

~~9865~~
645

ФИЛБСОН

В46

0

ХИМИЯ

КОЖЕВЕННОГО

ПРОИЗВОДСТВА

ИЗЛЕГПРОМ

1932

645
B46

О. Вильсон

4 II 1951

У
54
4.46

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

Д Е П

ХИМИЯ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Перевод с английского
Н. М. Сегаль и И. А. Перротте

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

46017

1948

4/89, 9/6, 10/8
РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР
А. С. П. КАШКА
И. в. №

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
МОСКВА 1932 ЛЕНИНГРАД



ПРЕДИСЛОВИЕ

Использование научных и технических знаний за границы (использование, конечно, критическое) в социалистическом строительстве нашей страны является долгом и обязанностью каждого специалиста, каждого рабочего, на каком бы участке стройки он ни стоял.

Наша кожевенная промышленность более других нуждается во внедрении передовой техники и научных методов работы во все ее технологические процессы. Начиная от консервировки шкур и кончая сохранением уже продубленной готовой продукции, многочисленные стадии химической обработки кож требуют достаточного знакомства с теоретическими основами химии. Дать в руки нашим работникам — кожевникам, как химикам-технологам, так и квалифицированным рабочим и мастерам, научное руководство по химии кожевенного производства и является задачей перевода и издания настоящей книги.

Книга Вильсона была весьма сочувственно встречена со стороны работников кожевенного дела во всем мире. Первое ее издание, вышедшее в 1923 г. на английском языке, за короткий срок было переведено на основные европейские языки (немецкий, французский и русский). По сравнению с первым второе издание книги автором значительно переработано, расширено и дополнено новыми исследованиями, отчего размер книги настолько увеличился, что пришлось весь материал выпустить в двух томах, из которых каждый по объему больше всего первого труда.

Настоящая книга, являясь первым томом всей работы Вильсона (перевод второго тома также готовится к печати), представляет собою капитальный научный труд, содержащий в себе новейшие данные по химии кожевенного производства.

Автор принадлежит к числу тех добросовестных буржуазных ученых, которые в публикуемых работах делают ценные фактические выводы из своих научных трудов и тем стихийно приближаются к единственно правильному материалистическому и диалектическому пониманию окружающих нас явлений природы и законов ее развития.

Однако незнакомство автора с диалектическим материализмом или неприменение его методики в своей научной деятельности заставляет Вильсона часто вместо точного формулирования ответов скользить по поверхности ряда вопросов.

Особенно трудно ему уяснить вопросы, связанные с сущностью белков и реакций с ними. Ссылаясь на скудность наших сведений о белках, автор говорит: «До последних лет наши познания о химических реакциях белков были едва достаточны, чтобы произвести скольнибудь удовлетворительный количественный их анализ. Многие важные реакции белков, казалось, протекали в противоречии с твердо установленными принципами физической химии» (стр. 123). И далее,

говоря о том, что эти противоречия были мнимыми, «кажущимися», автор все-таки сводит невыясненность вопроса к «действию неизученных, изменяющихся факторов» и «невозможности установить количество фаз, существующих в данной системе». Здесь автор наталкивается на неразрешимое для него затруднение благодаря тому, что он находится в плену, с одной стороны, механистической формальной логики (желание все объяснить только законами физической химии), а с другой — метафизики «твердо установленных принципов». Поэтому автор и избегает вовсе говорить на тему о сущности жизнедеятельности белков и клеток, к чему он неоднократно вплотную подводится всем ходом своих рассуждений об исследовании белков. Если бы он стоял на позициях диалектического материализма, то он смелее подошел бы к вопросу и легко уяснил бы, что белок есть тело, «которое, будучи результатом обычных химических процессов, отличается от всех других тел тем, что является самостоятельным, постоянным химическим процессом... Если химии удастся изготовить этот белок в том определенном виде, в котором очевидно он возник в виде так называемой протоплазмы, — в том определенном или вернее неопределенном виде, в котором он потенциально содержит в себе другие формы белка (причем нет нужды принимать, что существует только один вид протоплазмы), то диалектический переход (от неорганической материи к органической. Ред.) совершится здесь реально... Если химии удастся изготовить белок, то химический процесс выйдет из своих собственных рамок... он проникнет в обширную область органической жизни. Физиология есть, разумеется, химия и в особенности химия живого тела, но, вместе с тем, она перестает быть специально химией: с одной стороны, сфера ее действия здесь ограничивается, но с другой — она поднимается на высшую ступень» (Ф. Энгельс, Диалектика природы, стр. 139).

Но так как Вильсон не знает или не разделяет всего этого, то он бесплодно топчется на одном месте, сясь познать и объяснить белок не со стороны его внутренних присущих ему, как высокоорганизованной материи, качеств и в частности процессов жизнедеятельности, а с точки зрения внешних воздействий на него. Причем, так как характер этих воздействий механически переносится из сферы неорганической материи, то естественно, что они, по признанию самого автора, идут по каким-то невыясненным путям или даже вопреки так называемым «твердо установленным принципам».

Будучи, как и все буржуазные ученые, бессильным в объяснении благодаря неправильным методам познания сущности органической жизни и в частности белка, Вильсон, как мы говорили выше, неопровержимыми фактами науки подводится к утвержденному ответу на вопрос возможности разрешения величайшей проблемы нашего времени — искусственного получения белка.

И в этом он невольно солидаризируется с тем, что сказано у Энгельса, который, касаясь проблемы изготовления белков из неорганических веществ, говорит: «Химия все более и более приближается к решению этой задачи, хотя она и далека еще от этого. Но если мы вспомним, что только в 1828 г. Велер получил первое органическое тело, мочевины из неорганических веществ, если мы обратим внимание на то, какое бесчисленное множество так называемых органических соединений получается теперь искусственным образом без помощи каких

бы то ни было органических веществ, то мы не решимся, конечно, утверждать, что белок является непреходимым барьером для химии. В настоящее время она в состоянии изготовить всякое органическое вещество, состав которого она точно знает; лишь только будет известен состав белковых тел, химия сможет приступить к получению живого белка» (Ф. Энгельс, *Диалектика природы*, стр. 275).

Прошло полстолетия с тех пор, как Энгельс так оптимистически ставил вопрос о возможностях химии. Естественные науки с тех пор сделали большой прогресс во всех областях знания, но искусственного белка химия пока не создала. Причина этого кроется, с одной стороны, в неверных путях, которыми сплошь и рядом идут, не пользуясь методом диалектического материализма, ученые-химики в роде Вильсона, а с другой — в том общем кризисе буржуазных естественных наук, о котором исчерпывающе сказано Лениным в его труде «Материализм и эмпириокритицизм».

Осознание этого лучшими представителями науки (и, в частности, химии), а отсюда и соответствующий поворот в ней уже намечаются и в первую очередь у нас в СССР. В самое последнее время ряд крупных авторитетов-химиков установил ограниченность сферы действия физики, химии и физической химии в ряде химических и технологических процессов. Вопрос заключается в том, что большинство химиков по-старому, по унаследованной от механистического периода в развитии естествознания традиции занимаются статикой процессов. Они обычно знают и держат в поле своего зрения только исходный материал и конечный продукт той или иной фазы, того или иного процесса, а не сам процесс и все его фазы в их самодвижении, в их богатой и многосторонней диалектике. Разрешение вопросов, связанных с охватом самого движения и внутреннего развития химических процессов, а значит и проникновение в сущность таких, находящихся в специфическом внутреннем движении, процессов, какими являются процессы органической жизни и в частности белков, надо ожидать даст новая, пока еще только нарождающаяся наука — химическая физика (см. доклад Семенова и содоклад Рубановского в химической секции Ком-академии). Но это уже особая область, которая несколько уведит рассуждения от основной темы — книги Вильсона.

Возвращаясь к ней, следует отметить, что в числе других автором в настоящей книге полно разработаны вопросы о микроорганизмах, развивающихся в растворах, принимающих деятельное участие в химической обработке кож (энзимах) и о концентрации водородных ионов (рН) и влияния ее на процессы обработки сырья. Весьма полно и содержательно дана разработка вопросов о танидах и их воздействии на отдельные составные части кож. Изложенный в настоящей книге материал об исследованиях в области белковых соединений и воздействии на них как всевозможных естественно встречающихся микроорганизмов, их выделений и энзимов, так и различных искусственных химических реагентов имеет не только прикладное, но и высоко теоретическое значение при разработке многих вопросов органической химии. Под этим углом зрения книга явится серьезным подспорьем не только на кожевенных заводах, но и в лабораториях научно-исследовательских институтов, вузов и техникумов, занимающихся вопросами строения и химической обработки всех видов кож.

К недостаткам книги нужно отнести то, что ряд вопросов, имеющих большое практическое-производственное значение, особенно для СССР, не получил должного освещения. Таковы, например, вопросы об использовании (после необходимой, вероятно, специальной обработки) шкур, богатых жировыми клетками. Как на пробел нужно указать также на отсутствие материала о действии энзим на животные жиры. Вместо этого приведено действие их на прованское масло, что, конечно, далеко не одно и то же и не сможет дать нужной ориентировки в заводской и лабораторной практике по обработке жиров шкур различных животных. Чувствуется также отсутствие исследования шкур ряда животных, дающих так называемые новые, дополнительные и второстепенные виды кожевенного сырья (шкуры морского зверя, рыбы шкуры и др.).

Уместно указать также на ряд неверных выводов и установок автора, как, например, его заявление о «низкой ценности» свиной шкуры, его замечание о том, что якобы так называемая «скорая» дубка требует большего расхода таннина, чем «медленная». Как известно, практика СССР дает пример весьма неплохого использования таких видов сырья, как шкуры свиней и других животных. Тот же опыт кожевенных заводов в СССР прямо опровергает выводы автора о большом расходе таннина в случае «скорой» дубки кож, показывая, что получается до 20% экономии дубильных материалов именно при «скорой» дубке.

Местами у автора встречаются неверные и расходящиеся с нашими советскими установками некоторые чисто субъективные рассуждения его, разбросанные в разных местах книги. Таковы, например, его мысли на тему о том, «как надо работать начинающему химику-кожевнику», неправильны его взгляды там, где он, говоря о так называемой «чистой химии», пытается протащить старый буржуазный взгляд о существовании якобы какой-то «чистой», оторванной от производства и противопоставляемой ему науки. Неприемлемы для нас и установки автора, сплошь и рядом исходящие из практики буржуазного общества, как, например, его ориентировка при подходе к ряду вопросов только с точки зрения «рынка», «рыночной стоимости» и т. д. Сюда же необходимо отнести и специфическую терминологию автора, рассчитанную на капиталистического читателя, как, например, оперирование «устаревшими» для нас словами и понятиями в роде «кожзаводчик», «шерстепромышленники», «фирмы» и т. д.

Однако эти дефекты, которые обусловлены социальным положением автора и окружающей его буржуазной средой и которых не удалось избежать при переводе, в общем не снижают основного качества настоящей книги, ее крупной, научно-практической ценности. Это дает полное право рекомендовать книгу Вильсона широкому кругу работников кожевенного производства как необходимое пособие, которое одновременно будет служить и делу внедрения иностранных знаний и техники в нашу кожевенную промышленность.

Г. Бондаренко

Москва, март 1932 г.

ВВЕДЕНИЕ

Кожевенная химия является одной из наиболее интересных отраслей промышленной химии, в то же время одной из наиболее сложных ее областей. В основном мы встречаемся здесь с реакциями между мало известными группами веществ, обычно коллоидов, о структуре которых до сих пор приходится лишь догадываться. Сырая шкура в большей части состоит из различного рода белковых веществ. Сложность изучения шкуры зависит от того, что ее структура бывает далеко не однородной не только у разных животных, но даже в различных своих частях. Процесс превращения сырой шкуры в пригодную для промышленных целей кожу заключается в удалении части белковых веществ при помощи щелочей, энзимов или бактерий и в введении в оставшуюся часть дубителей, жиров, мыл, эмульсий, протрав, красителей, камедей, смол и других сложных веществ. Во время этих процессов надо тщательно следить, чтобы строение шкуры было сохранено или даже улучшено. Требуется высоко развитая техника, чтобы придать готовой коже требуемые качества, а оценка этих качеств представляется пока весьма сложной и требует большого искусства. Если сопоставить ту громадную энергию, которую потратили химики-органики над исследованием материалов, употребляемых в кожевенном производстве, и ограниченность наших знаний о свойствах этих материалов, то сложность проблемы кожевенной химии станет еще более ясной.

Кожевенное производство как ремесло, повидимому, предшествовало химии как науке. Хорошо сохранившиеся образцы готовой кожи древнего Египта служат доказательством высокого развития кожевенного производства в этой стране еще три тысячи лет назад. Начало кожевенного производства следует, вероятно, отнести к тому времени, когда люди впервые стали убивать животных для своего пропитания. Когда-то шкуры, вероятно, просто выбрасывались, так как не имели никакой питательной ценности. Однако пригодность сухих шкур для одежды или для защиты от непогоды вряд ли могла оставаться незамеченной долгое время. Сухие шкуры жестки и негибки, но становятся значительно более мягкими и эластичными после разминки.

Вероятно, уже давно было обращено внимание, что это смягчающее действие проявляется особенно тогда, когда шкуры высушены вместе с тем жиром, который случайно оставался на ней благодаря плохой съемке. В дождливое время, когда шкуры приходилось сушить очень долго, гниение клеток эпидермиса являлось причиной ослабления волоса шкуры. Таким путем появилась обезволенная шкура, оказавшаяся более пригодной для некоторых целей.

Так же случайно еще в доисторическое время могли открыть дубящее

и красящее действие листьев, коры и дерева. Во всяком случае не подлежит никакому сомнению, что многие из современных кожевенных процессов очень древнего происхождения.

