Stuttgart in den Handel gebracht.

1. Beschädigungen durch die Kleienbeize.

Das Kleienbeizen ist eine sehr wichtige und nützliche Operation in der Ledererzeugung, erfordert aber, wie alle Gärungsprozesse überhaupt, eine große Sorgfalt und Erfahrung bei seiner Verwendung. Obwohl es nicht so gefährlich und riskant ist wie das Kotbeizen, so können dennoch auch hier bedeutende Schädigungen vorkommen. In der Zeitschrift „Der Gerber“ (1882 bis 1900) erschienen ganze Serien von Artikeln über verschiedene Schädigungen durch die Kleienbeize von EITNER u. a. In diesen Artikeln sind vielleicht die sämtlichen bekannten Formen des Umschlagens der Kleienbeize beschrieben. PROCTER¹⁾ gibt eine bündige Darstellung der Kleienbeize, worüber der Leser auch in JETTMARS „Praxis und Theorie“, S. 157 bis 165, viel Wissenswertes findet. Es genügt demnach, hier kurz die Unfälle zu erwähnen, denen die Kleienbeize unterworfen ist; sie sind als Umschlagen der Beize allgemein bekannt.

1. Saures Umschlagen. Dieses kommt meist vor, wenn die Luft, wie beim Gewitter, mit Elektrizität geschwängert ist. Es erscheint als eine außerordentlich schnelle Bildung der Buttersäuregärung, die

¹⁾ In seinen „Principles“, S. 166 bis 170.

bisher nicht völlig aufgeklärt wurde. Die Felle schwellen an, werden durchsichtig und mürbe, und wenn auch die Gärung eingestellt wird, so lösen sie sich zu einem Gelee auf. Der einzige Weg, um die Felle vor Zerstörung zu bewahren, ist ein Zusatz von Kochsalz; dieses vermindert die Schwellung und pickelt tatsächlich die Felle. Wood hat bereits auf einer anderen Stelle bemerkt¹⁾, daß dieser Zusatz der Anfang des modernen Pickels war, was die Engländer „rising“ (= Schwellung) benannten. Eine stark saure Kleienbeize schwillt die Felle fast genau so an wie verdünnte Schwefelsäure und gibt man sie dann in eine Kochsalzlösung oder setzt man der sauren Brühe Kochsalz zu, so wird es von den Fellen absorbiert und diese werden beinahe so kräftig konserviert wie bei Verwendung einer Mineralsäure.

2. Faules Umschlagen entsteht unter völlig ähnlichen atmosphärischen Bedingungen wie das vorige und kann auch fast ebenso schnell eintreten. Statt sauer zu werden, schlägt die Beize in leichte Alkalität um und wird häufig bläulich schwarz, was gewisse chromogene Bakterien veranlassen; dabei verfallen die Felle wie in der Kotbeize. Sowohl die chromogenen als auch die übrigen vorhandenen Bakterien sind peptonisierende Organismen, die infolge der günstigen Umstände überhand nehmen und die Häute schnell zerstören, falls man ihrer Tätigkeit nicht Einhalt tut. Das beste Mittel ist, die Felle aus der Beize herauszunehmen und sie ohne jeden Verzug mit Säure und Kochsalz, wie üblich, zu pickeln.

3. Pickieren (engl. „Pinhole“) wird allgemein durch eine reißend schnelle Entwicklung von Gasen verursacht, die entweder direkt in der Beize oder in den kapillaren Zwischenräumen der Haut selber entstehen. Die Gase sammeln sich unter der hyalinen Schicht an und brechen zuletzt in kleinen Öffnungen durch. Eine im Aussehen ganz ähnliche Schädigung wird von Kolonien der die Gelatine verflüssigenden Bakterien verursacht, die sich im Narben entwickeln. Jede Kolonie bildet ein kleines Loch. Diese Störung wird gewöhnlich durch eine zu stark erhöhte Temperatur veranlaßt.

4. Schwammiges Leder kann entstehen, wenn die Felle in gesunder Beize zu lange verbleiben und man sie zu häufig emporsteigen läßt. Nur Erfahrung allein kann die richtige Dauer des Kleienbeizens angeben.

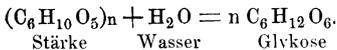
Einen besonderen Fall, wo die hyaline Schicht leicht angegriffen und ihr Glanz zerstört wurde, beschreibt EITNER („Der Gerber“ 1898, S. 204). Ohne daß an der Beizbrühe etwas Auffälliges wahrzunehmen

¹⁾ Siehe „The rising or pickling Process“ in Tanners' Year-Book 1912, S. 115.

wäre, überzieht sich die Oberfläche der Blößen mit einer schmierigen, weißlichgrauen Schicht, die aus einer Anhäufung des Kartoffelbazillus (*Bacillus megatherium*) besteht. Wenn dieser Bazillus in den Narben eindringt, so wird dieser durch die sich von der Bakterie ausscheidenden peptonisierenden Enzyme angegriffen; nach der Gerbung bleiben jene angeätzten Narbenstellen matt, so daß die ganze Oberfläche des Narbens mit dunkeln Flecken gesprenkelt erscheint, die den Kalkflecken sehr ähnlich sehen.

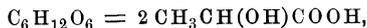
2. Gärungen der Kleienbeize.

Im Vergleich zu der Hundekot- oder Taubenmistbeize sind die in der Kleienbeize vorkommenden Gärungen ziemlich einfach. Wie wir später erfahren, besteht diese Beize fast zur Hälfte aus Stärke; diese wird durch die in der Kleie enthaltenen (und manchmal von Bakterien ausgeschiedenen) Enzyme in Glykose nach der folgenden Gleichung überführt:



Die Gleichung gibt die Umbildung in ihrer einfachsten Form wieder; tatsächlich ist sie mehr verwickelt, indem gleichzeitig verschiedene Dextrine und Zucker gebildet werden.

Die Zucker werden dann von verschiedenen Bakterienarten unter Bildung verschiedener organischer Säuren vergoren, etwa nach der Gleichung



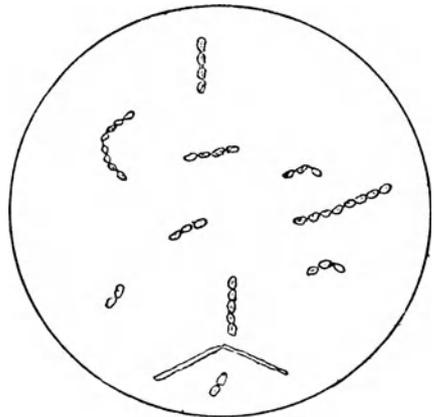
welche die Bildung der Milchsäure anzeigt.

Es werden außerdem Ameisen- und Buttersäure und noch kleinere Mengen anderer Verbindungen gebildet, wie wir noch sehen werden. Durch die weitere Gärung der Milchsäure und der gelösten milchsäuren Verbindungen wird bestimmt auch Buttersäure gebildet, wobei gleichzeitig Kohlendioxyd und Wasserstoff freigemacht werden:



Fig. 28 zeigt die Mikroorganismen der Kleienbeize, wie sie bei einer 1000fachen Vergrößerung beobachtet wurden. Die Probe war einer

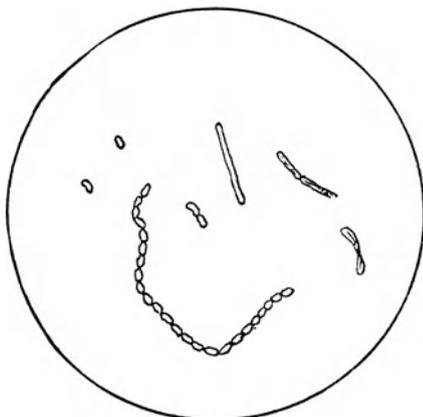
Fig. 28.



Organismen in der Kleienbeize
(1000 mal vergrößert).

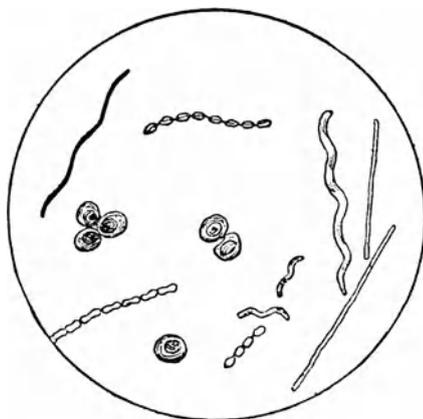
etwa drei Stunden alten Beize entnommen, gerade bei Beginn der Gärung; die Bakterie bildet verschieden lange Ketten, wobei sich die kleinen

Fig. 29.



Ketten der Gärungsbakterien
(1000fache Vergrößerung).

Fig. 30.



Vorgesprochenes Stadium der Gärung
in der Kleienbeize.

Ketten langsam in der Flüssigkeit bewegen. Nachdem die Gärung vorgeschritten ist, bilden sich längere Ketten (Fig. 29), von denen einige sehr schöne Bilder zeigen, wenn man sie auf dem dunkeln Untergrund beobachtet. Die anderen in der Kleienbeize anwesenden Bakterien und Bazillen (Fig. 30) kommen im weiteren Stadium vor, wie sich die Nährstoffe für Gärungsfermente verringern und wie sich zunächst die Buttersäure und zuletzt die faule Gärung zu entwickeln beginnt.

Eine leidliche Reinkultur erhält man durch Einimpfen eines sterilen Kleienaufgusses in ein vorher sterilisiertes Proberöhrchen, ohne daß man den Wattebausch herausnimmt und die Flüssigkeit mit einer frisch gemachten Kapillarpipette¹⁾ einführt. Das Proberöhrchen wird bei 30° in einem Brutschrank belassen, wobei sich die vergärenden Organismen rasch entwickeln; nachdem sich die Flüssigkeit getrübt hat, ein Beweis, daß sich die Bakterien entwickelt haben, wird ein anderes Röhrchen in der gleichen Weise mit

einer sehr geringen Menge der Flüssigkeit geimpft; mit dieser zweiten „Verdünnung“ werden dann noch fünf oder sechs weitere Röhrchen

¹⁾ Die Kapillarpipette wird aus einem Stück dünnen Glasröhrchens durch Ausziehen in der Bunsenflamme hergestellt und man steckt sie gefüllt durch den Wattebausch, ohne ihn herauszunehmen.

geimpft. In dem fünften Röhrchen findet man schon gewöhnlich eine Reinkultur des Gärungsorganismus der Kleienbeize, welchen WOOD *Bacterium furfuris* benannte. Diese Bakterie (siehe Fig. 32, S. 206) kommt zumeist in Paaren oder in Hantelformen vor, deren Zelle $0,75 \times 1,25 \mu$ mißt, ihre Größe schwankt unbedeutend. Die Bakterie bildet Ketten, von denen jene an der Oberfläche von einer Art Gelee eingeschlossen werden und ein iridisierendes Häutchen von Zooglöenform an der Oberfläche der Flüssigkeit bilden. Wenn die Nährstoffe in der Flüssigkeit erschöpft sind und der Säuregehalt zu groß wird¹⁾, sinkt das Häutchen zu Boden und die obere Flüssigkeit wird verhältnismäßig klar sein. Dies ist keine Sporenbildung und infolgedessen stirbt die Kultur bald ab, falls sie nicht in eine frische Nahrung übergeimpft wird. Die Flüssigkeit ist in den Röhrchen nach der Vergärung sowohl der Beize als auch der Reinkultur stets ein wenig klebrig.

Bacterium furfuris gehört wahrscheinlich zur Gruppe der Colibakterien, von denen manche die Milch und einige Zuckerarten unter Bildung von Milchsäure und Gasen vergären. Dies erklärt die Leichtigkeit, mit welcher die Gärung Platz greift, weil die Felle in der Beize in eine unermeßliche Menge von Bakterien hineinkommen, worin sich auch der beschriebene Organismus befindet.

EITNER hat behauptet („Der Gerber“ 1898, S. 570), daß die Wirkung der Kleienbeize nicht eine chemische sein kann, sondern hauptsächlich eine dynamische, die von den in der Brühe und in den Fellen gebildeten Gasen herrührt. Aber WOOD, obwohl er nicht ableugnet, daß die Gase eine solche Wirkung ausüben — er hat ja im Jahre 1893 („J. S. Ch. I.“ S. 426, 1893) nachdrücklich betont, daß die Gase das Aufsteigen und Aufblasen der Häute verursachen, so daß sie imstande sind, die Säuren besser zu absorbieren —, ist der Meinung, daß die Wirkung hauptsächlich eine chemische ist und durch die gebildeten schwachen organischen Säuren hervorgebracht wird, was auch experimentell nachgewiesen wurde. Die Untersuchungen, welche WOOD im Jahre 1887 zuerst allein begonnen, später mit Dr. W. H. WILLCOX zusammen ausgeführt hatte, beweisen entscheidend, daß die erzeugte Säuremenge, insbesondere die gebildete Milchsäure, völlig zu einer bestimmten Einwirkung auf die Felle genügt. Man hat in den Gerbereien tatsächlich 1,07 bis 2,34 g Gesamtsäure pro Liter gefunden, während in den künstlichen Kulturen nach Zusatz von Calciumcarbonat, die mit Reinkulturen des aus der Kleienbeize erhaltenen Bakteriums, 4,53 bis 11,44 g Säure pro Liter nachgewiesen wurden. Nun

¹⁾ CLAFLIN (*B. 92*) gibt bei der Fabrikation der Milchsäure die Säuregrenzen für das Milchsäurebakterium auf 0,02 bis 0,5 Proz. an. REYNOLDS GREEN (*B. 96*, S. 346) gibt die obere Grenze für das *B. acidi lactici* mit 8 Proz. Milchsäure an.

wirken die Spuren von Kalk in den Fellen in genau der gleichen Weise wie das Calciumcarbonat, sie neutralisieren einen Teil der von den Bakterien hervorgebrachten Säure und gestatten so, daß sich größere Säuremengen bilden, als wenn sie sich in der Brühe angesammelt hätte. Wenn man Lösungen der oben angeführten Säuren von angemessener Stärke bereitet und darin die Felle behandelt, so erhält man in 1½ Stunden dieselben Resultate wie bei 14 stündigem Beizen. Der Nachteil solcher künstlich hergestellten Flüssigkeiten rührt in der Praxis davon her, daß sie keine Partikelchen von Kleie oder Mehl enthalten; diese nehmen den Grund aus den Fellen mechanisch auf und liefern so ein besser gefärbtes Leder. Wenn das Fell zunächst in einer vollkommen reinen Beize gebeizt und dann in einer solchen künstlichen Kleienbeize gehaspelt wird, so erscheint das Leder völlig gleich, als ob es vorher in einer Kotbeize und dann in einer Kleienbeize behandelt wäre.

Die bei weitem wichtigste Wirkung für den Gerber ist die Auflösung der letzten Kalkspuren, die von der Kotbeize nicht aufgelöst wurden, und dies ist auch der Hauptgrund für ihre Verwendung, wo man eine schöne Farbe haben will und wo süße Gerbbrühen verwendet werden; für solche Ledersorten, wo man keine Hautsubstanz zu verlieren wünscht, verwendet man die Kleienbeize allein. Eine Kotbeize, wie sie zumeist die Oberledergerber verwenden, wird selten mehr als einmal in der Woche fortgelassen und enthält bedeutende Mengen von gelöstem Kalk; eine frisch angestellte Kotbeize enthält bloß 0,1 bis 0,3 g Kalk CaO im Liter; nach einer Woche anhaltendem Haspeln steigt der Gehalt auf 0,5 bis 0,8 g CaO im Liter. Man sieht leicht ein, daß eine Flüssigkeit, die bereits solch bedeutende Kalkmenge enthält, kein besonders gutes Mittel ist, um den Kalk völlig aus den Fellen zu entfernen, so daß man die Kleienbeize benötigt, um die Felle von dem in ihnen verbliebenen Kalk zu befreien.