Сохранение в тайне применяемых способов и отсутствие письменных материалов затрудняют изучение истории и эволюции кожевенного производства, особенно в части, касающейся деталей производства тонких сортов кожи. Однако не следует думать, что развитие техники всегда объясняется только случайными открытиями. Многие кожевники обязаны своими крупными успехами развитию научной кожевенной технологии. В отличие от простого ремесла, последняя основана на обобщении многочисленных данных, полученных путем долгого опыта предшествующих поколений, и на законах природы и научных теориях, проверенных этими данными.

Современная кожевенная химия выросла из соединения двух больших наук — химии и технологии кожевенного производства. Последнее развивалось в течение многих лет при самой незначительной помощи со стороны химии; но оно со своей стороны внесло много ценных фактов, которых нельзя было встретить в специальной химической литературе.

Изучение химии кожевенного производства — дело очень трудное и требует много времени. Химик, который желает посвятить себя этой области, должен прежде всего по возможности серьезно изучить основы чистой химии. Желательно, чтобы, поступив по окончании университета на кожевенный завод, он не мнил себя сразу знатоком кожевенного дела, а серьезно старался изучить кожевенное производство, даже если бы это потребовало многих лет труда. Чтобы стать хорошим химиком по коже, необходимо одновременно быть и химиком и кожевником. Химиков, посвятивших себя этой отрасли, нередко постигало разочарование в результате выяснившейся крайней сложности применения химии к кожевенному производству и недостаточности собственных знаний. Известное значение имело ложное представление начинающего химика о его превосходстве над практиком, который всю свою жизнь посвятил этой промышленности. Разочарованию способствовала также неправильная оценка факта, что практическое знание опытного кожевника в этой отрасли обычно заслуживает гораздо более доверия, чем химические познания новичка.

Кожевенная индустрия требует ответов на многие вопросы, но самые вопросы эти не всегда точно и ясно формулированы. Для того чтобы получить ответ на какой-либо общий вопрос, необходимо его расчленить на ряд отдельных специальных вопросов и затем каждый специальный вопрос изучить на опыте. Химики должны научиться ставить и выполнять эксперименты и объяснять полученные результаты. Они должны быть способными уметь познавать и анализировать поставленные перед ними вопросы.

Именно в этом анализе химику требуются знания кожевника — практика. Без таких практических знаний он будет не в состоянии определить специфические проблемы, а от их разрешения зависит все дальнейшее развитие кожевенной промышленности.

Для того чтобы добиться существенного успеха, химик, как правило, должен вначале заняться изучением и выяснением отдельных стадий процесса, но ни в коем случае не вмешиваться в ход самих операций.

Одновременно очень желательно производить периодические анализы кожи в различных стадиях производственного процесса, а также анализы соков, употребляемых для обработки кож. Результаты анализов надо записывать и отмечать.

Когда накопятся данные за достаточно длительный период, можно уяснить, какие изменения в ведении процесса соответствуют тем или иным свойствам готовой кожи. На практике такая работа была очень ценной в регулировании процессов кожевенного производства. С течением времени химик будет в состоянии давать достаточно удовлетворительные объяснения о сущности происходящих процессов, а это имеет громадную ценность для практики, так как ведет к устранению ненужных операций и улучшенному ведению остальных процессов.

Все многочисленные стадии процесса кожевенного производства настолько тесно связаны между собой, что малейшее изменение в одной операции нарушает нормальный ход процесса и требует соответствующего изменения в других операциях, без чего качество готовой продукции неизменно понижается. Кожевник, который практически вел все процессы, знает, как надо координировать эти операции, чтобы получить удовлетворительный готовый товар, и потому строго придерживается усвоенного метода. Каждая операция ведется с расчетом получить лучшие результаты. Поэтому кожевник-практик никогда не рискует уклоняться от установившейся практики, и никому нельзя рекомендовать рискнуть изменить ту или иную операцию лишь в надежде, что благодаря случайности получатся лучшие результаты. В самом деле, химики нередко приходили к заключению, что та или иная операция лишь нейтрализует плохое действие другой. Но исключение одной из таких операций может оказаться губительным для процесса в целом. Однако после изучения всех операций в их взаимной связи может оказаться, что обе вышеупомянутые лишние операции могут быть совершенно устранены с пользой для дела.

Требования, предъявляемые к химику на кожевном производстве, настолько велики, что ему нужна и максимальная помощь химиков, изучающих чистую химию, и всех дисциплин университетского курса. В Европе такое сотрудничество между высшей школой и кожевенной промышленностью существует издавна. В Америке связь между наукой и кожевенной промышленностью крепла очень медленно, но в настоящее время она играет доминирующую роль. В 1917 г. покойный Артур Галле создал особый фонд для изучения применения химии в кожевенной промышленности. Руководство делом было доверено проф. Артуру В. Томасу из Колумбийского университета. В принципе было установлено, что все результаты исследований должны безвозмездно публиковаться для пользы всей промышленности. В первое десятилетие Томас и его сотрудники выпустили более пятидесяти трудов, имеющих большую ценность для промышленности. В 1920 г. «Совет кожевников» учредил кожевенную лабораторию при Цинциннатском университете под руководством проф. Георга Мак Лафлина, который вместе со своими сотрудниками опубликовал много интересных сведений по гистологии кожи, по консервированию, обезволаживанию и бактериологии. Результаты исследований этих двух институтов подробно излагаются в следующих главах.

В продолжение последних пяти лет кожевенные лаборатории опу-

бликовали много научных трудов. Многие из этих лабораторий приспособлены для серьезного исследования так же хорошо, как большинство университетских научно-исследовательских лабораторий. В то же время кожевенная химия получила широкое признание и была оценена со стороны большинства американских кожевников.

Мы надеемся, что последующие страницы дадут химикам различных специальностей более полное понимание проблем кожевенной промышленности и возможность совместной исследовательской работы. Самой кожевенной индустрии они дадут более ясное понимание тех возможностей, которые открывает применение чистой химии в кожевенной промышленности.

II

ГИСТОЛОГИЯ ШКУРЫ

Животная шкура — основа готовой кожи. Поэтому знание структуры и химического состава шкуры весьма существенно для оценки чрезвычайно сложных процессов при производстве кожи. Недостаточность наших сведений о структуре многих видов сырья часто бывала камнем преткновения на пути изучения механизма процессов кожевенного производства. Химики-кожевники часто находили необходимым превращаться хотя бы на время в гистологов и производить исследования в области микроструктуры шкуры. Значительный прогресс в изучении гистологии человеческой кожи явился неоценимым руководством при изучении гистологии шкуры наших животных, так как большинство шкур в основном имеет подобную структуру. Тем не менее у различных видов шкур встречаются такие существенные различия в деталях строения, что заключение о структуре шкуры на основании знания гистологии одного или двух образцов человеческой кожи приводило нередко к ошибкам. Для того чтобы с пользой применить данные гистологии в кожевенном производстве, оказалось необходимым изучить отдельно каждый вид шкуры.

Из более ранних трудов по гистологии шкуры особенно известна работа покойного Альфреда Сеймур Джонса (Seymour-Jones). Менее известен труд Г. Буланже (Boulangier)^{1, 2}, который в 1908 г. опубликовал много весьма интересных микрофотографий шкур и кожи. Среди наиболее интересных работ, появившихся после первого издания настоящей книги, надо отметить еще труды Кюнцеля (Küntzel)³, Терлея (Turley)¹⁰, Мак Лафлина и О'Флаерти (O'Flaherty).

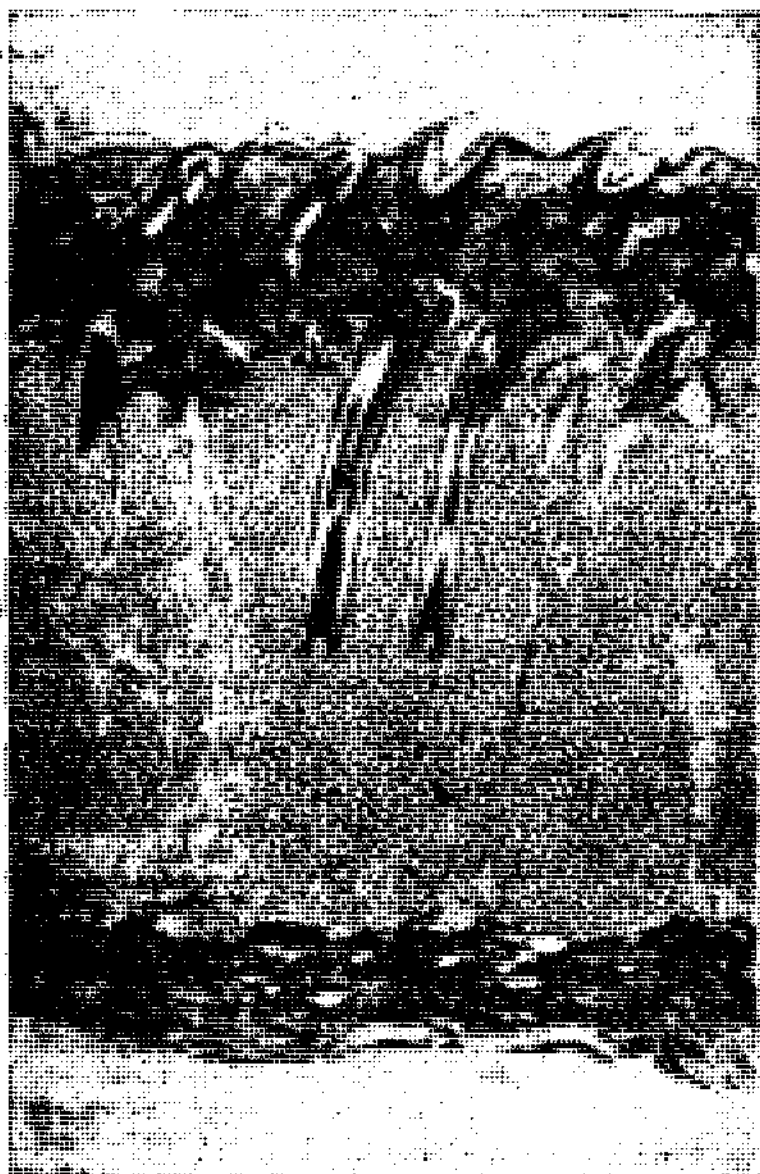
В течение последних десяти лет в собственной лаборатории автора этой книги велись систематические исследования по изучению структуры шкур различных животных, а также изучались те изменения, которые претерпевают шкуры в процессе выделки из них готовой кожи. Большая часть данных, приведенных в этой главе, была получена путем непосредственного наблюдения.

Общая гистология шкуры

Одна из важнейших функций шкуры — поддержание температуры тела. Для регулирования температуры тела она снабжена удивительно тонким механизмом. Она ускоряет потерю тепла путем испарения воды, а при понижении внешней температуры замедляет потерю теплоты тела, выделяя со своей поверхности жир.

Шкура является органом чувства, она обладает нервами, чувствительными к прикосновениям, боли, теплу и холоду. Как орган секреции

и выделения она снабжена железами, протоками, мускулами и кровеносными сосудами. Шкура защищает тело против бактериологиче-



Фот. 1. Вертикальный срез человеческой кожи.

Место: череп. Толщина среза: 20 μ . Краски: гематоксилин Делафилда, возмн.
Окуляр: нет. Объектив: 48 мм. Фильтр Ратена: Н — сине-зеленый. Увеличе-
ние: 20 раз.

ских инфекций, от ударов и толчков. При сильном солнечном свете она обладает способностью развивать цветные фильтры для защиты

подкожной ткани от разрушительных влияний ультрафиолетовых лучей солнца.

Многие свойства шкуры связаны с ее исключительно сложной и

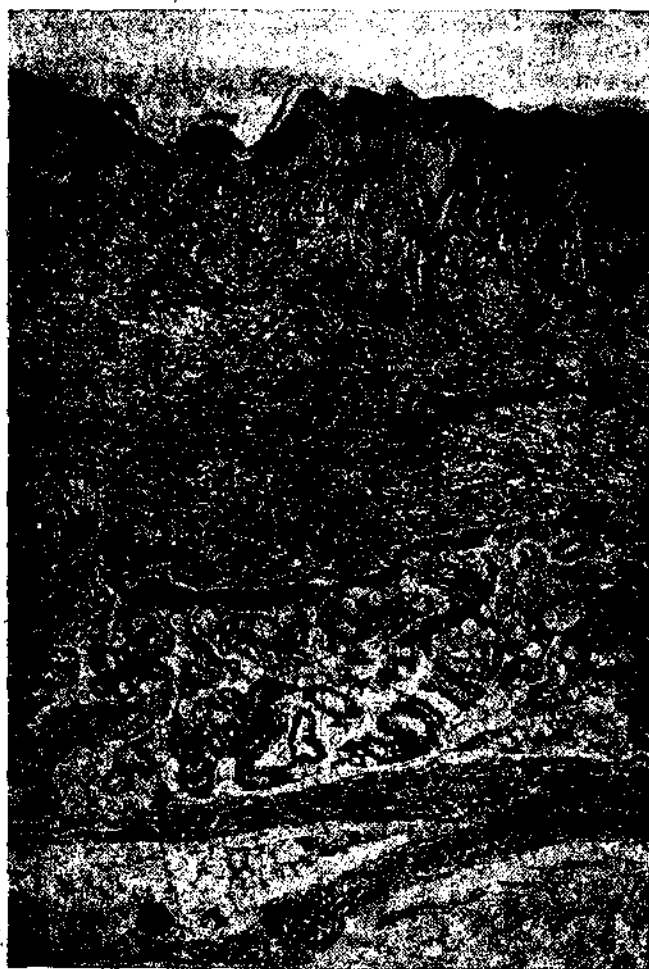


Фот. 2. Вертикальный срез человеческой кожи.

Место: нижняя часть спины. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая, Дооба. Окуляр: нет. Объектив: 32 мм. Фильтр Ратена: Н — сине-зеленый. Увеличение: 32 раза.

разнообразной структурой и с ее химическим составом. Последние зависят от вида животного, его возраста, образа жизни и сложения,

а также от строения отдельных частей шкуры. На фот. 1, 2, 3 и 4 взяты срезы человеческой кожи с черепа, спины, пальца и пятки. Тщательное изучение этих фотографий показывает, как бесполезно было бы пытаться детально изучить структуру шкуры на основании изучения только одного образца. В срезе с черепа жировые клетки составляют боль-



Фот. 3. Вертикальный срез человеческой кожи.

Место: палец. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Досба. Окуляр: нет. Объектив 16 мм. Фильтр Раттена: H — сине-зеленый. Увеличение: 47 раз.

шую часть строения, в то время как в спинной части численность жировых клеточек относительно невелика, а имеется большое изобилие волокон соединительной ткани. В срезе с пятки преобладают жировые клетки и волокна соединительной ткани, и совершенно не видно волос. Итак, различие между всеми четырьмя видами кожи весьма значительно.

Прежде мы остановимся на общей гистологии кожи, а затем опишем специфические особенности шкур различных видов животных.



Фот. 4. Вертикальный срез человеческой кожи.

Место: пятка. Толщина среза: 30 μ . Краски: гематоксилин, Делафилда, возин. Окуляр: нет. Объектив: 48 мм. Фильтр Ратгена: Н — синие-зеленый. Увеличение: 20 раз.

Клетки. Ткани, образующие кожу, или состоят из клеток или являются продуктом клеток. Поэтому последние можно рассматривать

как основу живой ткани. Они являются теми элементами, из которых создается вещество, необходимое для организма; с другой стороны, благодаря их размножению самое тело живет, растет и множится. Каждая клетка состоит из ядра, окруженного протоплазмой, а последняя заключена в весьма тонких, полупроницаемых стенках. Эту общую структуру можно ясно видеть на фот. 16, представляющей сальные железы. Стенки клетки изображены в виде тонкой сети, а окрашенные ядра — в виде темных точек.

Ввиду того, что деятельность клетки является основой жизни, она была предметом постоянного изучения, но сущность этой жизнедеятельности настолько сложна, что все попытки исследователей объяснить ее одними известными законами физики и химии кончались неудачей. Продукты лимфы и крови диффундируют через стенки внутрь клетки и там превращаются или в новое вещество, полезное для тела, или же в вещества, подлежащие удалению из организма.

Начальный процесс развития клеток заключается в диффузии питательных веществ через перепонку в клетку, затем следует период роста. В протоплазме помимо ядра находится еще небольшое тельце, известное под названием *центрозома* (*centrosome*), которая в период роста разделяется на две центрозома, взаимно отталкивающиеся. Ядро содержит белковое тело, называемое *хроматином*, которое разделяется на несколько сегментов, носящих название *хромозом*. Согласно исследованиям Мак Лафлина и О'Флаерти ⁷ отдельные виды животных характеризуются определенным числом хромозом в клетке. Хромозомы расщепляются в длину на две части, и каждая половинка переходит в противоположном направлении к центрозома. Таким путем каждая производная клетка получает точно такое же строение, как и клетка, от которой она отделилась. Эта продольная половина образует хромозому дочерней клетки и постепенно получает строение зрелой клетки, а стенка клетки сокращается, образуя две совершенно самостоятельных клетки.

Ткани. В шкуре можно различить семь классов тканей: эпителиальную, соединительную, мускульную, нервную, железистую, жировую и лимфу. Эти ткани или состоят из совокупности многих отдельных клеток или являются продуктом жизнедеятельности этих клеток. Эпителиальная ткань состоит из слоев клеток, которые покрывают всю свободную поверхность животного тела. Соединительная ткань отличается от остальных главных тканей тела тем, что ее клетки лежат как бы погруженными во внеклеточное вещество, которое по видимому является продуктом их деятельности. Различные виды соединительной ткани отличаются между собой характером внеклеточной ткани, которую они образуют, как кости, хрящи и т. д. Мускульная ткань отличается своей способностью сокращаться, причем объем ее заметно не изменяется, так как уменьшение в длину компенсируется увеличением в диаметре. Клетки полосатых, или произвольных мускулов имеют длиннообразной формы по сравнению со своей шириной и характеризуются поперечными полосами; гладкие, или непроизвольные, мускулы имеют веретенообразную форму, но без поперечных полос. Нервные ткани шкуры являются протоплазматическими продолжениями клеток, лежащих в центральной нервной системе или в ганглиях, тесно связанных с этой системой. Железистая ткань встречается

ся в салыных и потовых железках, а жировая между волокнами соединительной ткани или же между нижней границе шкуры.

Шкура отчетливо разделяется на два слоя, различающихся между собою как структурой, так и происхождением. Эти слои: 1) относительно очень тонкий наружный слой эпителиальной ткани — *эпидермис* и 2) гораздо более толстый внешний слой соединительной и других тканей — *дерма*, или *кориум*. Сырая шкура имеет еще третий слой — поверхностную оболочку, известную среди кожевников под именем *мездры*, которая состоит из жировой, соединительной и мускульной тканей. При жизни животного мездриной слой очень слабо соединяет шкуру с нижележащими частями тела. Дерма лежит между мездрой и эпидермисом.

При подготовке шкуры к дублению (за исключением таких специальных случаев, как дубка меховых шкурок) мездру и всю систему эпидермиса необходимо искусно и с большой осторожностью удалить; остается одна лишь дерма, которую превращают в кожу.

Система эпидермиса. Эпидермис состоит из слоя клеток, происходящих из эктодермы, т. е. наружного слоя молодых эмбрионов; дерма же развивается из мезодермы, или среднего слоя. Оба эти слоя при жизни растут независимо друг от друга и существенно различаются по своим химическим и физическим свойствам. На фот. 2 эпидермис представлен в виде темной полосы, образующей верхнюю границу шкуры; он составляет около 1% всей толщины шкуры. С точки зрения роста, эпидермис можно рассматривать в качестве паразита, хотя он составляет очень существенную часть тела. Он не имеет собственных кровеносных сосудов, но покоится на внешней поверхности дермы и извлекает питающие его вещества из крови и лимфы, доставляемые кровеносными сосудами дермы. Эпидермис растет лишь благодаря размножению своих собственных клеток.

Та часть эпидермиса, которая соприкасается с дермой, представляет собою слой живых эпителиальных клеток несколько удлиненной формы. При размножении каждая клеточка увеличивается и затем делится, образуя две клетки одна над другой. Процесс этот совершается непрерывно. Когда старые клетки выдвигаются наружу, они не могут получать больше питания для размножения, постепенно становятся плоскими от высыхания и других изменений, протоплазма их высыхает, и сами они отмирают. В самом наружном слое клетки сухи, чешуйчатые и постепенно опадают. Это шелушение часто очень заметно на голове в виде перхоти.

Там, где эпидермис очень толст, например на пятках, постепенное продвижение клеток наружу придает эпидермису такой вид, как будто он состоит из нескольких ярко выраженных слоев. Часть эпидермиса, изображенная в левом верхнем углу на фот. 4, показана в значительно большем увеличении на фот. 5. Здесь можно совершенно ясно различить разные слои. Слой, обозначенный *E*, — это верхний слой дермы. На его поверхности можно заметить многочисленные отростки, так называемые *папиллы*; они придают границе между дермой и эпидермисом зубчатый вид. Вследствие наличия папилл эта часть дермы получила название *pars papollaris*. Нужно, однако, заметить, что эти папиллы встречаются не во всех видах шкур. *D* составляет мальпи-

гиве слой эпидермиса, или *stratum germinatum*, названный так потому, что его клетки непрерывно воспроизводят новые клетки. Этот слой состоит из нескольких рядов живых эпителиальных клеток, ядра ко-



Фот. 5. Вертикальный срез человеческого эпидермиса.

A — *stratum corneum*; B — *stratum lucidum*; C — *stratum granulosum*; D — *stratum germinatum*; E — *Pars papillaris*. Место: пятка. Толщина среза: 30 μ .
Краски: гематоксилин, Делафилда, возин. Окуляр: нет. Объектив: 8 мм.
Фильтр Ратгена: A — красный. Увеличение: 100 раз.

торых представляются на фотографии в виде темных точек. Между клетками проходят, связывая их между собой, маленькие волокна, часто называемые колючками. Между этими колючками, имеющими вид как бы пресеченных стенок, расположены протоплазматические вклю-

ния. Считают, что этим путем питательные вещества поднимаются вверх между клетками, и отработанные вещества проходят от верхних слоев вниз. Отсюда клетки извлекают питательные вещества, необходимые для размножения. Этот слой не содержит кровеносных сосудов, но внутри его проходят очень тонкие нервные волокна. Они образуют сеть между клетками и оканчиваются или же постепенно распадаются на нервные зерна.

Когда образуются новые клетки, старые выталкиваются наружу, где питательных веществ для них меньше, и протоплазма клетки постепенно высыхает. После окраски препарата клетки принимают такой вид, как будто они содержали грубые зерна, и образуют слой С, который за свою внешность получил название *зернистого слоя* (*stratum granulosum*). Клетки содержат также пигмент, которым отчасти объясняется цвет кожи. Предполагают, что этот пигмент, известный под названием меланина, является производным от гематина и содержит железо и серу. Он сильно сконцентрирован в коже негра и почти совершенно отсутствует в коже людей белой расы. Повидимому пигмент образуется для защиты как кожи, так и нижележащих тканей от сильного солнца. Пигментный слой можно таким образом рассматривать как цветной фильтр. Когда клетки, содержащие пигмент, собраны в одном месте, они представляются в виде веснушек. Пигмент в коже негра найден в самых глубоких клетках *слизистого слоя* (*stratum germinatum*), в клеточках соединительной ткани наружной части дермы и в движущихся клетках лимфы, находящихся в промежутках лимфы или между клетками эпидермиса или соединительной ткани. Пигментные зерна находятся только в клетках.

Когда клетки продвигаются дальше наружу, их клеточные зерна распадаются, образуя продукт, известный под названием элеидина. Последний не поддается окрашиванию и придает эпидермису в этой части прозрачный вид. Поэтому он получил название *прозрачного слоя* (*stratum lucidum*). Слой этот обозначен буквой В.

Клетки во время своего продвижения наружу продолжают изменяться, становятся более сухими и плоскими и в конце концов образуют очень толстый *роговой слой* (*stratum corneum*), обозначенный буквой А. Клетки этого слоя стремятся отделиться одна от другой и отпадают.

Слой этот беспрерывно отмирает и заменяется новым. Роговой слой представляет собой очень плохой проводник тепла, а воскообразное вещество, присутствующее обычно на его поверхности, делает его непроницаемым для воды. На микрофотографии можно видеть проток, который идет спирально через роговой слой. Это — выход потовой железы в дерме. Его отверстия на поверхности рогового слоя называются порами. Все вышеуказанные слои можно легко различить только в тех местах, где эпидермис очень толст. Но на срезах кожи, употребляемой для кожанного производства, эпидермис имеет относительно так мало слоев клеток, что обычно видны лишь два слоя — *stratum germinatum* и *stratum corneum*.

Независимость роста эпидермиса от роста дермы обуславливает ряд важных свойств кожи. В системе эпидермиса размножение эпителиальных клеток вызывает образование не только эпидермиса, но также волоса, сальных и потовых железок. Все они состоят из протеинов, относящихся к классу кератинов, в отличие от коллагена и эластина

дермы. Там, где часть эпидермиса случайно разрушается, он может быть восстановлен только окружающими эпителиальными клетками, которые, размножаясь, заполняют оголившееся место. Так как перед процессом дублирования необходимо полностью удалить систему эпидермиса, не повреждая при этом дермы, то различие химических составов этих двух систем важно знать для производственного процесса.

К классу кератинов кроме волоса принадлежат также ногти, когти, копыта, чешуя и перья, которые являются специфическими продуктами роста эпидермиса. Невооруженному глазу кажется, что волос как бы пронзает шкуру, но в действительности этого нет. При рассмотрении фот. 2 можно видеть, что эпидермис углубляется в дерму, образуя мешочек или сумку, в которой растет волос. Сумка очень сложна по своей структуре, так как она образуется из слоев эпидермиса со стороны волоса, а с другой стороны — из слоя дермы. На дне в сумку проникает отросток, идущий от дермы и известный под именем папиллы волоса. Папилла имеет нервы и кровеносные сосуды.

На фот. 6, где изображена волосная луковица свиной шкуры, можно видеть образец папиллы волоса. Луковица представляет собою как бы клешни, которые немного открыты и обращены губами книзу. Такое же строение можно видеть в волосных луковицах кожи черепа, изображенного на фот. 1. Папилла проходит через отверстие клешней, в большое открытое пространство наверху и напоминает по форме пламя свечи. Папилла снабжена тонкими нервами и кровеносными сосудами, доставляющими питание. Пространство, окружающее папиллу, содержит многочисленные эпителиальные клетки, получающие необходимое питание для своего размножения из крови и лимфы. При образовании новых клеток старые выталкиваются наружу через сумочку, образуя волос. Темп роста волоса определяется скоростью размножения клеточек, окружающих папиллу.

Новообразовавшиеся клетки волоса, подобно клеткам мальпигиева-слоя эпидермиса, очень мягки. Когда они продвигаются дальше наружу, то каждая из них удлиняется и отвердевает. Образуя волос, они принимают форму сумочки; если последняя имеет изогнутую форму, то волос будет вьющийся. У негров сумочки часто изогнуты под углом почти в 90°, чем объясняется крепость завитков.

При изучении срезов шкуры автор заметил, что сальные или потовые железы, — а иногда и те и другие — достигают большого развития там, где волосы имеют завитки. Повидимому растущие железы стесняют и загибают луковицу волоса, а всякое загибание луковицы вызывает завиток волоса, поскольку форма волоса соответствует форме сумочки. Развитие этих желез зависит от климатических условий и несомненно наследственно.

Часть волоса, видимая на поверхности шкуры, называется остью, а нижняя часть — корнем. Последний утолщается в луковицу, где в него проникает папилла. Ость состоит из сердцевины, образованной из закругленных клеток, содержащих элаидиновые зерна, и окруженной толстым слоем удлинённых волокнистых клеток, содержащих пигмент. Сердцевина заключена в наружном слое клеток, которые затвердевают и принимают тогда форму чешуек, наложенных одна на другую. Чешуйки эти придают меху и шерсти особое свойство свойлачиваться и расположены снизу вверх, чем препятствуют выщипыванию волоса.