EITNER behauptet, daß zu Anfang eine alkoholische Gärung stattfindet, worauf sie erst in eine Säuregärung unter Bildung von Gasen übergeht. Es ist nicht zu bezweifeln, daß bei Gerbbrühen solcher Vorgang der Essiggärung stattfindet, wie ANDREASCH („Der Gerber“ 1895, S. 193) nachgewiesen hat, aber in der gewöhnlichen Kleienbeize ist der Prozeß bestimmt ein anderer. Die Essigsäure, soweit man erkennen kann, entsteht aus der Dextrose direkt, ohne daß sich vorher Alkohol bildet, weil dessen Gegenwart in irgend einem Stadium der Gärung nicht nachgewiesen werden kann. Es wurde in keinem Stadium der Gärung weder Hefe gesehen ¹⁾ noch Alkohol vorgefunden ²⁾. J. O'SULLIVAN be-

¹⁾ „J. S. Ch. I.“ 1897, S. 513.

²⁾ Ebenda 1890, S. 28.

merkt, daß, obwohl dies nicht beobachtet wurde, es dennoch möglich sei, daß eine Bildung von Alkohol und seine Oxydation in Essigsäure gleichzeitig stattfinden, aber bestimmt sei es keine vorhergehende alkoholische Gärung durch Hefepilze, der eine Essigsäuregärung durch Bakterien nachfolgt, wie dies EITNER andeutet.

STIASNY macht auf eine Abhandlung von AUGUST FREUND „Über die Produkte der sauren Gärung von Weizenkleie“ aufmerksam¹⁾, der darin Capronsäure neben der Milch-, Ameisen- und Essigsäure, aber keine Propionsäure gefunden hat.

Aus den früher angeführten Versuchen können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

Die Stärke in der Kleie oder im Mehl wird zunächst durch die Wirkung des Cerealins, eines anorganischen Fermentes, in Glykosen und Dextrin überführt. Die Glykosen werden dann durch bestimmte Bakterienarten, wovon *Bacterium furfuris* die hauptsächlichste sein dürfte, unter Bildung von Milch-, Essig-, Ameisen- und Buttersäure und unter Entwicklung von Kohlendioxyd, Wasserstoff, Stickstoff und geringen Mengen Schwefelwasserstoff vergoren.

Von den Säuren wird in erster Reihe die Milchsäure gebildet; die Essigsäure entsteht direkt aus den Glykosen durch das obengenannte Bakterium, ohne eine vorherige alkoholische Gärung durch die Hefen.

Die Art, in welcher die Kleienbeize auf die Felle einwirkt, kann man folgenderweise zusammenfassen:

1. Die letzten Kalkspuren, welche durch die Kotbeize nicht beseitigt wurden, werden durch die bei der Gärung entstandenen organischen Säuren entfernt, worauf diese schwellend auf die Hautfasern einwirken. Dabei lösen die Säuren auch eine kleine Menge der Hautsubstanz auf.

2. Zugleich mit den vorhergehenden Prozessen werden die Felle durch die bei der Gärung entstandenen Gase aufgeblasen und emporgehoben, wodurch sie instand gesetzt werden, die Säuren ungleich besser aufzunehmen.

3. Der Grund wird von den Teilchen der Kleie oder des Mehles in der Beize mechanisch absorbiert.

Die weiteren Einzelheiten findet der Leser in den nachfolgenden Arbeiten von Dr. WILLCOX und WOOD, die zunächst vor der Society of Chemical Industry am 11. Dezember 1890²⁾ vorgetragen wurden. Diese Untersuchungen wurden zu dem Zwecke ausgeführt,

1. um die Gärungsprodukte, wie sie in der Praxis gebildet werden, genau kennen zu lernen;

¹⁾ „Journ. f. prakt. Chem.“ 3, 224, 1871.

²⁾ „J. S. Ch. I.“ 1890, Nr. 27, dann ebenda 1893, XII. Bd., Nr. 5, S. 422.

2. um zu entdecken, in welcher Weise das Ferment sowohl auf die zu vergärenden Stoffe als auch auf die Felle einwirkt;

3. um die Produkte der Reinkultur des Bakteriums zu prüfen, welches die Gärung verursacht.

3. Produkte der Gärung in der Kleienbeize

können in dreierlei Gruppen verteilt werden, und zwar in Gase, flüchtige und nichtflüchtige Stoffe.

1. Gase. Es wurde bereits festgestellt, daß das Ferment ein entzündbares Gas zugleich mit bedeutenden Mengen von Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff u. a. m. gebildet hat. Das entzündbare Gas wurde analog mit den Forschungen von TAPPEINER¹⁾ als Methan angesehen; aber es wurde bewiesen, daß es reiner Wasserstoff ist. Dabei wurde die Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen durch die folgende Methode bewiesen. Es wurde eine gewisse Menge der gebildeten Gase angesammelt und das Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff durch Absorption mit Kalilauge beseitigt; die übrigen Gase brachte man in einer Eudiometeröhre mit Sauerstoff zur Explosion. Die nach der Explosion verbliebenen Gase verminderten ihr Volumen über Kalilauge nicht, wodurch die Abwesenheit von Paraffinen und Olefinen nachgewiesen wurde.

Zur Analyse wurden zugleich 1½ Liter Gase in einer großen Flasche angesammelt, die mit einem Gummistopfen und einem Trichter, von etwa 180 cm² Fläche, versehen war. Diese Flasche wurde mit der Kleienbrühe gefüllt und dann über dem Haspelgeschirr umgekehrt. Das in der Flasche angesammelte Gas wurde sofort in eine andere mit Glasstopfen versehene und mit ein wenig der vergärenden Brühe abgedichtete Flasche gebracht. Es wurden neun Analysen, zumeist Doppelanalysen ausgeführt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Resultate von drei Doppelanalysen, die nach der HEMPEL'schen Methode ausgeführt wurden, wobei der Wasserstoff durch Verbrennen an der Luft über erhitztem Palladiumasbest bestimmt wurde.

Gase	A	B	C
Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff	21,9	25,2	42,4
Sauerstoff	1,0	2,1	3,6
Wasserstoff	53,1	46,7	28,2
Stickstoff	24,0	26,0	25,8

A rührt aus einem Geschirr her, das keine Felle enthielt, 1 bis 2 Tage alt.

B aus einem Geschirr mit Fellen, 2 bis 3 Tage alt.

C aus einem Geschirr mit Fellen, 3 bis 4 Tage alt.

¹⁾ Zeitschr. f. Biol. 24, 105.

Man sieht, daß die während der Gärung freigemachten Gase die gleichen sind, ob sich in der Beize Felle befinden oder nicht.

Der Schwefelwasserstoff ist bloß in geringen Mengen von 1 bis 2 Proz. zugegen; seine Gegenwart wurde durch Aspiration der in 1 Liter Kleienbeize enthaltenen Gase durch eine verdünnte Bleizuckerlösung mit einigen Tropfen Essigsäure nachgewiesen. Die Gase wurden durch Anwärmen der Flüssigkeit und gleichzeitiges Durchleiten von Luft freigemacht. Schwefelwasserstoff ist in den Gasen der Kleienbeize zugegen, ob sich darin die Felle befinden oder nicht, obwohl im ersten Falle in etwas größerer Menge. Die Menge des entwickelten Kohlendioxyds steigt mit der fortschreitenden Gärung an; auch der Sauerstoffgehalt wird größer, wogegen die Stickstoffmenge praktisch gleich bleibt. Man kann annehmen, daß ein Teil des freigemachten Stickstoffs im Wasser gelöst blieb, nachdem ein Anteil des Sauerstoffs von dem Ferment in seinen ersten Stadien verbraucht ist; der übrige Stickstoff dürfte wahrscheinlich durch Zersetzung der stickstoffhaltigen, in der Kleie enthaltenen Stoffe entstanden sein. Es sei hier bemerkt, daß die Kleie etwa den vierten Tag, manchmal auch früher, zu gären aufhört.

FRANKLAND und FREW in ihrer Abhandlung über die reine Gärung des Manitols und Dulcitol¹⁾ haben bewiesen, daß der freigemachte Wasserstoff und Kohlendioxyd durch Zersetzung der Ameisensäure gebildet werden, weil das Ferment Ameisensäure hervorbringt, wobei sich diese sofort in gleiche Molekülenanzahl von Kohlendioxyd und Wasserstoff spaltet. Wir sind auf Grund der im III. Abschnitt angeführten Versuche zu der Meinung berechtigt, daß Wasserstoff und Kohlendioxyd hier gerade von dieser jetzt besprochenen Gärung herrühren.

2. Die flüchtigen Stoffe bestehen aus Säuren und Aminen. Zunächst wurde die Abwesenheit von Aldehyden durch die Rosanilinreaktion und von Alkohol nach der LIEBENS-Jodoformprobe festgestellt.

Bei der Säurebestimmung wurden 15.670 cm³ der Flüssigkeit aus einem normalen Beizgeschirr entnommen, nachdem die Gärung ihren Höhepunkt erreicht hatte; diese wurden der Destillation unterworfen, dem letzten Anteil noch destilliertes Wasser zugesetzt und im ganzen 16.200 cm³ überdestilliert; das Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, das Ganze in einer Porzellanschale abgedampft, der Rückstand zunächst bei 100° und dann über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, man erhielt so 18,07 g Natronsalze der flüchtigen Säuren.

Diese Salze wurden mit 200 cm³ absolutem Alkohol und 20 cm³ starker Schwefelsäure behandelt, wobei sich Wärme und ein starker

¹⁾ „J. S. Ch. I.“ 892, Transact. 254.

Wood, Beizen der Felle.

Geruch von Äthylacetat und Butyrat entwickelte ¹⁾. Das Gemisch wurde 24 Stunden stehen gelassen und dann im Ölbade destilliert; die Temperatur blieb längere Zeit bei 81° und stieg zuletzt auf 96°. Es wurden 219 cm³ Destillat erhalten und dazu eine gesättigte Kochsalzlösung zugesetzt, wodurch aber die Ester von den flüchtigen Säuren nicht abgeschieden wurden. Das Ganze wurde nochmals mit dem gleichen Resultat umdestilliert.

Nachdem auf diese Art die Säuren in der Form von ihren Estern abzuscheiden, nicht gelungen ist, wurde das Gemisch von Estern und Alkohol qualitativ untersucht; 75 cm³ wurden in einem Destillierkolben mit umgekehrtem Rückflußkühler mit 80 cm³ N/1-NaOH eine halbe Stunde verseift, bis der angenehme Geruch verschwunden war. Es wurden 71 cm³ N/1-Salzsäure zugesetzt und der Rückflußkühler in üblicher Weise mit dem Apparat verbunden. Das Destillat war sauer. Die zunächst aufgefangenen 800 cm³ bildeten die I. Fraktion. Zum Rückstand wurde so viel Säure zugesetzt, wie zur Neutralisierung des Natriumhydrats nötig war und hierauf neuerdings 800 cm³ abdestilliert, welche die II. Fraktion bildeten. Die I. Fraktion roch stark nach Buttersäure, die II. nach Essigsäure. Die Fraktionen wurden dann jede für sich eine halbe Stunde mit einem Überschuß von Bariumcarbonat gekocht, dann filtriert und ausgewaschen, das Filtrat bis zur Trockne verdampft und bei 130° getrocknet.

Ein Teil des Bariumsalzes von der I. Fraktion, mit Alkohol und Schwefelsäure gekocht, gab den charakteristischen Ananasgeruch von Äthylbutyrat.

Die Lösung der Bariumsalze aus der II. Fraktion wurde durch Abdampfen konzentriert, ein Teil davon mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, das gebildete Bariumsulfat abfiltriert, das Filtrat sorgfältig mit Ammoniak neutralisiert und ein Teil davon mit einer Lösung von neutralem Eisenchlorid versetzt. Es entstand eine dunkelrote Färbung und beim Kochen schied sich ein fein verteilter Niederschlag von basischem Eisenacetat aus. Ein zweiter Teil der konzentrierten Lösung wurde mit Schwefelsäure gekocht und wies den scharfen Geruch von Essigsäure auf. Zu einer dritten Portion wurde Silbernitrat und ein kleiner Überschuß von Essigsäure zugesetzt; es schied sich ein feines Häutchen von Silber aus, ein Beweis, daß Spuren von Ameisensäure zugegen waren.

Nachdem so die Gegenwart von Butter-, Essig- und Ameisensäure in der Kleienbeize nachgewiesen wurde, schritt man zur quantitativen Bestimmung der Säuremengen, welche sich bei der normalen Gärung

¹⁾ „Der Gerber“, XVI. Jahrgang, Nr. 368, S. 4.

der Kleienbeize bei Abwesenheit von Fellen bilden. Zu diesem Zwecke wurden in einem reinen Krüge 200 g Weizenkleie mit 10 Liter destilliertem Wasser bei 38° zerquetscht, und nach Abkühlung auf 33° mit der Bakterie aus einer wirksamen, stark gärenden Beize geimpft; dies wurde in dem Beizraum ausgeführt, so daß die Gärung und die allgemeinen Umstände genau die gleichen waren. Nach 48 Stunden hörte die Gasentwicklung auf und die wirkliche Gärung war zu Ende. Die Flüssigkeit wies einen sauren, nicht unangenehmen Geruch auf und reagierte gegen Lackmuspapier sauer. Die Kleie wurde durch Musselin durchgeseiht, mit ein wenig Wasser ausgewaschen und gut ausgepreßt. Die Flüssigkeit ergab beim Abmessen 10 Liter. 3 Liter davon wurden für die Trennung und Bestimmung der flüchtigen Säuren verwendet, der Rest zur Untersuchung und Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren u. a. zur Seite gestellt. Zwei von den 3 Litern wurden mit 5 g reinem Calciumcarbonat in einen Destillationskolben gegeben und auf 1 Liter abdestilliert. Das Destillat war alkalisch gegen Lackmus und zeigte einen eigentümlichen Fischgeruch; das zurückgebliebene Liter Beize wurde zugesetzt und die Flüssigkeit abgedampft, bis das Destillat alkalisch zu reagieren aufhörte und bloß einen schwachen Geruch aufwies. Das alkalische Destillat gab mit

NESSLERS Reagens einen gelben Niederschlag,

AgNO_3 ein wenig braunen Niederschlages,

HgCl_2 einen gelblichweißen quarkartigen Niederschlag,

Bleizucker einen bräunlichweißen Niederschlag,

CuSO_4 einen schmutzigblauen Niederschlag, der beim Kochen in eine bräunliche Trübung überging.

Das Destillat wurde mit einem kleinen Überschuß von Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit auf einen kleinen Umfang verdampft. Zu einer Portion wurde Chloroform und alkoholische Kalilauge zugesetzt und die Flüssigkeit gekocht; man konnte keinen Geruch nach Isocyaniden wahrnehmen, so daß die Verbindung kein primäres Amin war. Die Phosphomolybdänsäure gab keinen Niederschlag, infolgedessen ist die Verbindung kein Alkaloid. Von den früher angegebenen Proben ist der Geruch charakteristisch, woraus man schließen kann, daß die Verbindung Trimethylamin ist. Wenn man die oben erwähnte konzentrierte Flüssigkeit von salzsaurem Trimethylammonium mit einem Überschuß von Platinchlorid zur Trockne verdampft, so fällt ein Platinsalz aus, das in Alkohol unlöslich ist. Um das Molekulargewicht festzustellen, reichte indessen die aus den 3 Litern erhaltene Salzmenge nicht aus.

Bei Bestimmung der flüchtigen Säuren waren im ganzen 100 cm³ N/1-Salzsäure zur völligen Neutralisation des verwendeten Calciumcarbonats nötig. Zunächst wurden 50 cm³ zugesetzt und weiter destil-

liert, das Destillat war bloß schwach sauer. Hierauf wurden vier weitere Fraktionen aufgefangen, nachdem bzw. 10, 10, 10 und 20 cm³ N/1-Salzsäure zugesetzt wurden¹⁾.

Die I. Fraktion wurde mit einem Überschuß von Bariumcarbonat gekocht, filtriert, das Bariumcarbonat mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne verdampft und die Bariumsalze bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet; die Salze wurden dann mit starker Schwefelsäure zersetzt, geglüht und das Bariumsulfat gewogen.

Die II., III. und IV. Fraktion wurde in völlig gleicher Weise behandelt; das Gewicht der so erhaltenen Bariumsalze, sowie das Gewicht und der Prozentgehalt des Bariumsulfats sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich:

Fraktion	Gewicht der Salze	Gewicht des Bariumsulfats	Proz. von Bariumsulfat
I	0,5585	0,4991	89,365
II	0,5060	0,4618	91,265
III	0,3167	0,2941	92,86
IV	0,4475	0,4252	95,02

Wenn man die Fraktionen I und II als Gemische von Bariumbutyrat und Acetat, die Fraktionen III und IV als Gemische von Bariumacetat und Formiat berechnet²⁾, so erhält man nachfolgende Resultate:

Fraktion	Gewicht der Salze	Bariumacetat	Bariumbutyrat	Bariumformiat
I	0,5585	0,4904	0,0681	—
II	0,5060	0,5030	0,0030	—
III	0,3167	0,2749	—	0,0418
IV	0,4475	0,2629	—	0,1846
Im ganzen . .	1,8287	1,5312	0,0711	0,2264

oder als freie Säuren:

Fraktion	Essigsäure	Buttersäure	Ameisensäure
I	0,2308	0,0385	—
II	0,2367	0,0017	—
III	0,1293	—	0,0170
IV	0,1237	—	0,0748
Im ganzen . .	0,7205	0,0402	0,0918

¹⁾ Dieses Verfahren wurde von FRANKLAND anempfohlen. Siehe „Journ. Chem. Soc. Trans.“ 59, 54, II. Anhang: „Bestimmung der flüchtigen Säuren mit Salzsäure“.

²⁾ Siehe „Journ. Chem. Soc. Trans.“ 59, 94, App. II.

3. Nichtflüchtige Verbindungen. Wenn wir die nichtflüchtigen Verbindungen betrachten, so finden wir, daß sie aus Säuren und nichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen bestehen. Zur Untersuchung derselben wurden die übriggebliebenen 4 Liter der untersuchten Beize bis auf 1 Liter verdampft und filtriert; der Rückstand (aus Stärkesubstanz bestehend) wurde gut ausgewaschen, die Waschwässer zu dem Filtrat zugesetzt, das Ganze in einen großen Destillierkolben gegeben und unter fortwährendem Zusatz von destilliertem Wasser, bis das Destillat nicht weiter sauer war (was einen Zusatz von 4 Litern destilliertem Wasser erfordert hatte), destilliert. Nachdem ein weiteres Absetzen von festen Stoffen das Kochen gefährlich machte, wurde die Flüssigkeit nochmals filtriert und aus dem Rückstande die sämtliche Säure ausgewaschen. Es wurde gefunden, daß der Rückstand aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen und Calciumphosphat bestanden hat, außerdem Spuren von Calciumoxalat enthielt, die beide aus der Kleie herrührten.

Die klare Flüssigkeit mit den nichtflüchtigen Säuren und den übrigen Verbindungen wurde konzentriert und auf 500 cm³ verdünnt; sie war dunkelbraun gefärbt und reagierte gegen Lackmus stark sauer. Nachdem sie noch Spuren von flockigen Stoffen enthielt, wurde sie nochmals filtriert.

Die Gegenwart von Milchsäure wurde in folgender Weise ¹⁾ nachgewiesen: 10 cm³ der Flüssigkeit wurden mit 2 cm³ starker Schwefelsäure in einen kleinen Destillierkolben gegeben und mit etwa 0,5 g Kaliumchromat, in ein wenig Wasser gelöst, versetzt. Es wurde destilliert und die Dämpfe in einem in kaltes Wasser untergetauchten Proberöhrchen aufgefangen; nach Zusatz von einer mit Schwefeldioxyd entfärbten Magentalösung zu der im Proberöhrchen vorhandenen Flüssigkeit wurde diese durch den aus der Milchsäure gebildeten Formaldehyd rot gefärbt; auch der Aldehyd wurde durch seinen Geruch nachgewiesen. Es ist dies ein außerordentlich empfindlicher Nachweis für die Milchsäure und ist, soweit dem Autor bekannt, in dieser Form ganz neu.

Für 10 cm³ der untersuchten Flüssigkeit wurde der Zusatz von 2 cm³ starker Schwefelsäure und 1 g Kaliumchromat als das beste Verhältnis gefunden. Die Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Bernstein-, Malein-, Weinstein- und Citronensäure geben diese Reaktion nicht.

Die Flüssigkeit wurde noch auf Bernstein- und Maleinsäure in folgender Weise geprüft: 25 cm³ der untersuchten Flüssigkeit wurden durch eine 1/2 stündige Behandlung mit reiner Tierkohle entfärbt, dann filtriert, die Kohle ausgewaschen, um die Säure zu entfernen, und das

¹⁾ Nach WINDISCH, „Wochenschr. f. Brauerei“ 13, 214, 1887.

Filtrat eingedampft; hierauf wurde Ammoniak in kleinem Überschuß zugesetzt und der Niederschlag von Calciumphosphat abfiltriert. Zu dem Filtrate wurde Calciumchlorid in kleinem Überschuß zugesetzt, um die Phosphate zu beseitigen, die Flüssigkeit abfiltriert und das Filtrat sorgfältig mit Salzsäure neutralisiert; ein Zusatz von neutralem Eisenchlorid gab keinen Niederschlag, ein Beweis, daß Bernsteinsäure nicht zugegen ist. Zu dem Rest wurde das gleiche Volumen absoluten Alkohols zugesetzt und die Flüssigkeit gekocht; es entstand kein Niederschlag. Hierauf wurde das doppelte Volumen von absolutem Alkohol zugesetzt; es entstand kein Niederschlag. Nach Zusatz vom vierfachen Volumen von absolutem Alkohol fiel ein leichter weißer Niederschlag aus, der offenbar aus Dextrin bestand, nach der Art, wie er sich rund an den Seiten des Proberöhrchens angesetzt hatte und nach seiner Unlöslichkeit in Salzsäure. Hieraus wurde gefolgert, daß keine Maleinsäure vorhanden war und daß von den nichtflüchtigen Säuren bloß die Milchsäure gebildet wird.

Die Acidität wurde zuerst durch Titrierung von 10 cm^3 der Lösung mit N/10-Natronlauge bestimmt, wobei zur Bestimmung des Neutralisationspunktes glasiertes Lackmuspapier verwendet wurde. Die 10 cm^3 verbrauchten $6,66\text{ cm}^3$ N/10-Natronlauge, was $0,666\text{ cm}^3$ N/1-Milchsäure oder $0,7481\text{ g}$ Milchsäure pro Liter der ursprünglichen Beize entspricht.

Um die Milchsäure von den vorhandenen Farbstoffen und anderen Substanzen (Dextrin und löslicher Stärke) zu trennen, wurden 100 cm^3 der konzentrierten Flüssigkeit mit 10 g Tierkohle entfärbt, das Gemisch filtriert, die Tierkohle gut ausgewaschen, das Filtrat zur Trockene verdampft und 15 Tropfen N/10-Schwefelsäure zur Zersetzung der anwesenden Lactate zugesetzt; die Mischung wurde von neuem mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt von Milchsäure in einen Destillierkolben gegeben, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit destilliertem Wasser und reinem Calciumcarbonat gekocht. Die geringe Menge des vorhandenen Calciumsulfats wurde durch Kochen des Filtrats mit Bariumcarbonat getrennt und filtriert. Dieses Filtrat besteht aus einer Lösung von Calciumlactat; es wurde in einer Platinschale zur Trockene verdampft, der Rückstand bei 110° getrocknet, dann zunächst mit Äther, hierauf mit absolutem Alkohol ausgewaschen¹⁾.

Der unlösliche Rückstand wurde bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das Gesamtgewicht der erhaltenen Kalkverbindungen betrug (aus $\frac{4}{5}$ Liter Beize) $0,7661\text{ g}$, wovon beim Ausglühen $0,5493\text{ g}$

¹⁾ JUL. WLADIKA: „Zur Kenntnis der organischen Säuren in Fichtenbrühen“ in „Der Gerber“ **16**, 28, 1890.

verbrannten, und 0,1398 g CaO = 25,45 Proz. zurückblieben. Theoretisch enthält das Calciumlactat 25,69 Proz. CaO.

0,7661 g Calciumlactat in $\frac{4}{5}$ Liter Brühe entsprechen 0,9576 g Calciumlactat oder 0,7907 g Milchsäure pro Liter. Die Differenz zwischen dieser Bestimmung und der vorhergehenden durch Titration, nämlich 0,0426 g, dürfte wahrscheinlich von der Gegenwart einer kleinen Menge Lactate in der Beize herrühren.

Was die Wirkungsweise der Fermente auf die Kleie und Felle anbelangt, so sei zunächst die Zusammensetzung der Weizenkleie angeführt. Die Kleie enthält:

Wasser	14 Proz.	Fett	4 Proz.
Fibrin usw.	15 „	Lignose und Cellulose.	17 „
Stärke	44 „	Asche	6 „

Man sieht, daß in erster Reihe auf die Stärke eingewirkt wird, aber auch die Cellulose ist ein wichtiger Bestandteil¹⁾, und wir wollen erwägen, welchen Anteil sie bei der Gärung einnimmt. Zur Beantwortung dieser Frage wurde reine Cellulose in üblicher Weise aus der Baumwolle hergestellt und kleine Anteile davon in Proberöhrchen mit Hefewasser²⁾ als Nährboden eingegeben, die hierauf im Dampfkolben sterilisiert wurden. Zwei Röhrchen wurden mit einer Reinkultur der im Jahre 1889 gezüchteten Bakterie, zwei Röhrchen mit einer tätigen Kleienbeize geimpft, wogegen die letzten drei ungeimpft blieben; alle wurden in einem Brutapparate bei 30 bis 33° belassen. Den zweiten Tag waren die geimpften Röhrchen trübe, aber es entwickelte sich kein Gas, dagegen hatte sich eine Säure gebildet; nach 10 Tagen war die Cellulose noch vorhanden, auch konnte durch das Mikroskop keine Einwirkung nachgewiesen werden. Diese Versuche wurden mit Pepton als Nährboden wiederholt, aber mit dem gleichen Resultate. Es folgt hieraus, daß die Bakterie die Cellulose nicht anzugreifen vermag, und diese nimmt also keinen Anteil an der Gärung. Die Stärke und die stickstoffhaltigen Stoffe der Kleienbeize sind demnach die einzigen Substanzen, auf welche die Bakterie bei dieser Gärung einwirkt.

Aus der Tatsache, daß die zerquetschte Kleienbeize immer in gleicher Weise und bei sämtlichen Temperaturen von 20 bis 40° vergärt und daß stets die Stärke zersetzt wird, war vorauszusetzen, daß das Ferment fähig ist, die Stärke in ihrem ungelösten Zustande anzugreifen. Um dies festzustellen war nötig, im Laboratorium die Reinkulturen zu verwenden. Die üblich angewandten Methoden haben keine Aufklärung über diesen Teil der Untersuchung bringen können, denn würde man

¹⁾ „J. S. Ch. I.“ 1890, S. 27.

²⁾ 7 g Hefe in 100 cm³ Wasser gekocht.

z. B. die Flüssigkeit durch wiederholtes Aufkochen sterilisieren, so wäre dann kein Vergleich möglich, wie die Gärung in der Gerberei verläuft. Um diesen Schwierigkeiten auszuweichen, wurde die Stärke in trockenem Zustande in einem Trockenkasten sterilisiert, indem sie durch einige aufeinander folgende Tage mehrere Stunden auf 110° erwärmt wurde. Diese sterile Stärke wurde mit sterilem Wasser in Proberöhrchen mit sterilen Wattebüschchen vermischt. Acht Röhrchen wurden folgenderweise behandelt:

1. Sterile Stärke und Wasser.
2. Sterile Stärke und Wasser mit der Reinkultur geimpft.
3. Sterile Stärke und Hefewasser mit der Reinkultur geimpft.
4. Sterile Stärke und Asparagin mit der Reinkultur geimpft.
5. Hefewasser allein mit der Reinkultur geimpft.
6. Dextrin¹⁾ und Hefewasser mit der Reinkultur geimpft.
7. Lösliche Stärke²⁾ und Hefewasser mit der Reinkultur geimpft.
8. Stärkekleister und Hefewasser mit der Reinkultur geimpft.

Die Röhrchen wurden im Brutapparate bei 33 bis 35° belassen und jeden Tag nach dem früher bei der Stärkeprobe angegebenen Verfahren auf Säure geprüft. Sie blieben alle neutral, obwohl sich in allen, ausgenommen die Nr. 1, Bakterien entwickelt hatten. Diese Experimente wurden mehrmals, aber immer mit dem gleichen Resultate wiederholt. Hieraus folgt, daß dieses Ferment die Stärke weder in gelöstem, noch in ungelöstem Zustande angreift, gleich, ob sie allein oder mit stickstoffhaltigen Stoffen zugegen ist.

Nun war schon ziemlich lange bekannt, daß die Kleie ein unorganisiertes Ferment, das sogenannte Cerealin, enthält³⁾, welches die Stärke in Dextrin und andere Kohlehydrate zu verwandeln imstande ist; aber weil die Kenntnisse hierüber, die man sammeln konnte, sehr karg waren, und da dieser Stoff voraussichtlich eine wichtige Rolle bei der Gärung spielen dürfte, haben WOOD und WILLCOX reines Zerealin dargestellt und dessen Einwirkung auf reine Stärke untersucht.

Das Cerealin wurde aus 1 kg Kleie hergestellt, die mit 2 Liter destilliertem Wasser durch zwei Stunden bei 30° extrahiert wurde; das Extrakt wurde klar abfiltriert, mit 2 Liter starkem Weingeist (90 proz. Alkohol) versetzt und der flockige Niederschlag abgeschieden, dieser wurde dann auf einem Filter mit Alkohol ausgewaschen, mit absolutem Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet. Das so bereitete Cerealin ist eine amorphe, nicht völlig weiße Substanz, im Wasser schwer löslich,

¹⁾ Durch Fällung mit Alkohol bereitet.

²⁾ Durch Erwärmen der Stärke mit Wasser auf 50° durch 18 Stunden und Filtrieren hergestellt.

³⁾ WATTS „Dictionary“, neue Ausgabe. Cerealin wurde von MÈJE MOURLIÉS entdeckt; siehe „Comptes rendus“ 37, 351; 38, 505; 43, 1122; 48, 431; 50, 467.

obwohl dies voraussichtlich nur die Folge seiner Koagulation sein dürfte, so daß es vielleicht, in einer anderen Weise hergestellt, leichter löslich wäre, als dies bei der beschriebenen Methode der Fall war.

Um die Wirkung des Cerealins auf die Stärke zu untersuchen, wurden je 10 g reiner Stärke mit gleichen Mengen 40° warmem Wasser in zwei Kölbchen gegeben: zu Nr. 1 wurde 0,1 g Cerealin zugesetzt, Nr. 2 blieb frei. Die Kölbchen wurden 10 Stunden bei 40° gehalten, die klare Flüssigkeit abfiltriert und mit der FEHLING'schen Lösung untersucht. Nr. 1 reduzierte stark, ein Beweis, daß Glykose in beträchtlichen Mengen vorhanden ist, Nr. 2 übte keine Wirkung aus.

Durch Zusatz von Alkohol zu Nr. 1 wurde ein weißer Niederschlag ausgefällt; dieser wurde auf einem Filter mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet, nochmals in Wasser aufgelöst, durch Kochen mit $\frac{1}{20}$ Teil starker Schwefelsäure invertiert und dann mit Natronlauge neutralisiert. Die so erhaltene Flüssigkeit reduzierte die FEHLING'sche Lösung, ein Beweis, daß die Substanz Dextrin war. Ein starker Kleienaufguß (der also Cerealin enthält) wirkt also auf eine dicke Stärkeaufschwemmung verflüssigend ein, wobei Glykosen und Dextrin gebildet werden.

Man sieht hieraus, daß Cerealin sowohl die Glykosen als auch das Dextrin erzeugt, und zwar aus fester, sowie aus aufgeschwemmter Stärke. Dies ist von der größten Wichtigkeit, nachdem früher bereits WOOD bewiesen hatte, daß dieses Ferment die Glykose sehr leicht angreift.

Die Kleienbeizen wurden nochmals auf Gegenwart von Glykose und Dextrin untersucht, und dabei, wie bereits früher angeführt, festgestellt, daß sie nicht anwesend sind. Wir finden aber dessentungeachtet, daß nach Konzentration der Brühe beide in den früheren Stadien zugegen sind.

Aus der Kleienbeize wurden nach dem Zerquetschen 1 Stunde, dann 3, 6, 12 und 18 Stunden während ihrer Tätigkeit Muster gezogen. Diese wurden auf $\frac{1}{5}$ verdampft, filtriert und in zwei Portionen verteilt, von denen eine mit der FEHLING'schen Lösung untersucht wurde; die zweite wurde mit Alkohol versetzt, der weiße Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet, dann nochmals im Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure zwecks Inversion gekocht und zuletzt mit der FEHLING'schen Lösung untersucht.