При недостаточном освещении и увеличении чешуйки на фотографии трудно различимы. На фот. 7 можно видеть чешуйки небольшого клочка шерсти. Чешуйки на одной стороне и тени от них на другой



Фот. 6. Вертикальный срез волосяной луковицы свиньи, *in situ*.

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, пикро-индиго-кармин. Окуляр: 5 X. Объектив: 8 мм. Фильтр Раттена: F — красный. Увеличение: 225 раз.

видны потому, что шерсть при фотографировании была просвечена насквозь. Указанная структура свойственна всем волосам, но не всегда так ярко выражена.

Когда волос выпадает, эпителиальные клетки, которые окружают папиллу волоса, продолжают размножаться, и на место выпавшего



Фот. 7. Кусок овечьей шерсти.

Краска: нет. Окуляр: 7,5 X. Объектив 4 мм. Фильтр Раттена: H — синезеленый. Увеличение: 1260 раз.

образуется новый волос. Плевность появляется вследствие того, что кровеносные сосуды папиллы теряют способность снабжать во-

лос потребным питанием или же вследствие какого-либо разрушения эпителиальных клеток. Всякая серьезная попытка вырастить волосы на лысине возможна лишь при непрерывном снабжении их питанием и при условии введения живых эпителиальных клеток в сумку волоса, причем число этих сумок достигает примерно тысячи штук на $6,5 \text{ см}^2$ поверхности.

К старости клетки волоса не содержат пигмента, а потому вновь вырастающие волосы получаются седыми. Однако и волос, содержащий пигмент, может выглядеть белым при отраженном свете; это объясняется присутствием между клетками мелких пузырьков воздуха.

Каждая волосная сумочка снабжена сальными железами и протоками, открывающимися в верхнюю часть сумки. Группа таких желез представлена на фот. 2. Внутри они выложены эпителиальными клетками, которые выделяют из крови вещества, необходимые для синтеза жиров, вырабатываемых клетками. Когда железы наполняются жирами, протоплазма пропадает, и клеточки разрушаются, выбрасывая жир в протоки. Беспрерывно образуются новые клетки для замены старых. Жир проникает в сумку, где он покрывает и смазывает волос и в конце концов вытекает на поверхность кожи, которую смягчает и защищает от холода. Жир, приходя в соприкосновение с воздухом, уплотняется до консистенции ушной серы, с которой имеет некоторую общность. Когда протоки загрязняются, то давление позади них вызывает расширение и образование угрей. Сальные железы иногда также находятся в частях шкур, не покрытых волосом. С каждой волосной сумкой под сальной железой связан пучок гладких мускульных волокон, известных под названием поднимающего мускула. Он идет наклонно к плоскости дермы, почти до ее поверхности. На фот. 2 можно видеть сальные железы в углу, образованном одним из этих мускулов с волосной сумкой и одним из этих мускулов в виде буквы V. Нервы, проходящие через этот мускул, называются двигательными. Эти мускулы сокращаются под влиянием различных чувств, как боязнь, удивление, гнев, или от холода и других ощущений.

Обыкновенным примером их внешнего проявления может служить так называемая «гусиная кожа», или поднявшиеся дыбом волосы, особенно у испуганной кошки.

Главным назначением поднимающихся мускулов являются повидимому защита тела против внезапных изменений температуры, достигаемая регулированием работы желез; они повидимому действуют как регулятор в хорошем термостате. Их сокращение вызывает давление желез, которое заставляет клетки отдать свой жир волосной сумке: во время этого процесса сами клетки разрушаются. Жир через сумку проникает на поверхность шкуры, где он стремится остановить действие потовых желез и испарение воды с поверхности шкуры.

Потовые железы представляют собой спиральные мешочки с такими же протоками, выходящими на поверхность шкуры. На фот. 4 можно видеть несколько таких протоков, проходящих через эпидермис и оканчивающихся на поверхности в виде пор. Мешочки потовых железок устланы эпителиальными клетками, которые составляют продолжение клеток мальпигиевого слоя эпидермиса и которые выделяют воду, соль, мочевины и другие отбросы крови и выводят их через протоки. Там, где нет сальных желез, потовые железы выделяют также

жирную жидкость, смягчающую поверхность кожи. Эти железы служат двойным целям: они выводят продукты разложения, а также регулируют температуру тела, изменяя степень испарения воды.

Вся система эпидермиса, включая самый эпидермис, волос, сальные и потовые железы, со кожи должна быть удалена — и таким образом, чтобы кожа не получила никаких повреждений, которые отразились бы на готовой коже.

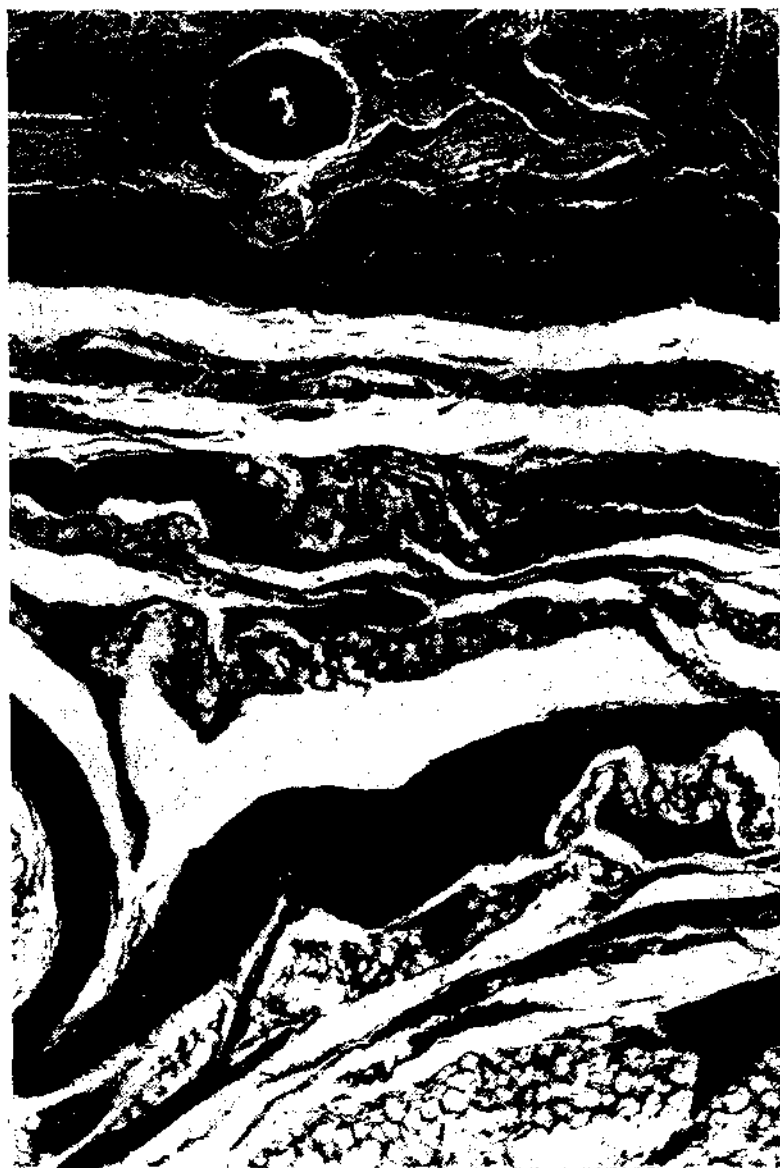
Мездра. Кожа соединена с нижележащими частями животного очень слабо волокнами белой соединительной ткани, причем между собою соединение их также слабое и неправильно переплетенное.

Здесь обычно имеются многочисленные жировые волокна, названные так потому, что они усеяны жировыми отложениями, особенно многочисленными в области живота. Они служат защитой тела от холода. Вся совокупность этих волокон по принятому в кожевенном мире выражению образует мездру. Все остальное вещество состоит из волокон желтой соединительной ткани, кровеносных сосудов и нервов.

Слабость связи жировой ткани делает кожу подвижной и одновременно упрощает ее съемку, которая в противном случае была бы значительно труднее. Мездра хотя и не является частью кожи, но имеет крупное значение для кожевника, так как большая часть ее остается на коже, поступающей на кожевенный завод, и должна быть удалена до дубления. Если мездру оставить на коже, она мешает процессу производства. На фот. 8 дается вертикальный срез мездры, взятой с огузка опойка. Верхняя четверть фотографии изображает часть кожи, связанной со своей нижней частью полосками из эластиновых волокон; они имеют вид компактной массы черных нитей. На самом деле они светложелтого цвета. Жировые клеточки жирового слоя расположены в виде отдельных слоев и связаны между собою волокнами белой соединительной ткани. Эта часть имеет иногда волокна полосатых мускулов, благодаря которым кожа может произвольно сокращаться. Образчик такого строения можно видеть на нижней части фот. 29, где изображена козлиная шкура. Операция по удалению мездры при подготовке кожи к дублению известна в кожевенном производстве под именем мездрения. Последнее считается хорошо выполненным, когда удалены все ткани, лежащие ниже кожи, а сама кожа остается нетронутой.

Кожа. Кожа служит преимущественно для воспроизводства кожи. Важнейшей составной частью ее является коллаген, т. е. белковое вещество белых волокон соединительной ткани. Хорошая кожа может быть изготовлена только из таких шкур, в которых эти волокна находятся в изобилии и хорошо развиты. Четыре различные структуры, изображенные на фот. 1, 2, 3 и 4, типичны как крайности, встречающиеся в шкурах животных. Кожа, состоящая исключительно из жировых клеток, имеет небольшую ценность для производства кожи, так как большие группы жировых клеток, рассеянные между волокнами коллагена, дают дефективную губчатую кожу из-за пустот, которые образуются в результате разрушения жировых клеток в процессе подготовки кожи к дублению. Та или иная структура кожи зависит от топографии кожи, от вида животного, его корма и образа жизни. При рассмотрении общей структуры кожи следует уделять

главное внимание на количественное соотношение жировых клеток и соединительной ткани в дерме.



Фот. 8. Вертикальный срез жирового слоя опойка.

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: нет. Объектив: 16 мм. Фильтр Раттена: H — сине-зеленый. Увеличение: 70 раз.

В противоположность эпителиальной ткани соединительная ткань состоит в большей своей части не из клеток, а является продуктом

деятельности блуждающих клеточек, гораздо меньших по объему, чем то клеточное вещество, которое они производят. Отношение этих клеток



Фот. 9. Вертикальный срез сетчатого слоя опойки.

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк—коричневая Дооба. Окуляр: 5 X. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: В—зеленый. Увеличение: 170 раз.

к волокнам коллагена в опойке можно видеть на фот. 9. Клетки окрашены интенсивнее, чем волокна, и выделяются на фотографии в виде

черных точек, имеющих в диаметре 1 мм. Принимая во внимание увеличение, это означает, что их действительный диаметр равен $\frac{1}{170}$ мм. В рассмотренных нами срезах численность этих клеточек уменьшается с возрастом животного. При рассмотрении поперечных срезов волокон, идущих перпендикулярно к плоскости снимка, можно вполне ясно различить размещение волокон, или фибрилл, в виде пучков. Сеймур-Джонс⁹ считал, что волокна заключены в очень тонких футлярах. Вещество последних он назвал *fiber garcolemma*. Терлей¹⁰ демонстрировал их, воспользовавшись серебристой краской Биелшовского, и назвал их футлярами жировой ткани. Белые волокна в пучках окрашивались коричневым цветом, а футляры оставались неокрашенными, выделяясь как переломленные капсулы, окружающие пучки волокон.

Исследования Вильсона и Галлена¹¹, описанные в гл. IX, как будто указывают, что поверхность коллагеновых волокон гораздо более устойчива против действия трипсина, чем вещество, находящееся непосредственно под поверхностью.

Соприкасаясь с кислотой или щелочным раствором, коллагеновые волокна шкуры поглощают воду и разбухают. Когда волокна парной кожи разбухают, они обнаруживают способность сокращаться, что, повидимому, объясняется присутствием относительно мелких нитей.

Кей и Ллойд (Kauey и Lloyd)¹² недавно дали описание этого явления и привели весьма интересные микрофотографии разбухших волокон. Предполагают, что эти нити состоят из белка ретикулина.

Желтые волокна соединительной ткани, состоящие из белка эластина, гораздо менее обильны, чем белые волокна коллагена, и имеют меньший диаметр поперечного сечения. На нижней поверхности дермы, где она соприкасается с жировым слоем, находится обычно густой слой эластиновых волокон, как это видно на фот. 8; другой такой слой находится около верхней поверхности шкуры в области поднимающих мускулов. Средняя часть шкуры содержит относительно мало эластиновых волокон. Последние обычно окружают кровеносные сосуды и нервы, проходящие через дерму.

Главные стволы кровеносных сосудов и нервов, снабжающих дерму, идут параллельно поверхности, непосредственно над нижним эластиновым слоем. Вверх от этих стволов отходят ответвления и распространяются по всем частям дермы. Сеть лимфатических протоков распределена по всей шкуре. Поперечные сечения артерий и вен обнаруживают три ярко выраженных слоя: внешний слой коллагеновых и эластиновых волокон, средний слой гладкой мускульной ткани и эластиновых волокон и внутренняя перепонка из сплюснутых клеток. Все три слоя ярко выражены в артериях. В венах внутренний слой значительно тоньше, чем наружный. Стенки вен также тоньше, чем стенки артерий, благодаря чему вена при спуске крови, опадает, тогда как артерия в этом случае сохраняет свою форму. Вены снабжены полулунными клапанами, которые препятствуют обратному току крови. На фот. 8 в верхней части представлено поперечное сечение артерии в виде большого круглого тела, налево от средней линии. С правой стороны артерии видна опустившаяся вена. Круглая масса как раз под артерией представляет поперечное сечение пучка нервов. Можно различить три сечения удлинённых нервных пучков: два —

под венами и одно — на крайней левой части артерии. Такое же расположение артерии можно видеть на срезе опойка на фот. 28.