Es wurden die umstehenden Resultate erhalten (s. S. 202).

In einem Kleienaufguß, der mit ein wenig Äther oder Chloroform (um die Gärung zu verhindern) versetzt wird, schreitet die Bildung von Glykose und Dextrin ununterbrochen weiter vor, so daß die Menge der Glykose anwächst, aber die Wirkung ist eine viel langsamere, als wenn Diastase zugegen ist; in 12 Stunden und bei einer Temperatur von 40° ist etwa die Hälfte der Stärke umgewandelt.

Stunden	1	3	6	12	18
Glykose oder Zucker, welche direkt die FEHLINGsche Lösung reduzieren	In bedeutender Menge zugegen	In geringer Menge anwesend	Abwesend	Abwesend	Abwesend
Dextrine, die erst nach der Inversion die FEHLINGsche Lösung reduzieren	In bedeutender Menge zugegen	Anwesend	Spuren	Geringe Spuren	Abwesend
Lösliche Stärke	Abwesend	Abwesend	Abwesend	Abwesend	Abwesend

Hieraus und aus einer weiteren Anzahl von Versuchen geht hervor, daß die Glykosen und das Dextrin vom Cerealin gebildet wurden, daß sie aber beinahe sofort, wie sie entstanden sind, von Bakterien zersetzt werden, so daß nach 3 Stunden in der Kleienbeize keine Glykose vorhanden ist.

Es ist also ersichtlich, daß die Säuren und Gase aus der in der Kleie enthaltenen Stärke herrühren, wobei die Stärke zunächst durch ein oder mehrere nicht organisierte Fermente in Glykosen übergeht, daß weiter die Glykosen von einem besonderen Organismus, zu dessen Ernährung die stickstoffhaltigen Stoffe in der Kleie dienen, zersetzt werden, daß dieser Prozeß mit oder ohne Felle in gleicher Weise vor sich geht, obwohl sich bei Gegenwart von Fellen ein wenig mehr Schwefelwasserstoff entwickelt, als wenn die Felle in der Kleienbeize nicht vorhanden sind.

Das Ferment wirkt auf die Felle nicht direkt ein. Dies kann man beobachten, wenn man ein Stück geäschterter Haut, in der ein bedeutender Anteil von Kalk als Carbonat enthalten ist, der Wirkung dieses Ferments aussetzt; in diesem Falle dauert die Wirkung viel länger an als in den Beizen, indem sie erst nach 15 Tagen vollendet ist, aber man kann die Felle in der resultierenden Brühe drei Monate belassen, ohne daß sie eine weitere Änderung als die Auflösung von Kalk erleiden, vorausgesetzt, daß durch geeignete Mittel der Bildung von Schimmelpilzen vorgebeugt wird, die durch Zerstörung der organischen Stoffe und der gebildeten Säuren die faulige Gärung herbeizuführen imstande wären.

Man war früher der Meinung, daß die Kleie für sich allein eine eigentümliche Wirkung auf die Felle ausübt, und vielleicht ist dies wirklich, wenn auch nur in geringem Maße, der Fall ¹⁾, da auf dem Festlande die süße Kleienbeize gelegentlich verwendet wird; wenn man

¹⁾ Siehe „Süße Kleienbeize“ in „Der Gerber“ 14, 257, 1888.

aber die Felle in ein Gemisch von Kleie und Wasser (in dem zum Kleienbeizen üblichen Verhältnis) eingibt und wenn man die Wirkung durch einen Zusatz von äußerst geringer Menge Quecksilberchlorür (1 Tl. auf 10 000 Tln. Wasser) verhindert, so wirkt dann die Beize auf die Felle nicht ein, und ausgegerbt sind sie hart und fest. Ähnliche Versuche wurden auch unter Zusatz von Äther und Chloroform, um die Gärung zu verhindern, im kleinen Maßstabe wiederholt, und zwar mit gleichen Resultaten.

Um zu erfahren, welche von den Säuren allein ihre Wirkung auf die Felle ausübt, wurden künstliche Beizen hergestellt, indem in 1 Liter Wasser

0,5 g Essigsäure und
1,0 g Milchsäure (spez. Gew. 1,210)

aufgelöst wurden. In diesen Beizen wurden die Felle 1½ bis 2 Stunden aussetzend behandelt, und die Felle wurden in einem ähnlichen Zustand befunden, als ob sie in einer Kleienbeize 12 bis 16 Stunden behandelt wären. Nach dem Ausgerben ergaben sie ein gutes Leder, das jenem aus gut kleiengebeizten Fellen in jeder Hinsicht völlig gleich war. Eine Anzahl von Versuchen wurde auch mit Schwefel- und Salzsäure angestellt, ob auch sie die gleiche Wirkung ausüben, aber die Resultate waren nicht zufriedenstellend.

Was nun zuletzt die Frage anbelangt, wie sich die Produkte der Reinkultur der Bakterien verhalten, so wurden gute Resultate erzielt, worüber noch später ausführlicher gesprochen wird; hier sei nur bemerkt, daß auch andere Organismen imstande sind, den Kleienaufguß in ähnlicher Weise zu vergären. —

Faßt man die Resultate dieser Forschungen bis zur jetzigen Zeit zusammen, so kommt man zu den folgenden Schlußfolgerungen:

1. Die Gärung wird durch einen spezifischen Organismus veranlaßt, der bisher nicht untersucht und vorderhand *Bacterium furfuris* benannt wurde.

2. In der Kleienbeize nehmen bloß Stärke und stickstoffhaltige Stoffe an der Vergärung Anteil, die Stärke wird zunächst durch Einwirkung von nicht organisierten Fermenten in Glykosen und Dextrin überführt; nur stickstoffhaltige Stoffe und diese Glykosen werden unter Bildung von Ameisen-, Essig-, Butter- und Milchsäure und gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff, Kohlendioxyd, Stickstoff und geringen Spuren Schwefelwasserstoff von den Bakterien zersetzt. In 1000 cm³ einer untersuchten Kleienbeize wurden vorgefunden an

Ameisensäure	0,0306 g
Essigsäure	0,2402 „
Buttersäure	0,0134 „
Milchsäure	0,7907 „
Zusammen	1,0749 g

Es wurde gefunden, daß die tätigen Kleienbeizen ungefähr 1 bis 3 g Säuren pro Liter enthalten.

3. Werden die Felle mit diesen Säuren in gleichem Verhältnis, wie sie in der Kleienbeize vorkommen, behandelt, so ist die Wirkung eine gleiche, erfolgt aber viel rascher als in der gewöhnlichen Kleienbeize.

4. Die Gase üben an sich selbst nur eine mechanische Wirkung aus, indem sie die Felle ausdehnen und emporheben, wodurch diese zur Aufnahme von Säuren besser befähigt werden.

In einer weiteren Abhandlung (im „J. S. Ch. I.“ 16, 510 u. f., 1897 veröffentlicht) haben WOOD und WILLCOX von ihren Arbeiten über die Reinkultur der Bakterie der Kleienbeize folgendes mitgeteilt:

4. Herstellung der Reinkulturen aus der Kleienbeize.

Zu den bereits angeführten Versuchen wurde eine im Jahre 1889 isolierte Reinkultur verwendet, die nicht aus einer einzigen Kolonie von der Gelatine, sondern von der S. 188 beschriebenen Verdünnungsmethode herrührte; um aber sicher zu gehen, daß die verwendeten Kulturen wirklich rein sind, haben sich WOOD und WILLCOX entschieden, den Bazillus aus einer Plattenkultur zu isolieren. Die ersten Versuche schlugen aus dem Grunde fehl, weil sich Beizorganismen und die Gelatine verflüssigende Bazillen in solcher Anzahl entwickelten, daß die Platten verdorben waren, bevor noch der Organismus, welcher die Gärung verursacht, Zeit zu seiner Entwicklung gefunden hatte; außerdem wächst der Organismus, den man direkt aus der Kleienbeize erhält, in der gewöhnlichen Nährgelatine nur schwierig. Es wurde daher eine spezielle Nährgelatine von folgender Zusammensetzung hergestellt:

Gelatine	100 g
Glykose	30 g
Salzlösung	200 cm ³
Wasser	800 cm ³

Die Salzlösung bestand aus 1 g Kaliumphosphat, 0,2 g Magnesiumsulfat, 0,1 g Calciumchlorid und 1000 cm³ Wasser ¹⁾. Es wurden PETRI-Schalen mit dieser Gelatine zuerst mit den angeblichen Reinkulturen der Bakterie geimpft, die in zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt wurden, aber man fand, daß sie bereits abgestorben waren. Es wurde daher in der Folge eine Modifikation der vorher beschriebenen Methode ²⁾ angewandt.

Eine Lösung der Nährglykose wurde mit einer tätigen Beize geimpft, und als die Flüssigkeit trübe geworden, impfte man daraus durch Ein-

¹⁾ Siehe FRANKLAND und FREW, „Trans. Chem. Soc.“ 1892, S. 255.

²⁾ „J. S. Ch. I.“ 1890, S. 28.

tauchen einer Platinnadel Proberöhrchen mit fester Glykosegelatine. Nach zwei Tagen entwickelte sich die Bakterie längs des Impfstiches. In der Fig. 31 sieht man, wie sich vier Tage nach der Impfung ein Gasbläschen in der festen Gelatine zu bilden beginnt. Den folgenden Tag war das Röhrchen zerbrochen, und es wurden von jenen Partien, wo sich die Gase am stärksten entwickelten, andere Proberöhrchen mit festem und flüssigem Nährboden geimpft. In den Nährglykoselösungen hatte sich rasch Säure gebildet. In den Gelatineröhrchen entwickelte sich die Bakterie gut in der Tiefe. Die nun reingemachte Kultur wurde in drei weitere Glykosegelatineröhrchen eingeimpft, wobei stets ein Glykoseröhrchen geimpft wurde. Von dem letzten dieser Röhrchen wurde 12 Stunden nach der Impfung eine sehr geringe Stoffmenge mit der Spitze einer Platinnadel entnommen und zu einer Strichkultur auf der Glykosegelatine verwendet. Nach 24 Stunden konnte man an der Oberfläche der Gelatine ein Wachstum in der Form von winzigen, voneinander gut abgesonderten Tüpfelchen beobachten.

Aus einem von diesen Tüpfelchen wurde ein Röhrchen geimpft und von diesem wieder einige Plattenkulturen angelegt. Die auf den Platten entwickelten Kolonien waren zweierlei Art, die Mehrheit war rund, gelblich und von geringerer Größe, die kleinere Zahl breitete sich auf der Gelatine aus und irrisierte leicht. Wenn die letzteren an der Oberfläche sich ausbreitenden Bakterien mit schwacher Vergrößerung untersucht wurden, so erschienen sie als kleine Milchtropfen mit einem fein gekörnten Inhalt; das Ganze war mit wellenförmigen Linien umgeben, welche genau die unregelmäßigen Konturen der Ausbreitung umgrenzen. Die Anzahl der kleinen in die Tiefe wachsenden runden Kolonien erreichte zu den auf der Oberfläche wachsenden Kolonien das Verhältnis 3 zu 1. Unter dem Mikroskop erscheinen die Bakterien dieser zweierlei Kolonien fast genau ähnlich und von regelmäßiger Größe, $0,75 \times 0,5 \mu$ und $0,7 \times 1 \mu$. Breitet man sie auf einem Deckgläschen aus, so mischen sie sich mit Wasser schwierig ab, als ob sie fettig wären. Beiderlei Kolonien, in Glykoseröhrchen eingeimpft, bilden Säure.

Die Existenz dieser beiden Organismen wurde in folgender Weise festgestellt: Es wurde ein Glykoseröhrchen aus einer stark gärenden

Fig. 31.

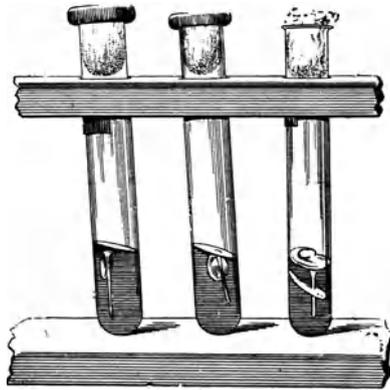
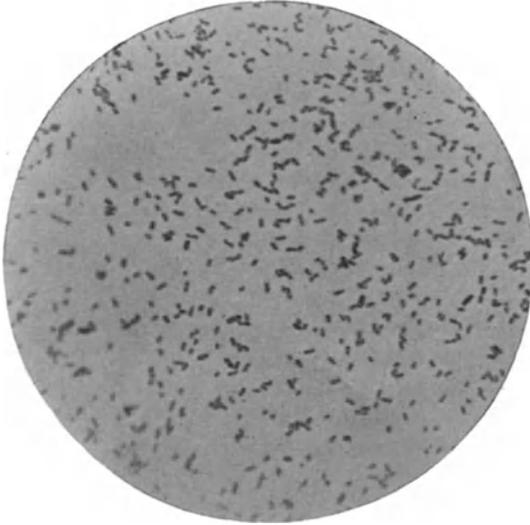
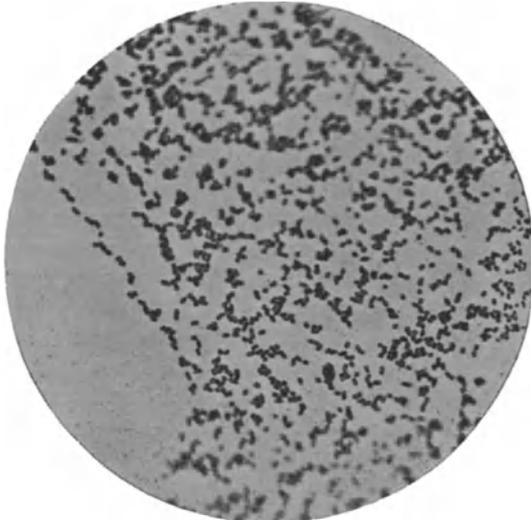
Kulturen des Bakteriums α
in Glykosegelatine.

Fig. 32.



Bacterium furfuris α .

Fig. 33.



Bacterium furfuris β .

Kleienbeize geimpft; nachdem sich die Flüssigkeit getrübt hatte, wurde daraus ein zweites Röhrchen mittels einer Platinnadel eingeimpft, aus diesem Röhrchen wurde die Gärung in zwei weitere Röhrchen überführt und aus dem letzten Röhrchen, zehn Stunden nach der Impfung, eine Plattenkultur angelegt. Es entwickelten sich neulich zwei Kolonienarten, die in jeder Hinsicht denjenigen genau gleich waren, die bei der Strichkultur erhalten wurden.

Aus diesen Resultaten und auch durch Vergleich der Gärungen, die von den Organismen aus der tätigen Kleienbeize¹⁾ und von jenen Reinkulturen der soeben beschriebenen Bakterien veranlaßt wurden, geht hervor, daß die Wirkung der Kleienbeize sehr wahrscheinlich eine symbiotische ist, an der zwei oder mehr Organismen teilnehmen.

5. Ausführung der Gärungen.

Während die Forscher mit der Isolation von Reinkulturen der Bakterie beschäftigt waren, führten sie zweierlei Gärungen mit den angeblichen Reinkulturen aus. Diese Gärungen (eigentlich nur die zweite von beiden, weil bei der ersten unglücklicherweise das Kölbchen zerbrach) dürften von bedeutendem Interesse sein, indem sie in die symbiotische Tätigkeit der beiderlei Organismen einiges Licht bringen.

Die erste Gärung mit Reinkulturen des *Bacterium furfuris*, aus einer ausgewählten Kolonie in Glykosegelatine erhalten, wurde am 16. September 1894 eingeimpft; die vergorene Flüssigkeit bestand aus:

Glykose	27 g
Pepton	1,4 g
Kochsalzlösung	140 cm ³
Wasser	860 cm ³
Reines Calciumcarbonat	10 g

Diese Flüssigkeit wurde in einen enghalsigen Literkolben mit Gummistopfen gegeben, dessen Hals mit einem engen, in Quecksilber getauchten Entwicklungsröhrchen versehen war und der unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln sterilisiert wurde. Die Gärung begann den zweiten Tag, erreichte ihre Höhe den sechsten bis achten Tag, hielt aber bis zum 39. Tage an, wo sich die Gase zu entwickeln aufhörten; die Gase wurden dann später untersucht. Nachdem die Gärung beendet war, wurde die Flüssigkeit zur Siedetemperatur aufgeköcht und auf flüchtige Säuren in gleicher Weise, wie S. 193 angegeben, geprüft.

Es wurden 140 cm³ N/1-Salzsäure zugesetzt und destilliert, das Destillat war sauer. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Destillat aufhörte, sauer zu sein, so wurde die I. Fraktion erhalten.

¹⁾ „J. S. Ch. I.“ 1892, S. 422.

Nach weiterem Zusatz von 10, 20 und 17 cm³ N/1-Salzsäure wurden weitere drei Fraktionen aufgefangen.

Die Fraktionen wurden mit überschüssigem Bariumcarbonat gekocht, filtriert, das Bariumcarbonat mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne verdampft und die Bariumsalze bei 130° zu konstantem Gewicht getrocknet¹⁾. Die Salze wurden durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt, geglüht und das Bariumsulfat abgewogen. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate:

Fraktion	Gewicht der Salze	Gewicht von Bariumsulfat	Proz. von Bariumsulfat
I.	1,2420	1,0915	87,88
II.	0,9915	0,9170	92,49
III.	1,2155	1,1980	98,56
IV.	0,6350	0,6230	98,11

Wenn man die I. Fraktion als ein Gemisch von Bariumacetat und Butyrat, die Fraktionen II, III und IV als Gemische von Bariumacetat und Formiat berechnet, so erhält man die folgende Zusammenstellung:

Fraktion	Gewicht der Salze	Bariumbutyrat	Bariumacetat	Bariumformiat
I.	1,2420	0,2630	0,9790	—
II.	0,9915	—	0,8933	0,0982
III.	1,2155	—	0,4400	0,7755
IV.	0,6350	—	0,2552	0,3798
Im ganzen . .	4,0840	0,2630	2,5675	1,2535

Wenn man die Säuren aus ihren Bariumverbindungen berechnet, so folgt hieraus:

Fraktion	Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure
I.	—	0,4607	0,1488
II.	0,0398	0,4204	—
III.	0,3143	0,2071	—
IV.	0,1539	0,1201	—
Im ganzen . .	0,5080	1,2083	0,1488

¹⁾ Siehe W. H. WILLCOX, „Note on the Estimation of Butyric Acid“ in „J. S. Ch. I.“, 21. November 1895.

Die gesamten flüchtigen Säuren belaufen sich auf 1,8651 g.

Die zurückgebliebene Flüssigkeit mit den nichtflüchtigen Säuren wurde der früher bereits angegebenen Prüfung auf Milchsäure (siehe S. 197) unterworfen und auch tatsächlich die Milchsäure nachgewiesen.

Die früher angewendete Methode zur Bestimmung der Milchsäure (S. 198) hat sich als ziemlich schwierig erwiesen, deshalb bemühten sich WOOD und WILLCOX, sie zu verbessern, indem sie die konzentrierte Lösung der nichtflüchtigen Säuren auf einem präparierten Bimsstein in einer Papierhülse mit dem SOXHLET schen Fettextraktionsapparat mit Äther extrahierten. Nach Wiederholung dieser Versuche fanden sie aber, daß diese Methode keine richtige Resultate gibt. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit N/10-Natronlauge titriert, wobei glasiertes Lackmuspapier als äußerer Indikator zur Bestimmung des Neutralisationspunktes verwendet wurde. Die Acidität ist gleich 2,438 g Milchsäure in 1 Liter der gärenden Flüssigkeit gefunden worden.

Es wurden dann noch mehrere weitere Gärungsversuche mit diesen Organismen ausgeführt, wobei festgestellt wurde, daß sich die gleichen Säuren bilden und die gleichen Gase entwickeln, so daß völlig gleiche Resultate herauskamen. Dabei schwankt aber die Menge der gebildeten Säuren und ihr Verhältnis untereinander, so daß man die Menge der Säuren bei einer bestimmten Gärung nicht mit genauer Sicherheit vorausbestimmen kann, wenn auch die Bedingungen, unter welchen man die Versuche ausführt, so gleichartig wie nur möglich gehalten werden.

In der folgenden Tabelle sind die Gesamtsäuren von vier Gärungen angeführt, um die Schwankungen in der Menge beurteilen zu können. Bei I ist die symbiotische Gärung durch die Bakterien α und β herbeigeführt, bei den übrigen bloß mit α allein:

Gärung	I	II	III ¹⁾	IV
Gesamtsäure in Grammen pro Liter .	2,4968	1,8651	0,9738	1,5636
Durchschnittlicher Prozentgehalt an Bariumsulfat in den Bariumsalzen der flüchtigen Säuren	89,17	91,76	95,4	93,6
Milchsäure in Grammen pro Liter . .	8,950	2,4380	1,4737	2,9700

¹⁾ 2 Liter gaben fast dieselbe Säuremenge wie 1 Liter Gärung. Bezüglich des Prozentgehaltes der Säuren s. die Tabelle S. 215.

Vergleichung der Säuren von der II. und III. ¹⁾ Vergärung.

Vergärung	Milch- säure	Ameisen- säure	Essig- säure	Butter- säure
II.	2,4380	0,5080	1,2083	0,1488
III.	1,4737	0,3914	0,5593	0,0231

Die III. Gärung in 2000 cm³ Kleienbeize.

Fraktion	Gewicht der Salze	Gewicht von Bariumsulfat	Proz. von Bariumsulfat
I.	0,7260	0,6535	90,01
II.	0,8150	0,7410	90,92
III.	2,1525	2,1342	99,15
IV.	0,3695	0,3627	98,16
V.	0,3530	0,3500	99,15

Bariumsalze berechnet als Bariumbutyrat, Acetat und Formiat.

Fraktion	Ba-Butyrat	Ba-Acetat	Ba-Formiat
I.	0,0597	0,6663	—
II.	0,0223	0,7927	—
III.	—	0,6662	1,4863
IV.	—	0,1469	0,2226
V.	—	0,1070	0,2440
Zusammen . .	0,0820	2,3791	1,9529

Hieraus berechnen sich die Säuren wie folgt:

Buttersäure.	0,0463 g
Essigsäure	1,1186 „
Ameisensäure.	0,7826 „

oder die Hälfte dieser Mengen in 1 Liter der gärenden Brühe.

Anmerkung. ADRIAN J. BROWN in Burton of Trent hat ein Muster von der bei obigen Versuchen verwendeten Glykose untersucht und gefunden, daß das Drehungsvermögen 95,6 Proz. reiner Dextrose entspricht. Das erhaltene Zinklactat besaß kein Drehungsvermögen.

Die Gase. Bei Untersuchung der sich entwickelnden Gase wurden jene von der Gärung der Glykose mit denjenigen der Kleienbeize unter genau gleichen Umständen verglichen. Die Gärungen wurden in offenen Gefäßen ausgeführt und die Gase in gleicher Weise, wie vorher beschrieben (S. 192), untersucht.

¹⁾ 2 Liter gaben fast dieselbe Säuremenge wie 1 Liter Gärung. Bezüglich des Prozentgehaltes der Säuren s. die Tabelle S. 215.

Durchschnitt von drei Analysen.

Gase bei Gegenwart von Fellen aus der	Kleienbeize Proz.	Glykose Proz.
Kohlendioxyd, CO_2	25,2	24,5
Sauerstoff, O_2	2,1	1,5
Wasserstoff, H_2	46,7	49,8
Stickstoff, N_2	26,0	24,2

Die Zusammensetzung der Gase ist also fast genau dieselbe, so daß sie wohl die früheren Schlußfolgerungen über die Veränderung der Stärke aus der Kleie in Glykosen vermittelt nicht organisierter Fermente (Cerealien) völlig bestätigen.

Bei den verschlossenen Gärungen wurden nur geringe Mengen Gase über Quecksilber gesammelt, weil es schwierig war, ununterbrochen größere Mengen von jenen Gasen anzusammeln, die sich in der Nacht entwickelt haben.

Bei der Gärung am 16. September 1894, wo die sämtlichen entwickelten Gase aufgefangen waren, wurden die Gase am Tage über Quecksilber, in der Nacht über warmem Wasser aufgefangen. Bei dieser Methode, welche die Gesamtmenge der entwickelten Gase nicht mit absoluter Sicherheit liefert, wurde die genaue Zusammensetzung der Gase von Tag zu Tag geprüft und kann auch die Menge des im Wasser absorbierten Kohlendioxyds mit ziemlicher Genauigkeit berechnet werden.

Die Gärung wurde in einem enghalsigen Literkolben ausgeführt, dessen Hals mit einem Entwicklungsrohr mit Quecksilberschluß versehen war und der unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln sterilisiert wurde. Die Temperatur wurde bei 25 bis 30° gehalten, die Gasentwicklung hielt 39 Tage an und nachdem sie aufgehört hatte, betrug die angesammelte Gasmenge 3435 cm³. Die Hälfte dieser Menge hatte sich in sieben Tagen entwickelt. Die Menge Kohlendioxyd, die während der ganzen Periode vom Wasser absorbiert wurde, betrug etwa 300 cm³. Das Diagramm (Fig. 34) zeigt, wie sich die Gase entwickelt haben, darin geben die Ordinaten das Volumen der Gase, die Abszissen den Zeitraum an. Die nachfolgende Tabelle (s. folgende Seite) zeigt die Zusammensetzung der Gase in verschiedenen Zeiträumen der Gärung. Von dieser II. Gärung wurde die chemische Analyse bereits S. 210 angeführt.

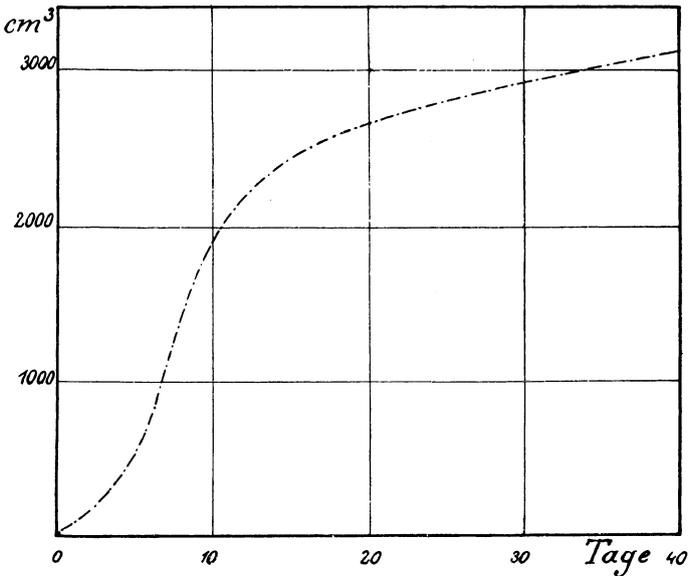
Die angesammelte Menge Kohlendioxyd betrug 1563 cm³ = 3,090 g; die Menge Kohlendioxyd, welche durch Zersetzung von Calciumcarbonat durch die gebildeten Säuren freigemacht wurde, betrug 667 cm³ = 1,3189 g. Das Volumen des angesammelten Wasserstoffs betrug 1086 cm³ = 0,973 g.

Prozentgehalt der bei der Vergärung
von 1000 cm³ Glykose entwickelten Gase mit reinem Ferment.
Vom 16. September 1894.

Tage	5	9	12	19	26—31	35—39	Durchschnitt Proz.
Kohlensäure, CO ₂ . .	53,7	56,4	44,3	52,6	55,6	43,2	49,9
Sauerstoff, O ₂	1,8	0,5	1,7	1,9	0,8	2,8	1,8
Wasserstoff, H ₂ . . .	35,8	34,6	41,2	30,3	34,7	31,8	34,8
Stickstoff, N ₂	8,7	8,5	12,8	15,2	8,9	22,2	13,5

Bei der III. Gärung versuchte man die genaue Menge des entwickelten Kohlendioxyds festzustellen, was bei der vorhergehenden Gärung

Fig. 34.



Gasentwicklung von einer Reinkultur des Bacterium furfuris.

nicht möglich war. Es wurde entschieden, das Kohlendioxyd durch Kalilauge zu absorbieren. Diese III. Gärung wurde in einem enghalsigen Zweiliterkolben ausgeführt, dessen Hals vermittelst eines Glasrohres mit zwei Kugeln, die starke Kalilauge enthielten, verbunden und mit einem unter Wasser getauchten Entwicklungsrohr versehen war; der

ganze Apparat war auf einer Eisenplatte aufgestellt und in gleicher Weise bei 25 bis 30° gehalten wie die vorhergehende Gärung. Die Gase entwickelten sich nur 21 Tage, also eine bedeutend kürzere Zeit, als bei der Gärung von 1000 cm³; dabei hat sich die Hälfte der Gase in den ersten acht Tagen entwickelt. Das Diagramm (Fig. 34) zeigt die Kurve für die vorhergehende Gärung, die in den ersten 14 Tagen stark ansteigt, aber hierauf plötzlich anhält. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde der Kolben samt dem Inhalt bis zum Sieden erhitzt, das darin befindliche freie Kohlendioxyd durch einen Luftstrom ausgetrieben und in den beiden Kugeln mit Kalilauge — wie während der Gärung — aufgefangen. Leider war die Bestimmung von Kohlendioxyd infolge eines Unfalles nicht möglich. Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Gase bei der III. Vergärung, ausgenommen das Kohlendioxyd.

Die bei der III. Vergärung von 2000 cm³ entwickelten Gase, ausgenommen CO₂.

In den Tagen	2—4	4—5	5—6	11	14—15	16—17	Durchschnitt
Sauerstoff, O ₂	3,4	2,2	1,5	0,42	0,9	2,4	1,48
Wasserstoff, H ₂	81,3	83,3	82,4	79,0	71,7	72,2	77,72
Stickstoff, N ₂	15,3	14,5	16,1	20,5	27,4	25,4	20,78

Das Gas von dem 18. bis 21. Tage wurde unglücklicherweise mit Luft vermischt. Wenn man die durchschnittliche Zusammensetzung der Gase (das Kohlendioxyd ausgenommen) vergleicht, die bei den beiden Gärungen angesammelt waren, so kommt man zu den folgenden Resultaten:

Die entwickelten Gase	Vergärung von	
	1000 cm ³ Proz.	2000 cm ³ Proz.
Sauerstoff, O ₂	3,57	1,48
Wasserstoff, H ₂	69,4	77,72
Stickstoff, N ₂	27,0	20,78

Wenn man den Sauerstoff und den zugehörigen Anteil von Stickstoff in dem Verhältnis abzieht, wie sie in der Luft enthalten sind, so findet man die Zusammensetzung der restierenden Gase aus den zwei Gärungen fast genau gleich:

Die entwickelten Gase	Vergärung von	
	1000 cm ³ Proz.	2000 cm ³ Proz.
Wasserstoff, H ₂	84,4	83,9
Stickstoff, N ₂	15,6	16,1
Zusammen . . .	100,00	100,00

Die Gase von einer III. Gärung wiesen fast genau die gleiche Zusammensetzung auf, die Gesamtmenge wurde nicht gemessen.

Eine bei diesen Gärungen bemerkenswerte Tatsache ist die Entwicklung von freiem Stickstoff, die recht selten — ausgenommen bei fäulnisserregenden Organismen — vorkommt, nachdem bei den meisten von Bakterien veranlaßten Gärungen nur die Gase Kohlendioxyd, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Sumpfgas (CH₄) vorkommen.

GAYON¹⁾ hat bei Untersuchung der Fäulnis von Eiern die Gase von großen Straußiern angesammelt und 29 Proz. Stickstoff gefunden; er fügt aber hinzu, daß dessen Gegenwart wohl von der Anhäufung einer gewissen Luftmenge in den Luftblasen vor der Fäulnis herrühren dürfte.