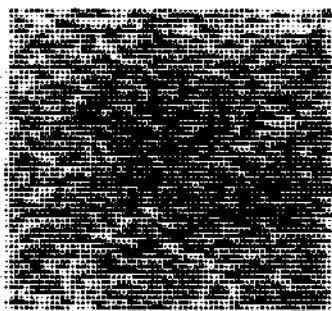
В тех частях тела, где чувство осязания хорошо развито, как например: на пальцах и на ступнях ног, находится много выступов поверхности дермы в эпидермисе, называемых папиллами. Их можно легко различить в срезах кожи пальца и пятки, изображенных на фот. 3, 4 и 5. Считают, что папиллы бывают двух родов: одни содержат кровеносные сосуды и снабжают питанием соседние активные эпителиальные клетки; другие же кроме кровеносных сосудов содержат еще нервы, чувствительные к прикосновению, к боли, к теплу и холоду. Папиллы по своему расположению образуют определенный рисунок, который остается неизменным на всю жизнь. Отпечаток большого пальца определяется расположением папилл. Эпидермис над папиллами тоньше, чем в других местах, а поэтому папиллы могут подводить нервные концы ближе к тем поверхностям, где в них больше всего нужды или где эпидермис очень толст. В некоторых частях тела папиллы или совершенно отсутствуют или так слабо развиты, что их трудно даже различить.

Часть дермы, непосредственно связанная с эпидермисом, названа Сеймур Джонсом ⁹ *лицевой перепонкой (grain membrane)*, так как она образует мерю готовой кожи. Хотя лицевая перепонка со стороны эпидермиса очень резко выражена, с противоположной стороны она переходит в дерму без особенно заметных изменений своих свойств. Волокна соединительной ткани становятся тоньше по мере приближения к лицевой поверхности, где они обычно бывают особенно тонкими и где располагаются параллельно поверхности. Их можно ясно видеть в горизонтальном срезе дубленого опойка на фот. 19. Независимо от того, являются ли волокна лицевого слоя продолжением волокон соединительной ткани дермы, они повидимому несколько различаются по своим свойствам. Если кипятить в воде обезволенную шкуру, то волокна лицевого слоя останутся в виде тонких листов, хотя несколько видоизмененных, между тем как большая часть коллагеновых волокон, расположенных ниже, давно перешла в раствор в виде желатины. При этом наружная поверхность сохраняет свою форму; внутренняя, же обращенная к оставшейся части коллагеновых волокон, приобретает студнеобразный вид, что указывает на постепенное изменение свойства волокон по мере их перехода от дермы к лицевому слою.

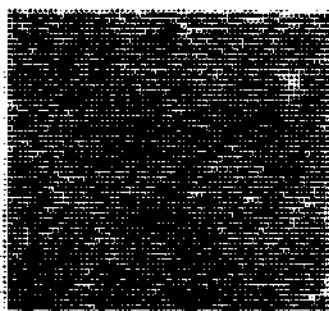
Существенно также не повредить лицевого слоя при удалении эпидермиса, так как от этого зависит внешний вид готовой кожи. Для кожевника очень удобно то обстоятельство, что волокна этого слоя более устойчивы против действия щелочей, чем эпидермис, находящийся над ним, и что они более стойки против действия триптических энзимов, чем эластиновые волокна под ними. Однако лицевой слой при известных условиях быстро поддается действию протеолитических бактерий, отчего получается дефект, известный у кожевников под названием безличины. Эти пороки сняты на фот. 42 в гл. VI.

Имеются некоторые показания на то, что лицевая перепонка отделяется от *stratum germinatum* эпидермиса чрезвычайно тонкой пленкой, называемой гиалиновым слоем, хотя Кюнцель ⁶ отрицает существование такого слоя. Сеймур Джонс ⁹ упоминает о таком слое в своих

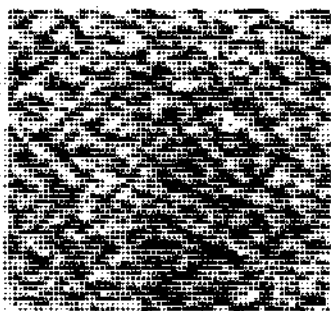
работах. При окрашивании синей тиониновой и толуидиновой краской некоторых срезов бычины, обезвоженной после золки в простой



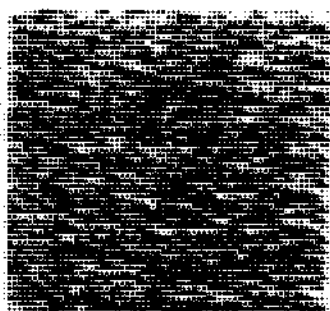
1. Яловка.



2. Опоек.



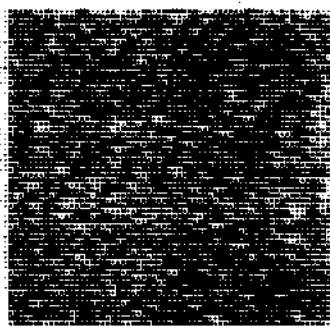
3. Овчина.



4. Козлина.



5. Свиная шкура.



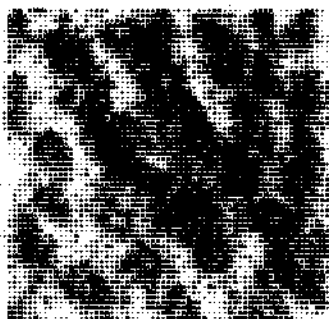
6. Конская шкура.

Фот. 10. Меря дубленных шкур.

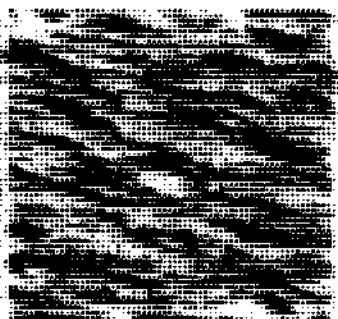
Окуляр: нет. Объектив: 48 мм. Фильтр Раттена: K_2 — желтый. Увеличение: 7 раз.

известн в течение 8 дней, Терлей¹⁰ заметил на внешней поверхности шкуры тонкую полосу вещества, окрашенного в синий цвет толщиной

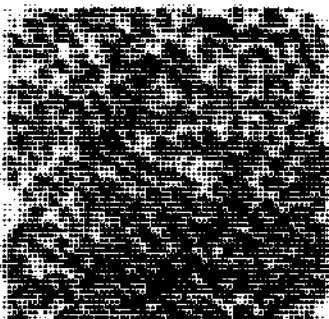
около 5 μ . Впоследствии, исследуя более подробно коллагеновые волокна и пользуясь краской Биелшовского, он заметил бесцветную,



1. Верблюжья кожа.



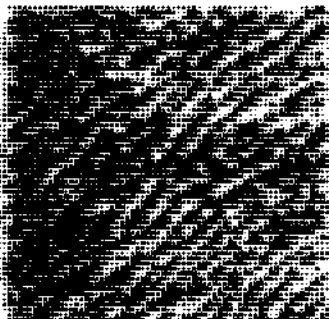
2. Медвежья кожа.



[3. Кожа морской свинки.



4. Кожа жабы.



5. Кожа белой крысы.



6. Кожа лосося.

Фот. 11. Меря дубленных шкур.

Окуляр: нет. Объектив: 48 мм. Фильтр Ратгена: K_2 — желтый. Увеличение: 7 раз.

дающую преломление света перепонку, покрывающую волокна и волосяную сумку. Вещество это, повидимому, существовало в действи-

тельности, и наблюдаемое явление не было результатом оптического обмана. Результаты окрашивания указывают на то, что состав этого вещества отличается от волокон лицевой перепонки. Более того, его состав различается от строения клеток *stratum germinatum*, так как оно остается после того, как сами клетки растворились в чистой известковой воде. Сеймур Джонс⁹ высказал предположение, что появление того, что называется гиалиновым слоем, может быть вызвано действием извести на нижние слои эпидермиса. Этот слой отсутствует в окрашенных срезах парной шкуры, но конечно может быть скрыт другими составными частями. Терлей рассматривает это как указание на идентичность гиалинового слоя с тем, что гистологи обычно называют *basement membrane*.

Мерея лицевой поверхности после обезволаживания и дубления шкуры различна для каждого вида животного. Тонкость рисунка указывает на возраст животного. Рисунок зависит от расположения волосяных сумочек, пор и наличия папилл. Мерея дубленых кож показана на фот. 10 и 11. Они все, примерно, одинаково увеличены и вполне сравнимы. Легко можно заметить, что мерея яловки и опойка имеют одинаковый рисунок, но что с возрастом мерея грубеет. Рисунки эти могут служить для распознавания шкур различных животных.

Яловка

При выборе шкуры для выделки тяжелой доброкачественной кожи кожевник обычно предпочитает бычину или яловку. На фот. 12 дается вертикальный срез яловки, взятый из самой плотной части крупона. Образец был зафиксирован в жидкости Эрлики немедленно после убоя животного. Такая шкура пригодна для выделки подошвы, тяжелых приводных ремней или шорной кожи. Более 80% всей толщины шкуры состоит из тяжелых переплетенных пучков коллагеновых волокон — важнейшей составной части шкуры, образующей готовую кожу. Между этими волокнами почти нет жировых клеток, которые придают выделанной коже губчатый вид. Эпидермис представляется в виде тонкой темной полосы, образующей верхнюю границу среза и занимающей только 0,5% всей толщины; остальная часть занята дермой, причем мездряной слой при съёмке был предварительно удален с этой части шкуры. Можно различить, как эпидермис во многих местах углубляется внутрь в дерму, образуя сумки, в которых растут волосы. Присутствие мускулов, желез и волосяных сумок в верхней части, занимающей примерно одну пятую среза, придает этому слою вид совершенно отличный от нижней части дермы.

На самом деле в кожевном производстве правильно рассматривать дерму как состоящую из двух, ясно выраженных слоев. Границей между этими слоями для удобства можно принять линию, образуемую самой глубокой точкой расположения потовых желез. Нижняя волокнистая область шкуры часто называется ретикулярным слоем благодаря тому, что коллагеновые волокна переплетены в виде сетки. Это название можно дать слою большинства шкур, годных для кожевного производства, но оно не вполне применимо для шкур, дерма которых состоит в значительной доле из жировых клеток. Важнейшей функцией верхнего слоя является, повидимому, регулирование температуры тела. Поэтому автор предлагает назвать

этот слой термостатическим, что одновременно характеризует как его строение, так и его главное назначение.

На фот. 12 термостатический слой занимает верхнюю пятую часть среза, а ретикулярный слой — остальные четыре пятых части. Преимущество разделения этих двух слоев заключается в том, что строе-



Фот. 12. Вертикальный срез яловки.

Место: крупон. Толщина среза: 20 p. Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: нет. Объектив: 48 м.м. Фильтр Ратгена: H — синне-зеленый. Увеличение: 16 раз.

ние ретикулярного слоя определяет физические свойства кожи: прочность, твердость, эластичность и т. д., в то время, как строение термостатического слоя определяет главным образом внешний вид кожи. При производстве тонких сортов кожи следует уделять особенное внимание термостатическому слою. Исключительно большое значение имеет тот факт, что у этого слоя почти такая же толщина в мелких шкурах, как и в крупных. В тонких шкурах и даже в тонких частях одной и той же шкуры этот слой занимает пропорционально большую часть общей толщины.

Срез на фот. 12 увеличен только в шестнадцать раз. Чтобы показать подробное строение термостатического слоя, третья волосая сумка слева на фот. 13 увеличена в семьдесят пять раз. На этом снимке можно хорошо отличить мальпигиевый и роговой слои эпидермиса, так как роговой слой представляется очень тонким в тех местах,



Фот. 13. Вертикальный срез термостатического слоя яловки.

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая. Дооба. Окуляр: 6 X. Объектив: 16 мм. Фильтр Раттена: H — синие-зеленый. Увеличение: 75 раз.

где он граничит с волосистой сумкой. *Stratum granulosum* и *stratum lucidum*, повидимому, отсутствуют в эпидермисе.

Поднимающийся мускул прикреплен к основанию волосистой сумки и извивается кверху и вправо. Над этим мускулом находится группа сальных желез с выходными отверстиями в волосистую сумку. Пустое пространство около нижнего левого угла занято потовой железой, проток которой выходит за плоскость среза и виден в виде поры направо от волоса, как раз у входа в волосистую сумку. Эластиновые волокна, или желтые волокна соединительной ткани, представляются

в виде тонких черных нитей, тянущихся параллельно к поверхности и рассеянных по всему термостатическому слою. Коллагеновые волокна в этом слое гораздо тоньше, чем в ретикулярном, и представляются распавшимися на отдельные фибриллы. Лицевой слой представляется в виде групп мелких фибрилл, не имеющих резкой гра-



Фот. 14. Горизонтальный срез яловки (через эпидермис).
Место: задняя лапа. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: 5 X. Объектив 8 мм. Фильтр Раттена: H — сине-зеленый. Увеличение: 175 раз.

ницы от остальных частей дермы. На этом срезе папилл не видно. И действительно, в яловке папилл нет нигде, за исключением лап.

Для того чтобы дать еще более ясную картину термостатического слоя, мы изготовили целую серию срезов, взятых параллельно поверхности кожи. Полоски кожи были запарафинированы и помещены в микротом; срезы брались толщиной в 20 μ последовательно от рогового до ретикулярного слоя. Располагались они в том порядке, как получались, и монтировались. Четыре горизонтальных среза на фот. 14 — 17 были приготовлены из полоски кожи, взятой с

бедр, так как в ней содержатся папиллы, которых нет в других частях шкуры.

Фот. 14 изображает срез через эпидермис. В центре имеется отверстие волосяной сумки. Овальная масса ниже центра представляет собой поперечное сечение волоса. Волокнистые линии, образующие



Фот. 15. Горизонтальный срез яловки (0,30 мм ниже наружной поверхности).