BÉCHAMP²⁾ hat gefunden, daß Hefezellen bei günstigen Umständen, wenn ihnen der Zucker vorenthalten wird, freien Stickstoff zusammen mit Leucin, Tyrosin und löslichen, durch Hitze gerinnenden Eiweißstoffen, einem Enzym, einem eigentümlichen Gummistoff, Phosphaten, Essigsäure, Alkohol und Kohlendioxyd erzeugen. Dies wäre wohl das einzige Beispiel, wo ein Forscher vermeintlich die Entwicklung von freiem Stickstoff durch Bakterien festgestellt hätte. Außerdem hat IMMENDORF³⁾ im Kot eine Bakterienart gefunden, die Ammoniumnitrat bildet, welche Verbindung sich, wie bekannt, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in Stickstoff und Wasser spaltet.

Sowohl aus den bakteriologischen als auch aus den chemischen Ergebnissen folgt, daß die Gärung, wie sie in der Praxis vor sich geht, eine symbiotische ist, an welcher zwei Mikroorganismen den meisten Anteil nehmen und recht wahrscheinlich in der Praxis die ganze Gärung verursachen. Dies wird durch Vergleich der Säuren bestätigt, die sich bei der Gärung in der Gerberei bilden, mit denjenigen, welche durch das Gemisch der beiden Bakterien α und β entstehen; die verhältnismäßigen Mengen sind fast die gleichen, wogegen bei der Gärung mit α

1) SCHÜTZENBERGER, „Fermentation“ 1876, S. 227.

2) WOODHEAD, „Bacteria and their Products“, S. 125.

3) „Die Stickstoffkonservierung im Stalldünger“ im „Journ. f. Landwirtschaft“ 13, 69.

allein weniger Milchsäure, dagegen mehr Ameisensäure gebildet wird, wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich ist:

Gebildete Säuren	Die Gärung hat stattgefunden			
	in der Gerberei	mit α und β	II. mit α	III. mit α
Ameisensäure	2,8	0,8	11,8	16,0
Essigsäure	22,5	16,4	27,9	22,7
Buttersäure	1,2	4,5	3,5	0,9
Milchsäure	73,5	78,3	56,7	60,2

Anmerkung. RUTE („Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. 44, 734, 1862) hat gefunden, daß die Gase im großen Darm 57,8 Proz. Stickstoff enthalten, und GAMGEE bemerkt, daß sie teilweise aus dem Blut diffundiert wurden, aber zum Teil bestimmt aus der bakteriellen Zersetzung der Proteide herrühren (GAMGEE, „Phys. Chem.“ 2, 467).

Die Essigsäure bildet sich, soweit man feststellen konnte, direkt aus der Dextrose, ohne daß vorher Alkohol gebildet wäre, denn die Gegenwart des letzteren konnte in keinem Stadium der Gärung nachgewiesen werden. Es wurde festgestellt, daß dieser Organismus weder in verdünnten Alkohollösungen noch im Hefewasser eine Wirkung ausübt oder irgend eine Säure bildet.

H. S. SHREWSBURY hat einige Analysen der Gase und flüchtigen Säuren ausgeführt und auch die Diagramme vorbereitet, wofür ihm hier gedankt sei. Zum Schluß sei bemerkt, daß gerade die Untersuchung dieser Gärung den Weg zur Untersuchung eines noch komplizierteren Prozesses, nämlich des Kotbeizens, gewiesen hat. Es ist leicht möglich, daß beide Prozesse in naher Zukunft ebenso fest begründet sein werden, wie die genau bekannten Gärungen in der Bierbrauerei, obwohl bei der Ledererzeugung die im Wege liegenden Hindernisse weit größer sind.

X. Abschnitt.

Bibliographie.

Die nachfolgende Bibliographie der Gerberei und Bakteriologie der Ledererzeugung ist wohl unvollständig, aber dürfte dennoch recht brauchbar sein. Sie enthält die meisten Werke, welche bei der vorliegenden Schrift benutzt wurden oder auf welche in dieser Schrift hingewiesen wird. Einige Angaben der älteren Werke rühren von Prof. Dr. ED. STIASNY her.

1. La Tannerie et la preparation des Cuirs. (M. S.) von DESBILLETES, hat sich nur in Bruchstücken erhalten.
2. L'Art de l'Hongroyeur au XVIII^e siècle par DE LA LANDE, 1764; ist in der Zeitschrift *Le Cuir* 1912 und 1913 neu abgedruckt.
3. The art of tanning and currying leather, with an account of all the different processes made use of in Europe and Asia for dyeing leather red and yellow, collected and published at the expense of the Dublin Society. To which are added Mr. PHILIPPO's method of dyeing the Turkey leather as approved of by the Society for the Encouragement of Arts, etc., and for which he had a reward of £100 and their gold medal for the secret. Also the new method of tanning invented by the late DAVID MACBRIDE, M. D., London, reprinted for J. Nourse, in the Strand, Bookseller to His Majesty. 1780.
4. Ausführliche Beschreibung der Lohgerberei von IGNAZ BAUTSCH, Dresden 1796.
5. Über die Bearbeitung der Tierhäute zu allen Gattungen von Leder von P. J. KASTELEYN. Leipzig 1797. Deutsche Übersetzung aus dem Holländischen.
6. Chemisch-technologische Grundsätze der gesamten Ledergerberei von S. F. HEMBSTÄDT. 2 Bde., S. 7 (Berlin 1805 u. 1807).
7. Dictionary of Chemistry and Mineralogy. 2 vols. A. and C. R. AIKIN, 1807.
8. Hand-Encyklopädie für das Gerben, Zurichten usw. des Leders von L. F. KUMMER (Berlin 1830).
9. Handbuch der gesamten Lohgerberei von Dr. CH. H. SCHMIDT (Weimar, Voigt, 1847).
10. Lehrbuch der Sohlledergerberei von Dr. G. W. BICHON (Berlin).
11. „Das Beizen der Glacé-Felle“ im Handbuch der Weißgerberei von ANTON BRÜGGEMANN (Quedlinburg und Leipzig 1857), S. 21.
12. Erfahrungen auf dem Gebiete der Gerberei von J. C. H. LIETZMANN (Berlin 1862).

13. „Das Behandeln in der Kleienbeize“ im Handbuch der Weißgerberei. Von Dr. W. J. GINTL (Weimar, Voigt, 1873), S. 51.
14. In der Zeitschrift „Der Gerber“ sind unter anderem folgende Aufsätze von W. EITNER erschienen: „Ersatz für Hundekot“ 1874/75, S. 39. „Hundekot“ 1874/75, S. 88. „Hundemistbeize“, S. 279. „Umschlagen der Kleienbeize im Sommer“ 1879, S. 137 u. f. „Ersatz für Kotbeizen in der Loh- und Weißgerberei“ 1880, S. 257 u. f. „Über Beize“ 1880, S. 138. „Beizverfahren (NESBIT)“ 1887, S. 257 u. f. „Beizverfahren (NORRIS)“ 1888, S. 1. „Kleienbeize, ihre Erscheinungen“ 1888, S. 207. „Die Praxis der Kleienbeize für die weißgaren Ledersorten“ 1888, S. 233 u. f. „Die englische Methode für die Chevrettengerbung, Beizverfahren“ 1889, S. 267. „Beizverfahren“ 1890, S. 243. „Hundemist-Kleienbeize“ 1893, S. 63, 135 u. f., 193. „Gärungserscheinungen in Gerbrühen“ 1895 bis 1897 von FRIEDRICH ANDREASCH. „Beizen und neue Beizmittel“ 1898, S. 41. „Über Zusammensetzung und Wirkungsweise der Mistbeize“ 1899, S. 31. „Vergleichende Bewertung gebräuchlicher Entkalkungsmittel“ von JOS. HILDEBRAND 1912, Nr. 905 u. 906, S. 129 u. f. „Oropon“ 1912, Nr. 918, S. 311.
15. The Manufacture of Leather von C. F. DAVIS (Philadelphia 1885), S. 335 u. f.
16. Traité pratique de la Fabrication des cuirs et du Travail des peaux von A. M. VILLON 1889, S. 407. Zweite Ausgabe von URBAIN J. THUAU 1912, S. 191 u. f.
17. „Methods of Bacteriological Research, with some account of Bran Fermentation“ von J. T. WOOD in J. S. Ch. I. IX, 1890, S. 27.
18. „The Theory and Practice of Tanning“ von W. J. SALOMON in Tech. Quarterly 1892, 5 (1 und 2), 81 bis 88.
19. „Further contribution on the Nature of Bran Fermentation“ von J. T. WOOD und W. H. WILLCOX, B. Sc., London, im J. S. Ch. I. XII, 1893, S. 422.
20. „The Chemistry of the Grainer Pit“ von T. PALMER und P. G. SANDFORD in J. Anal. and Appl. Chem. 1893, 7, 87 bis 95.
21. „Fermentation in the Leather Industry“ von J. T. WOOD in J. S. Ch. I. XIII, 1894, S. 218.
22. „The Bacteria of Stable Manure and their Action“ von Dr. E. HERFELDT in Bonn in J. S. Ch. I. XIV, 1895, S. 449 bis 452. Übersetzt und eingeleitet von J. T. WOOD. (Dieser Aufsatz enthält eine Bibliographie von 21 Artikeln.)
23. „Über die Beziehung der Bakteriologie zur Gerberei“ von Dr. Fr. H. HÄNLEIN im Zentralbl. f. Bakt. (II) 1895, S. 26.
24. „Die im Mist vorkommenden Bakterien und deren physiologische Rolle bei der Zersetzung derselben“ von S. A. SEVERIN, Zentralbl. f. Bakt. (II) Bd. I, 1895, S. 97, 160, 799; Bd. III, S. 628, 706.
25. „Beiträge zur Kenntnis des Schwitzprozesses in der Gerberei“ von SCHMITZ-DUMONT in Dinglers Pol. Journ. 1896, Bd. 301, S. 139 u. f., sowie J. S. Ch. I. 1896, S. 461.
26. „On a pure cultivation of a Bacillus fermenting Bran Infusions“ von J. T. WOOD und W. H. WILLCOX, London in J. S. Ch. I. XVI, 1897, S. 510.
27. „The Rationale of Bating“ von J. T. WOOD in Leather Industries, Sept. 1898.

28. „Notes on the constitution and mode of action of the Dung Bathe in leather manufacture“ von J. T. WOOD in J. S. Ch. I. XVII, 1898, S. 1010.
29. „Schwitzen“ in der Gerbereichemie, Sammlung von Aufsätzen von Dr. JULIUS v. SCHRÖDER, 1886 bis 1895, herausgegeben 1898.
30. „The Rationale of Drenching“ von J. T. WOOD in *Leather Trades Review*, 15. November 1898.
31. *Cantor Lectures on Leather Manufacture* von Prof. H. R. PROCTER, Society of Arts. II Lecture am 24. April 1899.
32. „Further notes on the Action of the Dung Bate“ von J. T. WOOD in J. S. Ch. I. XVIII, 1899, S. 990.
33. „Das Beizen der Blößen“ in *Praxis und Theorie der Ledererzeugung* von JOSEF JETTMAR (Berlin, Springer, 1901), S. 132 u. f.
34. „Das Beizverfahren“ in *Die Feinlederfabrikation* von J. BORGMANN (Berlin, M. Krayn, 1901), S. 65.
35. „Micro-organisms and Antiseptics in Tanning“ von F. JEAN in *Rev. Chim. Ind.* 1901.
36. *Die Zersetzung stickstofffreier organischer Substanzen durch Bakterien* von Dr. O. EMMERLING (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1902).
37. „Deliming, Bating, Puering and Drenching“ in *The Principles of Leather Manufacture* von H. R. PROCTER (London, E. & F. N. Spon, 1903), S. 152 u. f.
38. *La Tannerie* von LOUIS MEUNIER und CLÉMENT VANEY (Paris, Gauthier-Villars, 1903), S. 125 u. f.
39. „Bakteriologische Vorgänge in der Lederindustrie“ von H. BECKER in der *Zeitschrift für öffentliche Chemie* 1904, Jahrg. X, Heft XXIII.
40. „Untersuchungen über die Bakterien im Verdauungskanal des Rindes“ von P. ANKERSMIT im *Zentralbl. f. Bakt.* I, 6, Bd. 39, 1905, S. 359.
41. „Studien über fäulnisserregende anaerobe Bakterien des normalen menschlichen Darmes und ihre Bedeutung“ von F. PASSINI in *Zeitschr. f. Hygiene* 1905, Bd. 49, S. 135.
42. „A new process of puering or bating hides and skins“ von ALLEN ROGER in J. S. Ch. I. 1906, S. 103.
43. „Recent advances in the Bacteriology of Putrefaction“ von J. T. WOOD in J. S. Ch. I. XXV, 1906, S. 119. (Enthält eine Bibliographie von 21 Artikeln.)
44. „Über den Bakteriengehalt menschlicher und tierischer Fäces“ von M. LISSAUER im *Arch. f. Hygiene*, Bd. 58, S. 136. (Siehe auch Kochs Jahresbericht 1906, S. 195.)
45. „Character of the Bacterial Flora of Carnivorous and Herbivorous animals“ von A. HERTER in *Science N. S.* 1906, Bd. 24, S. 859.
46. *Leather Trades Chemistry* von S. R. TROTMAN (Griffin, 1908), S. 79.
47. „Le Rôle des Microbes dans la putrefaction des peaux en poils et en tripe et dans les confits“ von Dr. G. ABT in *Bull. Mens. du Synd. Gen. des cuirs et des peaux de France*, Nov.-Dec. 1908, S. 416.
48. *Il lavoro di calce* von ETTORE ANDREIS.
49. *Studio sulle pelli conciate all' Esposizione generali di Torino nel 1908*, illustrate da oltre 100 incisioni, von ETTORE ANDREIS.
50. *La concia nel 19 secolo. Tre distinte epoche, progresse irresistibile, scienza e practica* von ETTORE ANDREIS.

51. La concia al cromo. Conferenze sulla concia al cromo, tenuta all R. Conceria-Scuola italiana, rivedute et ampliate, von ETTORE ANDREIS.
52. Le materie prime della concia. Le pelli da cuoio von Dr. FERUCCIO TRUFFI (Turin, Hoepli 1910).
53. „Bakterien in der Lederindustrie“ von H. BECKER im Collegium 1909, S. 169.
54. „A new Chromogenic Organism“ von H. R. TROTMAN in J. S. Ch. I. 1909, S. 1238.
55. „Problems of the Leather Industry“ von H. R. PROCTER in J. S. Ch. I. 1910, S. 329.
56. Les Anaerobies von M. JUNGANO und A. DISTASO (Paris, Masson & Cie, 1910).
57. „The Bacteriology of the Leather Industry“ von J. T. WOOD in J. S. Ch. I. 1910, S. 666.
58. „Das Entkälken der geäscherten Blößen durch Säuren. Künstliche Mistbeizen“ in Moderne Gerbmethode von JOS. JETTMAR (Wien, Hartleben, 1913), S. 28 u. f.
59. „Das Entkälken und Beizen der Blößen“ im Handbuch der Chromgerbung von JOS. JETTMAR (Leipzig, Schulze & Co., 1913), S. 302 u. f.
60. The Seymour-Jones Anthrax Sterilization Method von ALFRED SEYMOUR-JONES (Bradbury, Agnew & Co., Ltd., Dezember 1910).
61. Über Fäulnisbakterien und deren Beziehungen zur Septikämie von G. HAUSER. Ein Beitrag zur Morphologie der Spaltpilze, 1885.
62. Bacteria and their products von G. S. WOODHEAD (W. Scott, 1891).
63. „Über die von Proteus vulgaris erzeugten Gifte“ von TITO CARBONE im Zentralbl. f. Bakt., 4. Dez. 1890.
64. Traité pratique de Bacteriologie von MACÉ (Paris, Bailliére).
65. „Recherches sur la putrefaction“ von BIENSTOCK in Ann. de l'Institut Pasteur, Bd. 13, S. 854.
66. „Ein Beitrag zur Kenntnis der Leichenverwesung“ von KLEIN im Zentralbl. f. Bakt. I, 25, S. 278.
67. „Schwefelwasserstoffbildung in den Stadtgräben und Aufstellung der Gattung Aerobacter“ von BEJERINCK im Zentralbl. f. Bakt. II, Bd. 6, S. 193.
68. „Über die Bildung gasförmiger Phosphorverbindungen bei der Fäulnis“ von C. STICH in den Mitteil. a. d. analyt. Laborat. d. Krankenhausapotheke Leipzig, S. 22.
69. „Bildung von Alkohol bei der Fäulnis von Proteinsubstanzen, die von Kohlehydraten befreit sind“ von D. VITALI in Bul. chimico-fermaceutico, Bd. 38, 1889, S. 729.
70. „Fadenziehendes Brot“ von J. BEHRENS im Wochenbl. d. landw. Vereins im Großherzogtum Baden, S. 569.
71. „Untersuchungen über die Ätiologie der Eiweißfäulnis, Milchfäulnis, Verhinderung der Fäulnis durch Milch, Darmfäulnis“ von BIENSTOCK im Arch. f. Hygiene, Bd. 39, S. 390.
72. „Über Eiweißspaltung durch Bakterien“ von A. E. TAYLOR in der Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 36, S. 487.
73. „Recherches sur la putrefaction de la viande de boucherie“ von H. TISSIER und MARTELLY in den Ann. de l'Inst. Pasteur, Bd. 18, S. 865.
74. „Bodenbakteriologische und bodenchemische Studien aus dem Poppelsdorfer Versuchsfelde“ von F. WOHLTMANN, H. FISCHER und PH. SCHNEIDER im Journ. f. Landwirtschaft 1904, S. 97.

75. „Fetzersetzung durch Mikroorganismen“ von KARL SCHREIBER im Arch. f. Hygiene, Bd. 41, S. 328. Auch im Zentralbl. f. Bakt. IX, S. 849.
76. „Die Zersetzung der Fette“ von OTTO RAHN im Zentralbl. f. Bakt., II. Abt., Bd. 15, S. 53.
77. „Sur la fermentation forménique de la cellulose“ von W. OMELIANSKI im Arch. des sciences biol., St. Petersburg, Bd. 11, S. 251. Auch im Zentralbl. f. Bakt. II, Bd. 8, S. 193.
78. DALLINGER und DRYSDALE in Monthly Microscopical Journal, Bd. X, S. 53 u. 245; XI, S. 7 u. 69; XII, S. 261; XIII, S. 185; XIV, S. 106.
79. „Die Verwandlung von der Glukuronsäure in l-Xylose“ von SALKOVSKI-NEUBERG in der Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 36, S. 261.
80. Études chimiques sur la Végétation von J. RAULIN (Paris 1870).
81. Die Spaltpilze von W. ZOFF (Breslau 1885).
82. A Text Book of Tanning von H. R. PROCTER (London, E. & F. N. Spon, 1885).
83. Micro-organisms and Disease von E. KLEIN (London, Macmillan & Co., 1886).
84. Manual of Bacteriology von E. M. CROOKSHANK (Lewis, 1887).
85. „Manures, Natural and Artificial“ von M. IVESON MACADAM in J. S. Ch. I. 1888, S. 79.
86. Methods and Formulae used in the Preparation of Animal and Vegetable Tissues von P. W. SQUIRE (Churchill, 1892).
87. Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie von A. JÖRGENSEN (Berlin, Parey, 1909, 5. Aufl.).
88. Microorganisms in Water von PERCY FRANKLAND und Mrs. FRANKLAND (Longmans, 1894).
89. Disinfection and Disinfectants von S. RIDEAL (Griffin, 1895).
90. Guide to the British Mycetozoa, Dept. of Botany, British Museum, von ARTHUR LISTER, 1895.
91. Les Ferments solubles von E. BOURQUELOT (Paris 1896).
92. „The Manufacture and Applications of Lactic Acid“ von A. CLAFFLIN in J. S. Ch. I. 1897, S. 516.
93. Einführung in das Studium der Bakteriologie von C. GÜNTHER (Leipzig 1906, 6. Aufl.).
94. Les Enzymes von J. EFFRONT (Paris 1899).
95. Fixierung, Färbung und Bau des Protoplasmas von A. FISCHER (Jena 1899).
96. Soluble Ferments and Fermentation von J. REYNOLDS GREEN (Cambridge, University Press, 1899).
97. The Mycetozoa von Sir EDWARD FRY und AGNES FRY (London, Knowledge Office, 1899).
98. Le Proteus vulgaris von L. FELZ (Paris, Baillière, 1900).
99. „Improvements in Bating Process“ in Leather Trades Review **34** [773], 21. Referat im J. S. Ch. I. 1901, S. 263.
100. Die Fermente und ihre Wirkungen von C. OPPENHEIMER (1909, 3. Aufl.).
101. „The Chemical Action of Bacillus Coli communis on Carbohydrates and allied Compounds“ von HARDEN im Journ. Chem. Soc. Trans. **79**, 610, 1901.
102. Traité de Technique Microbiologique von NICOLLE und REM-LINGER (Paris, Doin, 1902).

103. Sull Applicazione della Bilancia idrostatica per il controllo della concia delle Pelli von CARINI (Mailand 1903).
104. Traité d'Electrochimie von MAX LE BLANC (Paris 1904).
105. „The Role of Diffusion during Catalysis by Colloidal Metals and Similar Substances“ von HENRY J. S. SAND in Proc. Chem. Soc. 1904, Bd. 74, S. 356.
106. Chemistry of the Proteids von G. MANN (Macmillan, 1906).
107. Canning and Preserving Food Products, with Bacteriological Technique von E. W. DUCKWALL (New York 1905).
108. Précis de Coprologie Clinique von R. GAULTIER (Paris, Baillière, 1907).
109. Zur Erkenntnis der Kolloide von R. ZSIGMONDY (Jena 1905).
110. Allgemeine Chemie der Kolloide von A. MÜLLER (Leipzig 1907).
111. Die Absorption. Gesammelte Abhandlungen über Kolloide von J. M. VAN BEMMELEN (1910).
112. Die Bedeutung der Kolloide für die Technik von K. ARNDT (1911, 2. Aufl.).
113. Die Kolloide in der Biologie und Medizin von H. BECHOLD (1911).
114. Grundriß der Kolloidchemie von WOLFGANG OSTWALD (Dresden, Steinkopff, 1909).
115. Das Wesen der Enzymwirkung von W. M. BAYLISS, übersetzt von KARL SCHAR (Dresden, Steinkopff, 1910).
116. Grundzüge der allgemeinen Mikrobiologie von M. NICOLLE (1901).
117. Biochemie der Pflanzen, I. Bd. Enzymlehre von F. CZAPEK (1912).
118. Allgemeine Chemie der Enzyme von H. EULER (1910).
119. Die Enzyme von J. R. GREEN, deutsch von W. WINDISCH (1901).
120. „Über die interfibrilläre Substanz der Lederhaut bei Säugetieren“ von G. H. B. VAN LIER im Collegium 1909, S. 321.
121. „Practical Causerie on Deliming“ von ALEX. T. HOUGH in Tanners' Year Book 1909, S. 83.
122. „Beizen“ von W. APPELIUS in Techn. Briefen, Monatsheften der Zeitschrift „Häute und Leder“ 1909, Nr. 23.
123. „Kolloidchemische Beihefte“ von WOLFGANG OSTWALD (Dresden, Steinkopff, 1909 bis 1911).
124. „Verfahren zum Beizen von Häuten“ von OTTO RÖHM im Collegium 1909, S. 58.
125. „A Brief Review of Bacteriological Research in Phytopathology, with Bibliography“ von M. C. POTTER in Science Progress, Okt. 1910, S. 191.
126. La Chimie de la Matière vivante von J. DUCLAUX (Paris, Felix Alcan, 1910).
127. „Sensibilité de la peau verte et de la peau après l'échauffe, le pelains et les confits, à l'égard de la chaux, du sel et de l'acide acétique“ von GEORGE ABT und EDMUND STIASNY im Collegium 1910, S. 189.
128. „The Analytical Examination of Bating“ von H. G. BENNETT in Leather Trades Review 1911, S. 697 u. 972.
129. „Der Bacillus bulgaricus des Yoghurt in der Gerberei“, Ledertechnische Rundschau 1911, Nr. 25, und Collegium 1911, S. 459.
130. Lehrbuch der physiologischen Chemie von O. HAMMERSTEN (1910, 7. Aufl.).
131. Précis de Biochemie von E. LAMBLING (Paris 1911).

132. An Introduction to Bacteriological and Enzyme Chemistry von GILBERT J. FOWLER (Edward Arnold, 1911).
133. The Physical Chemistry of the Proteins von BRAILSFORD ROBERTSON (California 1911).
134. Verschiedene Aufsätze über die Geschichte der Enzymbeize von OTTO RÖHM, H. BECKER, G. EBERLE und J. T. WOOD im Collegium 1911, S. 201, 271, 276, 278, 281, 312 u. 324.
135. „The Fungi of Excreta“ von JAMES SCOTT in The Leather World 1912, 11. Jan., S. 21.
136. „Microbiology“, by various Contributors. Edited by CHARLES E. MARSHALL in Michigan (J. und Ch. Churchill).
137. Handbuch der physiologischen und pathologisch-chemischen Analyse von F. HOPPE-SEYLER und H. THIERFELDER (Berlin, Hirschwald, 1909, 8. Aufl.).
138. „Contribution à l'étude de la flore bacterienne de l'estomac et de l'intestin grêle chez les chiens“ im Archiv des Sciences biol. de l'Inst. imp. med. exp. de St. Petersbourg (Bd. 13, S. 421), auch KOCH 1908, Nr. 366, S. 70 von A. HOROWITZ.
139. Lehrbuch der physiologischen Chemie von E. ABDERHALDEN (2. Aufl., Berlin, Springer, 1909).
140. Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden von E. ABDERHALDEN (Berlin, Springer, 1909 bis 1912).
141. „Chemistry of the Cell-Nucleus“ von W. H. HALLIBURTON in Science Progress 1909, S. 197.
142. Fortschritte auf dem Gebiete der Lederindustrie von EDM. STIASNY. Sep.-Abdruck aus der Chem.-Ztg. (Cöthen 1908).
143. Fortschritte in der Gerbereichemie von FRANZ CH. NEUNER. Sep.-Abdruck aus der Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide (Dresden, Steinkopff, 1911).
144. Dynamik der Oberflächen von S. MICHAELIS (Dresden 1909).
145. A Guide to the Dissection of the Dog von V. C. BRADLEY (Longmans, 1912); auch „Nature“ vom 22. August 1912.
146. Chemie der Eiweißkörper von O. COHNHEIM (1911, 3. Aufl.).
147. „La pression osmotique et la mecanisme de l'osmose“ von V. GUIARD. Publ. de la Société de Chimie Physique (Paris 1912).
148. „Some Notes on the Enzymes concerned in the puering and bating process“ von J. T. WOOD und D. J. LAW in J. S. Ch. I. 1912, S. 1105.
149. „A Method for the quantitative determination of the falling of skin in the puering and bating process“ von H. SAND, J. T. WOOD und D. J. LAW in J. S. Ch. I. 1912, S. 210 und 1913, S. 398.
150. Essais du Cuir von HENRI BOULANGER in Société d'Encouragement (Paris 1907).
151. „A bacterial Study of the bating process“ von WM. CRUICKSHANK und FRANK H. WILSON in Journ. A. L. C. A. 1913, S. 180.
152. Handbuch der technischen Mykologie von FR. LAFAR. V. Bd. „Mykologie der Gerberei“ (Jena, Gustav Fischer, 2. Aufl.).
153. Manual of Bacteriology von R. T. HEWLETT (Churchill, 1912).
154. Lehrbuch der Bakteriologie mit besonderer Berücksichtigung der bakteriologischen Untersuchung und Diagnostik von L. HEIM (Stuttgart, Enke, 1911, 4. Aufl.).

155. R. ABEL, Bakteriologisches Taschenbuch für Praktikanten (Würzburg, A. Stuber, 1912, 6. Aufl.).
 156. H. PRINGSHEIM, „Die Variabilität niederer Organismen“ (Berlin, Julius Springer, 1910).
 157. Microbes et Toxines von E. BURNET, Bibliothèque de Philosophie Scientifique (Paris, Flammarion, 1911).
 158. „A lily disease“ von MARSHALL WORD in „Annales of Botany“, II. Bd., Nr. 7 (November 1888).
 159. „Étude sur la flore intestinal du cheval“ von CHOUKEWITCH in „Annales Inst. Pasteur“, 1911.
 160. „The Proteins“ von BRAILSFORD ROBERTSON, univ. of California vom 15. Oktober 1909, Nr. 129.
 161. PROCTER-PÄSSLER, „Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen“ (Berlin, Springer, 1901).
 162. Dott. AUGUSTO GANSSER, „Manuale del Conciatore“ (Milano, Ulrico Hoepli, 1913).
 163. PROCTER-JETTMAR, „Taschenbuch des Gerbereichemikers“ (Dresden, Steinkopff, 1913).
 164. „The acid deliming process“ von H. R. PROCTER in Tanners' Year Book 1913, S. 95.
 165. L. A. FLEMMING, „Practical Tanning“ (London, S. E., The Leather Trades Publishing Co., Ltd.), II. Ausgabe.
 166. „Über die Einwirkung verdünnter Säuren und Salzlösungen auf die Gelatine“ von H. R. PROCTER in Kolloidchemische Beihefte, II. Bd., 1910/11, S. 243.
 167. LAMB-JABLONSKI, „Lederfärberei und Lederzurichtung“ (Berlin, Springer, 1912).
 168. „Über die Produkte der Fäulnis der Gerste“ von K. LERMER in der „Zeitschrift für das gesamte Brauwesen“, 1902, S. 165. Auch KOCHS „Jahresbericht“ 1902, S. 524.
 169. G. VENTUROLI, „Concia delle pelli“ (Milano, Ulrico Hoepli), IV. Aufl. des Handbuchs von G. GORINI.
 170. Prof. Dott. VITTORIO CASABURI, „Concia e tintura delle pelli“ (Milano, Ulrico Hoepli, 1913).
 171. ALFRED SEYMOUR-JONES, „The Sheep and its Skin“ (London, The Leather Trades Review, 1913). Enthält „The Bacteriology of the Leather Industry“ von J. T. WOOD.
 172. „Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf einige gerbereitechnische Vorgänge“ von EDM. STIASNY im „Collegium“ Nr. 507 vom 6. Juli 1912, S. 289. Übersetzt aus dem „Journal of the A. L. C. A.“ 1912, S. 301. „Application of the law of Massaction to some reactions of the tanning process.“
 173. „Über anaerobe Bakterien im Rinderdarm“ von NEUBAUER im „Archiv f. wissensch. u. prakt. Tierheilkunde“, 31. Bd., S. 153, 1905.
-

Autorenverzeichnis.

Die Nummern beziehen sich auf die Bibliographie.

- ABDERHALDEN, EMIL** 139, 140.
ABEL, RUDOLF 155.
ABT, GEORGE 47, 127.
AIKIN, A. und C. R. 7.
ANDREASCH, FRIEDRICH 14.
ANDREIS, ETTORE 48, 49, 50, 51.
ANKERSMIT, P. 40.
APPELIUS, WILLY 122.
ARNDT, K. 112.
BAUTSCH, IGNAZ 4.
BAYLISS, W. M. 115.
BECHOLD, H. 113.
BECKER, HEINRICH 39, 53, 134.
BEHRENS, J. 70.
BELJERINCK, W. 67.
BENNETT, H. G. 128.
BICHON, G. W. 10.
BIENSTOCK 65, 71.
BORGMANN, JOSEF 34.
BOULANGER, HENRY 150.
BOURQUELOT, E. 91.
BRADLEY, O. C. 145.
BRÜGGEMANN, ANTON 11.
BURNET, E. 157.
CARBONE, TITO 63.
CARINI 103.
CASABURI, VITTORIO 170.
CHOUKEWITSCH 159.
CLAFLIN, A. 92.
COHNHEIM, O. 146.
CROOKSHANK, E. M. 84.
CRUESS, WM. 151.
CZAPEK, F. 117.
DAVIS, C. F. 15.
DALLINGER 78.
DE LA LANDE 2.
DESBILLETES 1.
DISTASO, A. 56.
DRYSDALE 78.
DUCKWALL, E. W. 107.
DUCLAUX, J. 126.
EBERLE, G. 134.
EITNER, WILHELM 14.
EFFRONT, J. 94.
EMMERLING, O. 36.
EULER, H. 118.
FELZ, L. 98.
FISCHER, A. 95.
—, H. 74.
FOWLER, GILBERT J. 132.
FRANKLAND, PERCY u. Mrs. 88.
FRY, SIR EDWARD u. AGNES FRY 97.
GANSSEER, AUGUSTO 162.
GAULTIER, R. 108.
GINTL, WILHELM J. 13.
GREEN, J. REYNOLDS 96, 119.
GIRRD, P. 147.
GÜNTHER, C. 93.
HAENLEIN, FRIEDRICH H. 23.
HALLIBURTON, W. H. 141.
HAMMERSTEN, OLAF 130.
HARDEN, A. 101.
HAUSER, G. 61.
HEIM, LUDWIG 154.
HERFELDT, E. 22.
HERMBSTÄDT, S. F. 6.
HERTER, A. 45.
HEWLETT, R. T. 153.
HILDEBRANDT, JOSEF 14.
HOPPE-SEYLER F. 137.
HOUGH, ALEX. T. 121.
JABLONSKI, LUDWIG 167.
JEAN, FERDINAND 35.
JETTMAR, JOSEF 33, 58, 59, 163.
JÖRGENSEN, A. 87.
JUNGANO, M. 56.
KASTELEYN, P. J. 5.
KLEIN, E. 66, 83.
KUMMER, L. F. 8.
LAFAR, FRANZ 152.
LAMB, M. C. 167.
LAMBLING, E. 131.
LAW, D. S. 148, 149.
LE BLANC, MAX 104.
LERMER, K. 168.
LIETZMANN, J. C. H. 12.
LISSAUER, M. 44.
LISTER, ARTHUR 90.
MACADAM, M. IVESON 85.
MACBRIDE, DAVID 3.
MACÉ 64.
MANN, G. 106.
MARSHALL, CHARLES E. 136.
MARTELLY 73.