Место: задняя лапа. Толщина среза: 20 μ . Краски: Камбеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: 5 X. Объектив: 8 мм. Фильтр Раттена: Н — сине-зеленый. Увеличение: 175 раз.

овальную массу вокруг волоса, соответствуют части рогового слоя эпидермиса, которые проникают вниз в волосяную сумку. Темные точки, которые можно видеть на остальной части фотографии, — ядра клеток мальпигиева слоя эпидермиса. Светлоокрашенные, неправильной формы, хлопья представляют поперечные сечения папилл дермы, проникающих в эпидермис и состоящих преимущественно из нервов и кровеносных сосудов.

Фот. 15 представляет срез, находящийся на 0,30 мм ниже верх-

ней поверхности рогового слоя. Срез этот показывает плоскость дермы, где протоки сальных желез открываются в волосяные сумки. В центре снимка можно усмотреть поперечное сечение того же волоса, который изображен на фот. 14, и двух протоков, открывающихся в сумку как раз над волосом, справа и слева. Как протоки, так и сумка



Фот. 16. Горизонтальный срез яловки (0,54 мм ниже наружной поверхности).

Место: задняя лапа. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: 5 X. Объектив: 8 мм. Фильтр Раттена: АН — сине-зеленый. Увеличение: 175 раз.

покрыты эпителиальными клетками, которые составляют продолжение мальпигиева слоя эпидермиса, являясь его образованиями. Темные, нитевидные образования представляют эластиновые волокна. Более крупные коллагеновые волокна этого участка окрашены слабее и не выделяются.

Срез на фот. 16 взят в плоскости на 0,54 мм ниже, чем плоскость фот. 15. Волос, поперечное сечение которого изображено внизу сред-

ней части фот. 16, — тот же самый, который показан на фот. 14 и 15. Выше волосяной сумки, справа и слева, расположены две группы сальных желез, выводящие протоки которых можно видеть в волосяной сумке на фот. 15. Эти железы по своей форме напоминают грозди винограда. Каждая точка представляет ядро клетки, а тонкие линии —



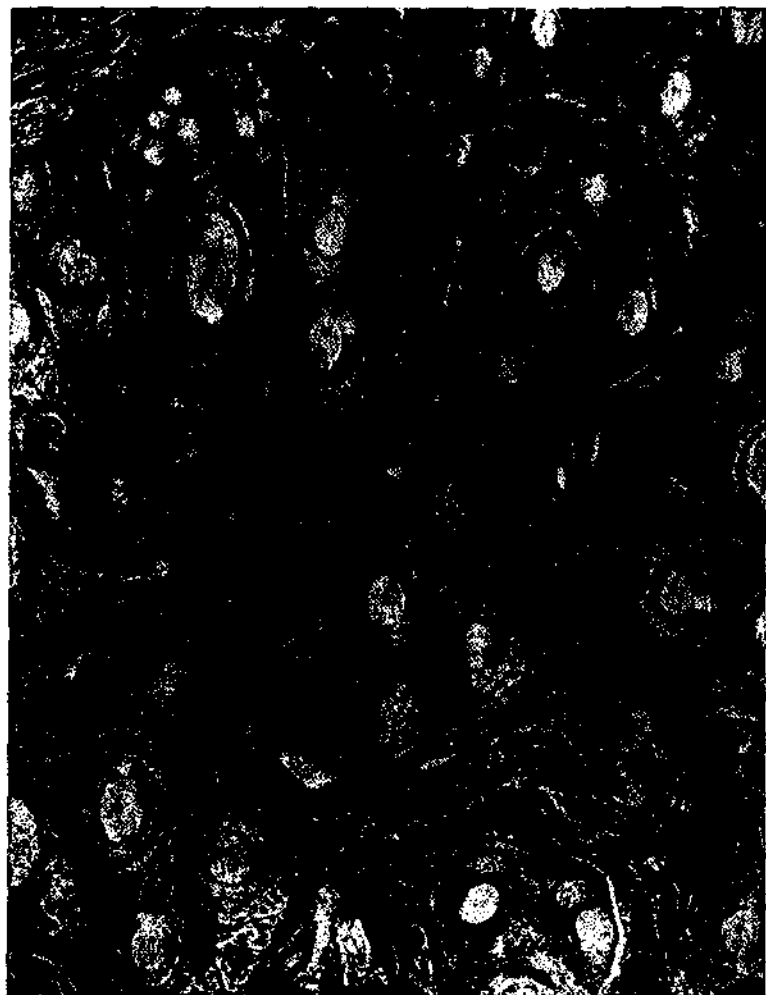
Фот. 17. Горизонтальный срез яловки (0,84 мм ниже наружной поверхности).

Место: задняя лапа. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампей Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: нет. Объектив: 8 мм. Фильтр Ратгена: Н — сине-зеленый. Увеличение: 175 раз.

оболочку, окружающую клетки. В середине верхней части фотографии видна часть поднимающего мускула. Он проходит наклонно вверх через плоскость среза, минуя волосяную сумку. Сокращение этого мускула производит давление на клетки, и содержащиеся в них жировые вещества выталкиваются через протоки в отверстия волосяных сумок, изображенных на фот. 15. Между группами желез и волосяными сумками можно часто встретить мускульную ткань такого же строения, как и ткань поднимающего мускула. Повидимому, мускул

проходит и в эту область и производит на ее клетки специфическое ущемляющее давление.

На фот. 18 изображен срез того же участка при меньшем увеличении. Он показывает общее расположение сумок и желез. Инте-



Фот. 18. Горизонтальный срез яловки (0,54 мм ниже наружной поверхности).

Место: задняя лапа. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая. Дооба. Окуляр: нет. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: Н — сине-зеленый. Увеличение: 48.

ресно отметить стремление волос группироваться по три или по четыре вместе.

Некоторые из волосяных сумок сидят не так глубоко как другие, а потому их сальные железы находятся в другой плоскости. Этим объясняется, почему по соседству с некоторыми сумками не видно

желез. Виднеющиеся в различных местах рисунка короткие толстые линии представляют собой артерии или вены, входящие и выходящие из плоскости среза.

На фот. 17 показан срез в плоскости на 0,30 мм ниже, чем на фот. 16, или на расстоянии 0,84 мм от верхней плоскости рогового слоя. Поперечное сечение такого же волоса, как и на фот. 14, 15, и 16 показано в центре снимка, но в данном случае срез пришелся на волосяную луковицу. Справа, слева и сверху волосяной луковицы расположены потовые железы. Они изображены в виде больших пустых мешков с ключками эпителиальных клеток и имеют вид пятнистой шкуры леопарда. В этой плоскости эластиновых волокон меньше, чем в срезах, взятых с верхних участков, а коллагеновые волокна, наоборот, гораздо крупнее и собраны в пучки. В плоскости на 0,12 мм ниже мы можем найти последние эпителиальные клетки потовых желез, и поэтому можно заключить, что здесь находится нижняя граница термостатического слоя.

Сетчатый слой почти полностью состоит из коллагеновых волокон. Эластиновые волокна находятся только в нижних участках и окружают кровеносные сосуды и нервы, проходящие через сетчатый слой.

Опоек

Опоек представляет собой как бы яловку в миниатюре. На фот. 28 (см. дальше) представлен вертикальный срез вполне здоровой телячьей шкуры, зафиксированной в жидкости Эрлики немедленно после убоя и съемки шкуры. Как правило, можно установить, что шкура телочки прочнее и тоньше по виду, чем шкура теленка-бычка, и поэтому первой следует отдать предпочтение в кожевенном производстве. При сравнении фот. 12 и 28 нужно учесть, что срез опойка почти вдвое увеличен против среза яловки. В самом деле, сравнивая микрофотографии, помещенные в этой книге, можно прийти к ложным выводам, если в каждом отдельном случае не принимать во внимание степени увеличения.

Характерна относительно большая величина и толщина термостатического слоя в опойке. Указанный факт имеет двойной интерес, так как строение этого слоя гораздо больше значит в опойке, чем в яловке. Опоек обычно употребляется для выработки кож, где особенно ценится лицевая сторона. Тогда как из яловки большую часть выделяется подошвенная, ремневая и шорная кожа.

При сравнении фот. 12 и 28 необходимо еще отметить, что срезы были сделаны из строго одинаковых частей обоих животных. Значение этого момента станет ясно при изучении фот. 20 и 27. Хорошо известно, что выдубленная кожа неодинакова по всей своей площади. Чепрак обычно толще и более прочен, чем остальные части кожи.

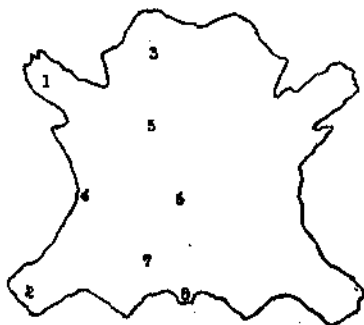


Рис. 1. Опоек с указанием мест срезов, микрофотографии которых изображены на фот. 20—27.

1—передняя лапа, 2—задняя лапа, 3—вороток, 4—полы, 5—плечо, 6—спина, 7—крупон, 8—хвост.

Лапы прочны, но тонки, а пальцы толсты, но рыхлы. Для того чтобы показать неодинаковое строение шкуры в разных частях, было вырезано восемь полос из различных мест (рис. 1).

Вертикальные срезы этих восьми полос показаны на фот. 20 — 27. При сравнении срезов можно заметить, что толщина термостатиче-



Фот. 19. Горизонтальный срез опойка (через меру).

Место: крупон. Толщина среза: 15 μ . Краска: индиго-кармин. Дубление: растительное. Окуляр: 5 X. Объектив: 8 мм. Фильтр Ратгена: F — красный. Увеличение: 200 раз.

ского слоя одинакова по всей площади шкуры, между тем как толщина и строение сетчатого слоя заметно меняются.

Сетчатый слой в крупоне почти втрое толще, чем в задней лапе; на плече он тоньше, чем в крупоне, его волокна здесь также несколько тоньше. В полах коллагеновые волокна идут почти параллельно лицевой поверхности и оказывают слабое сопротивление растягиванию их в вертикальном направлении. В противоположность этому многие волокна крупона идут почти вертикально с небольшим уклоном по разным направлениям, что придает этой площади большую

сопротивляемость на разрыв. Лицевая поверхность на крупоне менее шероховата, чем в других местах. Различие в качестве отдельных

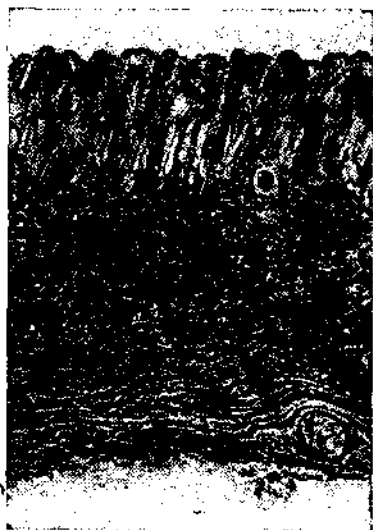
Вертикальные срезы опойка



Фот. 20. Передняя лапа.



Фот. 21. Задняя лапа.



Фот. 22. Горло.



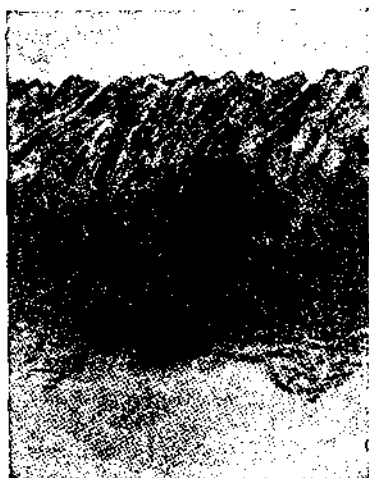
Фот. 23. Хвост.

Место: указано. Толщина срезов: 15 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, микро-индиго-кармин. Окуляр: нет. Объектив: 32 мм. Фильтр Ратена: F— красный. Увеличение: 15 раз.

частей готовой кожи можно в большинстве случаев отнести к первоначальным различиям в строении шкуры.

При изучении фот. 28 и 29 можно повторить почти все то, что было выше сказано о яловке. Одна пятая часть снимка, снизу, изображает

Вертикальные срезы опойка



Фот. 24. Плечо.



Фот. 25. Спина.



Фот. 26. Крупон.



Фот. 27. Хвост.

Место: указано. Толщина срезов: 15 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, микро-индиго-кармин. Окуляр: нет. Объектив: 32 мм. Фильтр Ратгена: F — красный. Увеличение: 15 раз.

слой, состоящий из ряда жировых клеток, соединенных между собой полосками соединительной ткани. Толстая полоса, образующая ниж-

ную границу дермы, густо переплетена эластиновыми волокнами, но между этой полосой и термостатическим слоем, как и в яловке, имеется очень мало эластиновых волокон. Около середины нижней границы дермы можно видеть поперечный разрез артерии, а далее,



Фот. 28. Вертикальный срез опойка.

Место: крупнок. Толщина среза: 20 μ . Краски: Каммеш Ван-Герна, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: 5 X. Объектив: 32 мм. Фильтр Раттена: Н — синие-зеленый. Увеличение: 30 раз.

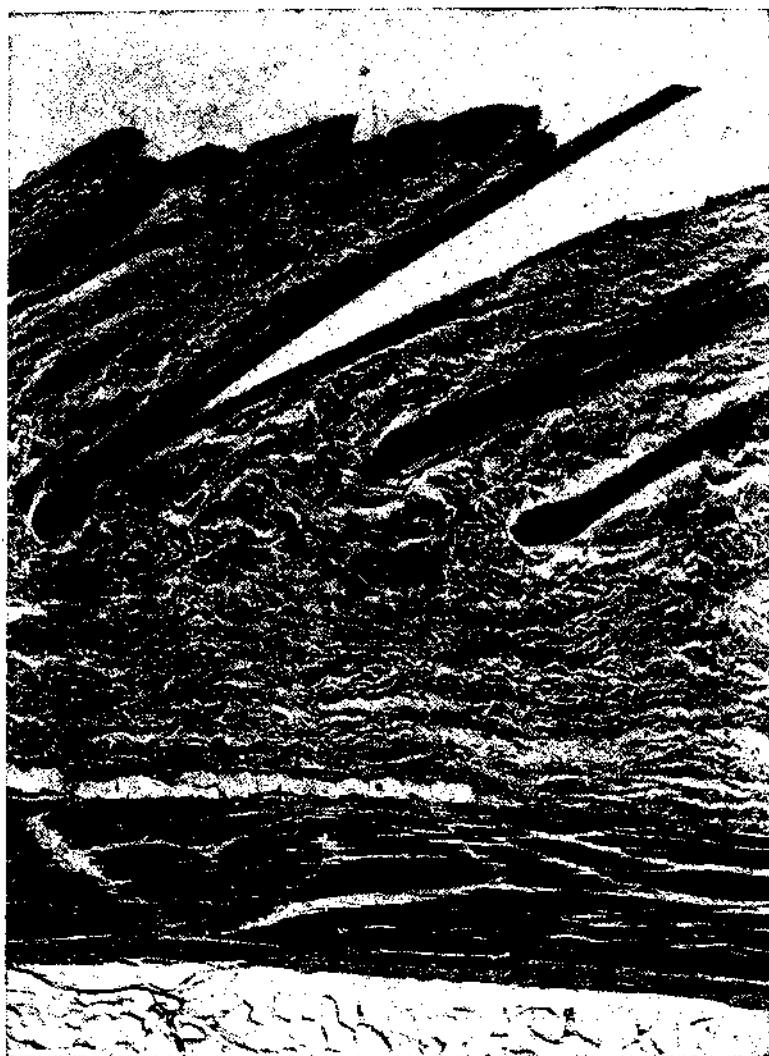
справа — поперечное сечение нервной ткани. Строение волокон ретикулярного слоя можно лучше всего изучить по фот. 9, так как там они сильно увеличены.

Овчина

Фот. 30 и 31 изображают вертикальные срезы кожи здоровых овец, происходящих соответственно из Америки и Китая.

Из сравнения фот. 28 и 30 ясно, почему овчина не может заменить собою опойка, когда от кожи требуется прочность и плотность. Коллагеновые волокна овчины очень тонки, не густо сплетены и стремятся

расположиться параллельно поверхности шкуры. Это имеет своим последствием ослабление ткани. Помимо того, термостатический слой овчины содержит много потовых желез и жировых клеток, оставляющих пустые места в готовой коже, что делает ее крайне пористой.

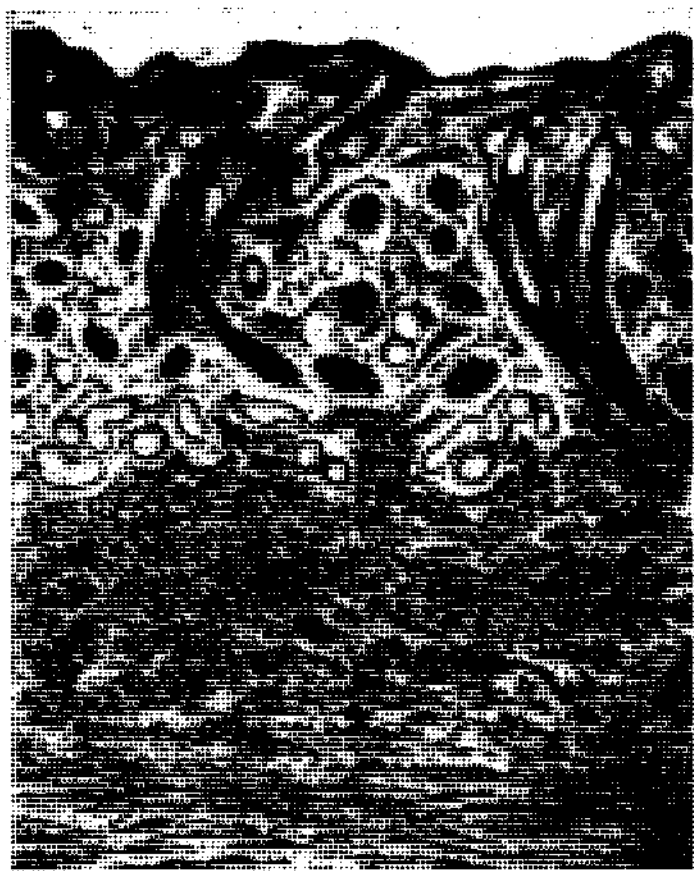


Фот. 29. Вертикальный срез шкуры козленка.

Место: крупок. Толщина среза: 25 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, пикро-индиго-кармин. Окуляр: нет. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: Н — сине-зеленый. Увеличение: 50 раз.

Нужно еще отметить, что волосные сумки очень извилисты. Этим объясняется курчавость шерсти. Волосы у опойка прямые, как и его волосные сумки. В Китае для охраны овечьих стад служат козлы; в результате много случаев скрещивания, и потомство имеет прямой

волос. Чарльз В. Симонс младший привез автору этой книги из Китая экземпляр такой овцы с прямостоящей шерстью, типичный для всего китайского овцеводства. Срез такой шкуры изображен на фот. 31. Как и следовало ожидать, сумочки волос относительно прямы. В шкурках американских овец мы не могли найти ни одной сумки, лежащей в одной плоскости. Это обстоятельство делает изучение термостати-



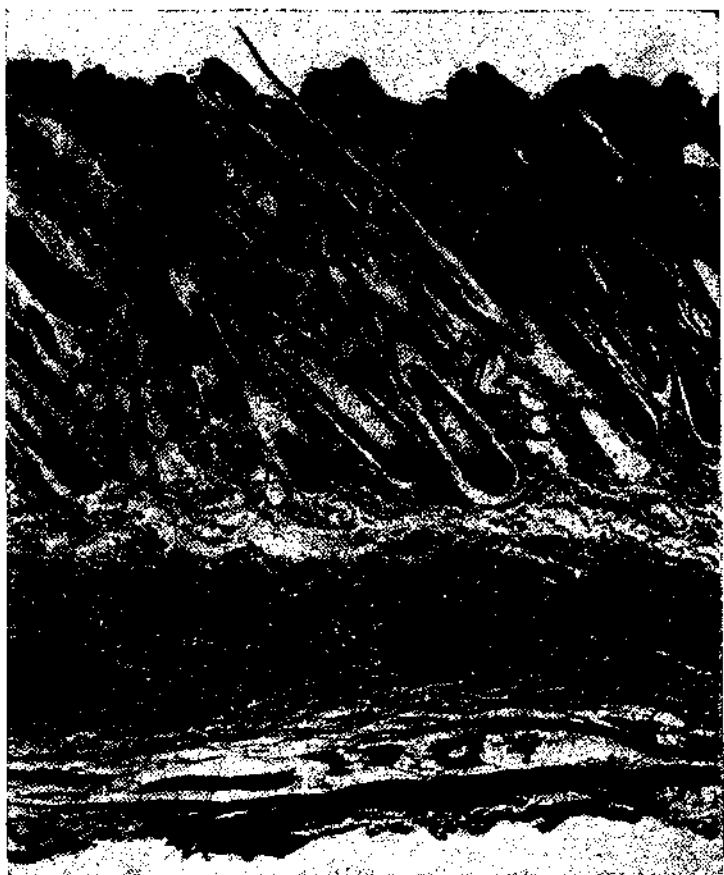
Фот. 30. Вертикальный срез американской овчины.

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ваг-Герка, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: иет. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратена: Н — сине-зеленый. Увеличение: 50 раз.

ческого механизма овчины более трудным, чем опойка. Однако было установлено, что термостатический механизм у той и другой шкуры одинаков, но у овцы он лишь более сложен благодаря извилистости сумок. При сравнении фот. 30 и 31 нужно принять во внимание, что увеличение неодинаково.

Соотношение между жировыми клетками и коллагеновыми волокнами в овчинах значительно меняется в зависимости от упитанности животного. Здесь часто можно встретить почти непрерывный слой

жировых клеток, разделяющих два главных слоя шкуры. В таких случаях рекомендуется перед дублением шпальтовать шкуру и дубить каждый слой в отдельности. Обычно шкуры шпальтуют после золки. Термостатический слой, называемый лицевым слоем, дубят сумахом или другим дубильным экстрактом, чтобы получить кожу, пригодную для переплетов и т. д., в то время как из ретикулярного



Фот. 31. Вертикальный срез китайской овчины.

Место: крупон. Толщина среза 20 μ ; Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: нет. Объектив: 32 мм. Фильтр Раттена: Н — сине-зеленый. Увеличение: 25 раз.

слоя выделяют замшевую кожу, для которой этот слой особенно пригоден.

Срезы американской овчины изображены на фот. 30 и были взяты в различных стадиях процесса дубления.

Козлиная шкура

Во многих отношениях козлиная по своей структуре занимает среднее место между опойком и овчиной. Волокна ее полнее и прочнее,

чем у овчины, но едва ли могут сравниться с качеством волокон опойка. В козлине значительно меньше желез и жировых клеток, а потому выделанная из нее кожа не так пориста. Однако следует полагать, что это в известной степени зависит от питания животного. Встречающиеся на рынке виды козлины и овчины настолько различны по своему качеству, что изучение их строения крайне затруднено, тогда как опоек не подвержен таким большим колебаниям.

Как и опоек, козлиная имеет прямые сумочки и следовательно прямой волос. Лицевой слой козлины гораздо грубее, чем у опойка. Достаточно взглянуть на фот. 10, чтобы убедиться, что меряя опойка значительно тоньше, чем даже у козленка. Однако шероховатость лицевой поверхности иногда желательна; поэтому козлине часто придают шероховатость искусственно-механической обработкой.

На фот. 29 изображен вертикальный срез шкуры козленка. Взята парная шкура среднего домашнего козленка. Эпидермис изображает очень тонкая и темная линия, образующая верхнюю границу шкуры. Он углубляется в дерму, образуя почти прямую сумку, где растет волос. Поднимающий мускул представлен в виде тонкой линии идущей кверху, справа от основания волосной сумки. Как раз над поднимающими мускулами можно видеть отверстие протока сальных желез в сумочку. То обстоятельство, что коллагеновые волокна идут почти параллельно поверхности шкуры, придает козлиной шкуре в ее более плотной части такую мягкость и непрочность, какая у опойка встречается только в полах. Нижняя поверхность дермы ограничивается слоем полосатой мускульной ткани, что обуславливает произвольные движения шкуры. Такие мускулы часто встречаются у многих видов шкур, потребляемых для выделки кожи.

Конская шкура

Наиболее существенной особенностью конской шкуры является ее ретикулярный слой. На огузке коллагеновые волокна ретикулярного слоя представлены такой компактной массой, что кожа, выделанная из огузка, оказывается водонепроницаемой и почти не пропускает воздуха. На фот. 32 представлен срез с огузка конской шкуры. Посредине снимка можно видеть плотную массу волокон, идущих горизонтально и обычно называемых *шпигелем*. На снимке они кажутся более темными, чем остальные волокна. Шпигель конской шкуры идет на выработку так называемого гамбургского товара. Остальная часть конской шкуры не только не имеет шпигеля, но волокна ее ретикулярного слоя слабо связаны между собой. Поэтому кожа, выработанная из конской шкуры, рыхла, что ограничивает ее применение для многих целей. Ее термостатический слой сходен с таким же слоем яловки. Общее расположение волосных сумок, поднимающих мускулов и сальных желез можно видеть на фот. 32. Здесь однако нет деталей, показанных на срезах яловки, потому что образец конской шкуры не был зафиксирован немедленно после убоя животного, как это было сделано со срезом яловки. Заснятый срез представляет собою конскую шкуру в тех обычных условиях, в каких она поступает на кожевенный завод.



Фот. 32. Вертикальный срез конской шкуры.

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая. Дооба. Окуляр: нет. Объектив: 32 мм. Фильтр Раттена: Н — сине-зеленый. Увеличение 20 раз.

Свиная шкура

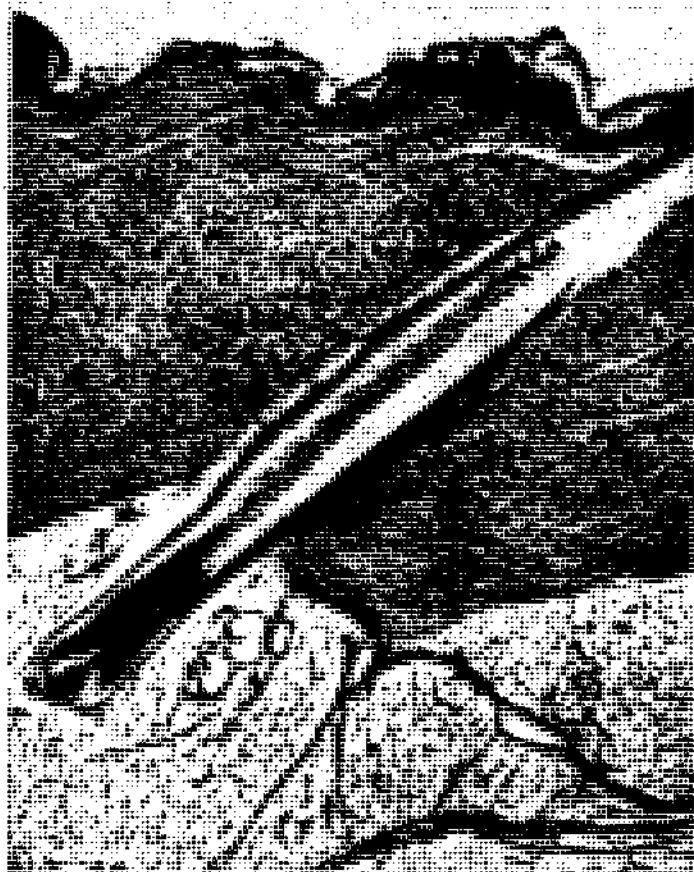
Сравнительно низкую ценность свиной шкуры для кожевенного производства можно уяснить при изучении среза, изображенного на фот. 33. Ретикулярный слой состоит преимущественно из жировых клеток, не имеющих в сущности никакого значения при выделке готовой кожи. В данном случае употребление термина «ретикулярный» слой почти ошибочно. Жировые клетки расположены даже в термостатическом слое. Интересно отметить тесную связь, которая существует в строении свиной шкуры и кожи человеческого черепа, показанной на фот. 1.