- MEUNIER, LOUIS** 38.
MICHAELIS, S. 144.
MÜLLER, A. 110.
- NEUBAUER** 173.
NEUBERG 79.
NEUNER, FRANZ CH. 143.
NICOLLE, M. 102, 116.
- OMELIANSKI, W.** 77.
OPPENHEIMER, C. 100.
OSTWALD, WOLFGANG 114, 123.
- PALMER, T.** 20.
PÄSSLER, JOHANNES 161.
PASSINI, F. 41.
POTTER, M. C. 125.
PRINGSHEIM, H. 156.
PROCTER, HENRY R. 31, 37, 55, 82, 161, 163, 164, 166.
- RAHN, O.** 76.
RAULIN, J. 80.
- REMLINGER** 102.
RIDEAL, S. 89.
ROBERTSON, BRAILSFORD 133, 160.
ROGER, ALLEN 42.
RÖHM, OTTO 126, 134.
- SALKOWSKI** 79.
SALOMON, W. J. 18.
SAND, HENRY J. S. 105, 149.
SANFORD, P. G. 20.
SCHMIDT, CHRISTIAN H. 9.
SCHMITZ-DUMONT W. 25.
SCHNEIDER, PH. 74.
SCHREIBER, KARL 75.
SCHRÖDER, JULIUS V. 29.
SCOTT, JAMES 135.
SEVERIN, S. A. 24.
SEYMOUR-JONES, ALFRED 60, 171.
SQUIRE, P. W. 86.
STIASNY, EDMUND 127, 142, 165.
STICH, C. 68.
- TAYLOR, A. E.** 72.
THIERFELDER, H. 137.
THUAU, URBAIN, J. 16.
TISSIER, H. 73.
TROTMAN, S. R. 46, 54.
TRUFFI, FERUCCIO 52.
- VAN BEMMELEN, J. M.** 111.
VAN LIER, G. H. B. 120.
VANEY, CLÉMENT 38.
VENTUROLI, G. 169.
VILLON, A. M. 16.
VITALI, D. 69.
- WARD, MARSHALL** 158.
WILLCOX, W. H. 19, 26.
WILSON, FRANK H. 151.
WOHLTMANN, F. 74.
WOOD, JOSEPH TURNERY 17, 19, 21, 26, 27, 28, 30, 32, 43, 57, 134, 148, 149.
WOODHEAD, G. SIMS. 62.
- ZOPF, W.** 81
ZSIGMONDY, R. 109.

Namen und Sachregister.

- Absorptionserscheinungen** 53.
ABT, Dr. GEORGE 40, 56.
Acidität der Beizbrühe 39.
Agglutinin 117.
 „Alum“ 2.
Ameisensäure 8, 187, 208.
AMENDS Beize 154.
Amidverbindungen 125.
Amine 34, 129, 165.
 — im Hundekot 124.
Ammoniak in der Kotbeize 33.
Ammonium-carbonat 91.
 —-phosphat 36.
Analyse von Narbenspalten 5.
ANDREASCH, FRIEDRICH 190.
Anticalcium 185.
Antikörper 117.
Antitoxine 117.
Apparat zum Messen des Verfallungsgrades 65.
Arginin 109.
Äthylamin-butyrat 34.
 —-lactat 34.
 —-propionat 34.
Aschengehalt der Blößen 31.
Auswaschen des Kalks 4.
Bacillus a und b 128.
 — aus der Taubenmistbeize 134.
 — bulgaricus 189.
 — butyricus 93.
 — c 134.
 — coli commune 37, 76, 86.
 — d und e 90, 135.
 — erodiens 78.
 — liquefaciens 97.
 — megatherium 106, 187.
 — putrificus 85.
Bacillus subtilis 86.
Bacterium furfuris 189, 205.
 — pilline 88.
 — termo 97.
Bakterien im Hundekot 73, 80.
 — — Taubenmist 85.
 —, Wachstum der 88.
 —, Wirkung der 124.
Bakteriologie der Kotbeize 71.
Bauchspeichel 108.
BAYLISS, Dr. W. M. 102, 110, 111.
BÉCHAMP 213.
BECKER, Dr. HEINRICH 76, 132, 160, 178.
BEIJERINCK, W. 101, 167.
Bernsteinsäure 197.
Bibliographie 216.
BOEHRINGER Sohn 155.
BROWN, Prof. ADRIAN J. 210.
BÜTSCHLI 54.
Buttersäure 9, 40, 187.
 —-Gärung 93.
Calcium in den Enzymen 112.
 —-phosphate 35.
CARBONE, TITO 98.
Carbonylase 108.
CARINI 48, 50.
Cerealien 191, 200.
Chloroform 121, 151.
Cholesterin 115.
Clostridium 92.
Coenzyme 115.
DALLINGER 101.
Darmsaft 177.
DASTIN 106.
DEHERAIN 192.
Dermiforma 152, 185.
Dextrin 200, 201.
Diastase 104, 106.
Diastatische Enzyme 184.
Druck der Luft 45.
DRYSDALE 101.
ÉBERLE, Dr. G. 26, 109, 175.
EITNER, WILHELM 118, 140, 189.
Elektrometrischer Apparat 59.
Entkälken der Felle 37.
Enzyme 104.
 —, Darstellung der 130.
 —, Wirkung der 197.
Erepsin 115.
Erodin 141.
Eso 153.
Essigsäure 203.
EULER, Prof. HANS 106.
Exkremente, Zusammensetzung der 22.
FAHRION, Dr. 42.
Fäulnis 95.
 —, Chemie der 101.
 —-erreger 102.
Fermente 98.
 —, Gallen- 177.
 —, hydrolytische 107.
 —, iminolytische 108.
 —, oxylytische 108.
 —, peptolytische 98.
 —, proteolytische 98.
 —, verdauende 121.
 —, Wirkung der anorganischen 120.
Feste Stoffe, Einwirkung in der Beize 57, 137.
Fette in den Fäkalien 23.
Fettstoffe in den Häuten 114.
Flüchtige Stoffe in der Kleienbeize 193.

- FREUND 191.
 FREW 194.
- Galle**, Einwirkung der 127.
Gallen-farbstoffe 26.
 —-fermente 176.
 —-saft 26.
 —-salze 115.
- Gallerten**, Diffusion in den 56.
- GAMGEE 109, 123.
 Gärung, Bakterien- 187.
 Gärungen in der Kleienbeize 187, 207.
 Gärungsprodukte 89.
Gas-analyse 192.
 —-entwicklung in der Kleienbeize 192.
- GAYON 92, 214.
 Gelatine 45.
 —, Peptonisierung der 132.
Geschirrleder, Beizen von 17.
 Glycerin 115.
 Glykoformazin 12.
 Glykose 187, 191, 202, 212.
 Gneist oder Grund 41.
- GOLDING, J. 135.
 GOLDMANN 109.
 GRAM 76.
 Guano-Analyse 122.
 —, Verwendung des 140, 182.
- Haarlockerung** 114.
 Haferstrohbeize 141.
 HALLIBURTON 42.
 HAMMARSTEN 109.
 HARDEN 36.
 Haspelgeschirr 14, 118.
 HAUFF, J. 185.
 HAUSER 3.
 HENRI 112.
 HILDEBRAND 12, 40.
 HOFMEISTER 45.
 HOUSTON, Dr. 75, 79.
 Hundekot, Analyse des 23, 122.
 —, Analysenmethode des 22.
 —, Reaktionen des 26.
 —, Verfälschung des 117.
- Hydrolyse 105.
 Hydrolytische Enzyme 107.
- Iminolytische Fermente** 108.
 IMMENDORF 214.
 Indol 77, 90.
 Infusorien 100.
- JEAN, FERDINAND 33.
 JELLINEK, LEOPOLD 159.
 JETTMAR, JOSEF 173.
- Kalkschatten** 6.
 Kaolin 137.
 Kapillarpipette 188.
 Karlsberger Kolben 133.
 KATHREINER, FRANZ 37, 144, 185.
 KJELDAHL-Methode 38.
 Kleienbeize 182.
 —, Beschädigungen durch die 185.
 KLEIN, E. 99.
 KNAPPSche Beize 140.
 Knochenmehl 159, 182.
 Kohlendioxyd 212.
 KOHN, Dr. EDUARD 182.
 Kollagen 45.
 KÖRNER, Dr. THEODOR 52, 131.
 KOSSEL 106.
 Kotbeizen, Physik der 45.
 —, künstliche 139.
 Kotenzyme 109.
 KRALL 109.
 KÜHL, Dr. HUGO 185.
- Labferment** 104.
 Lactase 107.
 LAMB, M. C. 6, 8.
 LAW 48, 58.
 Lecithin 115.
 LEDERER, L. 159.
 Leitungsvermögen der Beizbrühen 62.
 LEMBKE 77.
 LERMER 102.
 Leucin 90.
 Lipase 115.
 Lipolytische Fermente 114.
 Liquor pancreaticus 151.
 LOEVENHART 115.
- Löwenkot 25.
 LÜDEKING 50, 55.
 LUDWIG 53.
- MACADAM 112.
 MAGNUS 115.
 Maleinsäure 197.
 Maltose 104.
 Mangan in Enzymen 111.
 MEGGIT, LOXLEY 134.
 Melanine 108.
 Mercaptane 37.
 Messen des Schwellens und Verfallens der Felle 63.
 Methylenglykol 91.
 METSCHNIKOFF 75.
 MEUNIER, LOUIS 20.
 Mikroskop 71.
 Milchsäure 8, 187, 197, 203.
 Mineralstoffe im Hundekot 123.
 MINOT, Prof. 63.
 Mischfermente 98.
 Mischkulturen der Bakterien 134, 136.
 Molekulargewicht der Gelatine 45.
 Monaden 101.
 MÜLLER 56.
 Muskeln, Zusammenziehen der 57.
 Myrosin 107.
 Myxomycetes 96.
- NÄGELI 54.
 NENCKI 91.
 NEUBERG 102.
 Nichtflüchtige Verbindungen in d. Kleienbeize 197.
 Nitrite, Verwendung d. 154.
 NOERDLINGER 141, 156.
 NORRIS 155.
 NOWAKS Patent 154.
 Nuclein 95.
- OKES, FRANCIS JAMES 158.
 Oberleder, Beizen von 17.
 OMELIANSKY 100.
 Organische Säuren beim Entkälken 10.
 — — in der Kotbeize 125.
 Oropon 146, 173.
 Osmotische Einwirkung 47.

- Osmotischer Druck 47.
 O' SULLIVAN, J. 190, 244.
 Oxalsäure 30.
 Oxylytische Fermente 108.
- PAAL, C.** 132.
PALITZSCH 116.
 Pankreas 108.
 Pankreatin 113, 121.
PARKER, Dr. GORDON 10.
PASCHALES 54.
PASSINI, F. 106.
 Penicillium glaucum 106.
 Pentosen 102.
 Pepsin 113, 121.
 Peptolytische Fermente 98.
 Peptonisierte Gelatine 132.
 Perhydridase 109.
PERRIN 57.
PFEFFER 106.
 Phosphate in d. Kotbeize 34.
 Phosphorbutyralin 156.
 Pickieren der Felle 185.
 Pilos 150.
 Plattenkulturen 84.
 Potentialdifferenz 38, 59.
POPP, 132, 160.
 Präcipitine 117.
PŔIBRAM, Prof. Dr. 57.
PROCTER, Prof. H. R. 9, 11,
 20, 43, 46, 56, 100, 139,
 185.
 Produkte der Gärung 192.
 Proteolytische Fermente 98.
 Proteus-Bakterie 97.
 Puerin 152.
 Puerometer 65.
 Purgatol 153.
 Purinbasen 25.
 Pyolin 115.
- Quark** 182.
QUEHL 96.
 Quellungsgeschwindigkeit
 54.
 Quellungsgrad 53.
 Quellungsmaximum 53.
QUINCKE 53.
- RAHM** 100.
RAIMER 125.
- Ramnase 107.
RAULIN 94.
 Reinkulturen der Bakte-
 rien 204.
 Ricinussamenmehl u. Preß-
 linge 151, 181.
RIECKE 53.
RÖHM, Dr. OTTO 109, 114,
 146, 151, 173.
 Rollwagen, kubischer 7.
RUTE 215.
- SALKOWSKI** 102.
SAND, HENRY J. S. 27, 38,
 39, 58.
 Salzlösung, physiologische
 70.
 Säuren, organische 124.
 —, Wirkung der verdünnt-
 en 125.
 Schimmelpilze 95.
SCHORLEMMER, KARL 146.
SCHREIBER, KARL 100.
 Schwammiges Leder 186.
 Schwefelsäure 9.
 Schwefelwasserstoff 193.
 Schwellen der Häute 52.
SHREWSBURY, H. S. 215.
SIMON, EDMUND 34, 156.
 Skatol 37.
SOERENSEN, Prof. 61.
 SOYKAsche Verdünnungs-
 methode 85.
 Spezifisches Gewicht der
 Haut 48.
 Spirillum volutans 93.
 — desulfuricans 101.
 Stärke, Einwirkung d. 191.
 — in der Kleienbeize 184,
 203.
STIASNY, Dr. EDMUND 40,
 191, 216.
 Steapsin 115, 177.
STICH, C. 102.
 Succanine 153.
 Sukrase 104.
 Symbiose 214.
 Syntonin 32.
- TAGLIACARNE** 150.
TAPPEINER 192.
- Taubenmistbeize 83.
TAXTON 96.
 Tenuiskum 157.
THOMSON 55.
TIFFANY'S Beize 140.
 Trimethylamin 91, 195.
 — butyrat 107, 252.
Trypsin 108.
TURNER, Sir JOHN 16, 143,
 160.
 Tyrosin 37, 90.
 Tyrosinase 108.
- Umschlagen der Kleien-**
beize 185.
- Valeriansäure** 91.
VAN SENNIS 92.
 Verdauungsenzyme 180.
 Verfallen der Felle 69.
 Verlust d. Hautsubstanz 38.
VILLON, A. M. 88.
VITALI, D. 102.
 Vogelmist, Zusammen-
 setzung des 43.
 Vogelmistbeize, Wirkung
 der 42.
 Volumometer 48.
- WALBURN** 116.
 Wasserstoffione, Konzen-
 tration der 58.
WIEDEMANN 55.
WILCOX, Dr. W. H. 102,
 189, 191, 209.
WLADIKA, JULIUS 198.
 Wollenbakterien 135.
WOOD, JOSEPH TURNER 27,
 42, 58, 79, 102, 109, 113,
 120, 125, 130, 141, 150,
 160, 164, 167, 189, 191, 209.
WOODHEAD, G. SIMS. 97.
WORTMANN 106.
- Xylose** 102.
- Yoghurt** 185.
- Zellulose, Vergärung d.** 91.
Zink, Einwirkung des 94.
ZOLLIKOFER 139.
 Zoogloen 189.
Zucker 181, 187.
Zymase 107.