Эпидермис, а также верхняя поверхность дермы очень грубы и неправильной формы.

Как и в шкурах других животных, эпидермис углубляется в дерме, образуя сумки, в которых растет щетина. Волосяные сумки прони-

кают в массу жировых клеток, образующих ретикулярный слой. Эти жировые клетки входят в термостатический слой в область волосяных сумок, образуя конусообразную массу. Строение волосяной луковицы показано на фот. 6.

На фот. 35 не видно поднимающего мускула, принадлежащего сумке, так как он не лежал в плоскости среза. Часть такого мускула



Фот. 33. Вертикальный срез свиной кожи.

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: нет. Объектив: 32 мм. Фильтр Раттена: H — сине-зеленый. Увеличение: 20 раз.

можно видеть на фот. 94 в гл. X, где благодаря большому увеличению можно хорошо рассмотреть расположение эластиновых волокон в термостатическом слое. Свиная кожа имеет относительно меньше эластиновых волокон, чем яловка, опоек или овчина.

Шероховатость лицевой поверхности дермы значительно усиливается благодаря наличию папилл, численность которых у других изучаемых низших животных, повидимому, меньше. У яловки папиллы найдены лишь в области ног; у опойка, овчины и в козлиной коже

они вообще не обнаружены. Было бы весьма интересно определить, в какой степени обилие папилл делает свинью более чувствительной к осязанию по сравнению с другими ннзшими животными. Причина исключительной шероховатости лицевого слоя дубленой свиной шкуры понятно из фот. 10.

После сгонки волоса и подготовки шкуры к дублению остается лишь часть термостатического слоя. Волосяные сумки представляют собой



Фот. 34. Вертикальный срез шкуры собаки.

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Дооба. Окуляр: нет. Объектив: 32 мм. Фильтр Ратена: Н — сине-зеленый. Увеличение: 25 раз.

тогда простые мешочки, окруженные зернистой перепонкой; нижняя часть их выходит на мездряную часть шкуры. Когда при дублении бахтарма свиной шкуры строгаются и делается гладкой, дно этих мешочков срезывается, оставляя в готовой коже отверстия в тех местах, где находилась щетина в шкуре. Это значительно понижает ценность кожи, выделанной из свиной шкуры.

Собачья шкура

На фот. 34 изображен срез огузка собачьей шкуры. Эта собака была помесь, и ее шкура, вероятно, представляет один из многих видов собачьих шкур. Она интересна потому, что имеет сходство со свиной шкурой: ретикулярный слой состоит почти исключительно из жировых клеток, которые, окружая часть волосяных сумок, доходят почти до поверхности шкуры. Обращает на себя внимание неоднородность лицевого слоя шкуры. Ценность такой шкуры в кожевенном производстве очень невелика.

Не совсем ясно, чем объясняется преобладание жировых клеток или коллагеновых волокон в строении шкуры, хотя это, вероятно, зависит от питания животного. Некоторые собачьи шкуры состоят почти в равной мере из коллагеновых волокон и жировых клеток. Готовая кожа из такой шкуры очень пориста.

Шкура морской свинки

На фот. 35 дается срез шкуры морской свинки в качестве примера очень маленьких шкур. Из таких шкурок можно выработать очень хорошую кожу, но их малые размеры ограничивают рыночный спрос на них и ставят под сомнение рентабельность их производства. Интересно отметить, что термостатический слой морской свинки обычно такой же толщины, как и опойка, хотя размеры последнего значительно больше.

Выше, при описании различных частей опойка было указано, что в тонких шкурах толщина идет за счет ретикулярного слоя, а не за счет термостатического слоя. Возможно, что все животные независимо от роста должны иметь определенную минимальную толщину термостатического слоя для его нормального функционирования.

Роговой слой эпидермиса изображен в виде нескольких полосок очень тонких нитей. Они находятся непосредственно над мальпигиевым слоем, который представлен более темной линией, ограничивающей верхнюю часть дермы. Коллагеновые волокна ретикулярного слоя до того тонки, что кажутся лишь тонкими линиями даже при увеличении в семьдесят раз. Темная полоса, пересекающая нижнюю часть снимка, является массой мускульной ткани.

Рыбьи шкуры

По своей структуре рыбьи шкуры в деталях резко отличаются от шкур млекопитающих. Тем не менее из рыбьих шкур можно выделывать кожу, которая по качеству своему может выдерживать сравнение с некоторыми другими видами кожи, встречающимися на рынке. Кожа из рыбьих шкур, как правило, очень тягуча и применима там, где требуется большая прочность. Осетровая кожа, употребляемая для сшивки тяжелых приводных ремней, как известно, изнашивается медленнее самих ремней. Как передают, в прошлом жители новой Англии изготовляли обувь и перчатки из шкуры трески. Другие рыбьи шкуры часто применяются для выделки галантерейной кожи.

Г На фот. 36, 37 и 38 представлены срезы шкур камбалы, трески и семги. Шкуры эти покрыты тонким эпидермисом, проникающим в



Фот. 35. Вертикальный срез шкуры морской свинки.

Место: крупон. Толщина среза: 30 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, пикро-индиго-кармин. Окуляр: нет. Объектив: 16 мм. Фильтр Раттена: Р — красный. Увеличение: 70 раз.

дерму, образуя повсеместно сумки, из которых вырастают чешуйки. Чешуйки рыб соответствуют волосам теплокровных животных. Чешуйки можно различить по их зазубринам.



Фот. 36. Вертикальный срез шкуры камбалы.



Фот. 37. Вертикальный срез шкуры трески.



Фот. 38. Вертикальный срез шкуры семги.

Место: бок. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Фридлендера, пикро-индиго-кармин. Окуляр: нет. Объектив: 32 мм. Фильтр Раттена: Н — син-зеленый. Увеличение: 17 раз.

Часть правой стороны фот. 38 изображена на фот. 39 в значительно большем увеличении, с целью показать подробную структуру дермы. Верхняя часть снимка занята нижним концом чешуйки.



Фот. 39. Вертикальный срез кожи семги.

Место: бок. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Фридлендера, пикро-индиго-кармин. Окуляр: 7,5 X. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: H — сине-зеленый. Увеличение: 185 раз.

В рыбьей шкуре мы не нашли слоя, идентичного с термостатическим слоем шкур млекопитающих животных; повидимому рыбы, как холоднокровные, совершенно лишены этого слоя. Вместо сплетаю-

щихся пучков коллагеновых волокон в шкуре рыб преобладают ленточки коллагена, расположенные параллельно поверхности шкуры. Этот коллаген не переплетается, но, составляя основное вещество рыбьей шкуры, местами пересекается полосами коллагена, идущими вертикально к поверхности шкуры. Такая структура придает рыбьей шкуре большую прочность, чем если бы все волокна шли только в горизонтальном направлении.

Прочие шкуры

На фот. 40 изображен поперечный срез дождевого червя. Шкура его чрезвычайно тонка и приведена здесь более для курьеза. Наруж-



Фот. 40. Поперечный срез дождевого червя.

Место: середина. Толщина среза: 20 μ . Краски: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк—хормичевая Дооба. Окуляр: нет. Объектив: 48 мм. Фильм Раттена: Н — синезеленый. Увеличение: 16 раз.

ная темная полоса снимка представляет собою эпидермис шкуры. При более сильном увеличении он представляется в виде темных сот с продолговатыми ячейками около дермы и в виде сухих чешуек ближе к внешней поверхности. Дерма состоит из тонких волокон, идущих обычно параллельно к внешней поверхности. В срезе можно заметить единственный волос, которым животное пользуется при передвижении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boulanger H., Micrographic study of leather. «Bull. Soc. d'encouragement pour l'Industrie Nationale», Feb., 1908.
2. Boulanger H., Microscopic examination of leather, «Revue d'Artillerie», t. 74, 1909.

3. Gage S. H., The microscope. Twelfth edition, 1917, Comstock Publishing Co., Ithaca, N. Y.
4. Kaye M. and Lloyd D. J., A histological and physicochemical investigation of the swelling of a fibrous tissue. «Proc. Royal Soc.», B. 96, 293, 1924.
5. Kuntzel A., Histology of animal skin. 1925, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden and Leipzig.
6. Lee A. B., The microtome's vade-mecum. Eighth edition, 1921, P. Blakiston's Son & Co., Philadelphia.
7. McLaughlin O. D. and O'Flaherty F., Microtannology. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 21, 338, 1926.
8. Mallory F. B. and Wright J. H., Pathological technics. Eighth edition, 1924, W. B. Saunders Co., Philadelphia.
9. Seymour-Jones A., Physiology of the skin. «J. Soc. Leather Trades Chem.», serially 1917 — 21.
10. Turley H. G. Chemico-histological study of leather manufacture. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 21, 117, 1926.
11. Wilson J. A. and Gallun, A. F., Jr., Pancreatin as an unhairing agent, «Ind. Eng. Chem.», 15, 267, 1923.

III

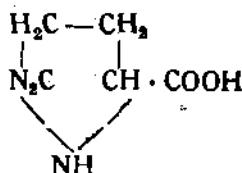
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ШКУРЫ

Самую значительную часть твердого вещества шкуры составляют белки. Белки образуют наиболее важную и сложную группу органических соединений и выделяются некоторыми общими физическими и химическими свойствами. Количественные разделения отдельных членов этих групп представляют чрезвычайные затруднения. Все белки состоят из углерода, водорода, азота и кислорода; некоторые из них содержат еще серу и фосфор. Все белки амфотерны и соединяются как с кислотами, так и щелочами; те из них, которые не растворяются в воде, набухают, поглощая ее. Белки более или менее легко гидролизуются в кипящих щелочных растворах и в растворах кислот или в воде, содержащей энзимы. Гидролиз развивается постепенно, последовательно образуя вещества понижающейся сложности, а именно: протеозы, пептоны, полипептиды и простые аминокислоты. Амины и аммиак можно часто найти в продуктах гидролиза. В продуктах гидролиза различных белков были выделены и установлены следующие аминокислоты:

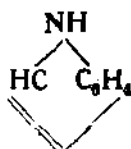
- 1) глицин, аминокусусная кислота $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$,
- 2) аланин, α -аминопропионовая кислота $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
- 3) валин, α -аминоизовалериановая кислота $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
- 4) Лейцин, α -аминоизокапроновая кислота $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
- 5) изолейцин, α -амино- β -метил- β -этилпропионовая кислота $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
- 6) фенилаланин β -фенил- α -аминопропионовая кислота $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$.
- 7) тирозин, β -параоксифенил- α -аминопропионовая кислота $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
- 8) серин, β -окси- α -аминопропионовая кислота $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
- 9) цистин ди- β -тио- α -аминопропионовая кислота $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{S} - \text{S} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
- 10) аспарагиновая кислота, аминоянтарная кислота $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
- 11) глутаминовая кислота, α -аминоглутаровая кислота $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
- 12) аргинин, α -амино- δ -гуанидинвалериановая кислота $\text{HN} : (\text{C} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
- 13) лизин, α -ε-диаминокмапроновая кислота $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,

- 14) оксилизин, α — ϵ амино - β - оксикапроновая кислота, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$,
 15) β - оксиглутаминовая кислота. $\text{HOOC} \cdot \text{CH} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$,
 16) орнитин, α — δ диаминовалериановая кислота $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$,
 17) гистидин, β и миноазолил - α - аминопропионовая кислота, $\text{HC} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$,

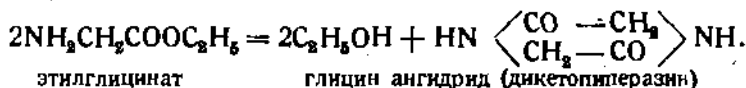
- 18) пролин, α  — пирролидинкарбоновая кислота



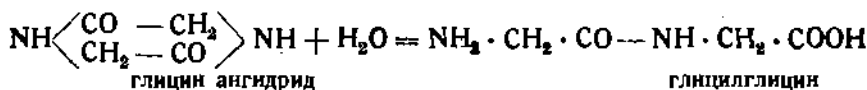
- 19) оксипролин, оксипирролидинкарбоновая кислота $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$,
 20) триптофан, β - индолил-аминопропионовая кислота



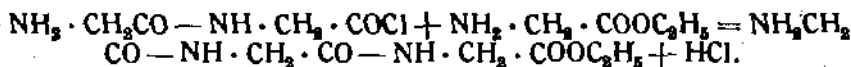
В своем классическом труде, основанном на синтезе белкообразных веществ, Эмиль Фишер (Fischer) установил, что белки оставляют продукт конденсации аминокислот. Он нашел, что сложные эфиры этих кислот при нагревании превращаются в ангидриды, освобождая две молекулы алкоголя по формуле:



В присутствии едкого калия этот ангидрид принимает одну молекулу воды, образуя дипептид, глицилглицин,

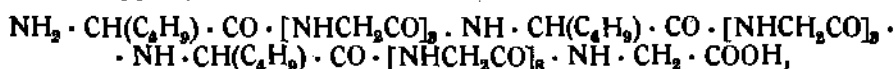


Если дипептид обработать пятихлористым фосфором в растворе ацетил хлорида, то карбоксильная группа переходит в COCl , и новое соединение может комбинироваться с аминокислотой:



Обработка этого сложного эфира едким кали дает в результате трипептид глицина. Соединение четырех аминокислот называется тетрапептидом и т. д.

Полипептиды, начиная от тетрапептидов и кончая октапептидами, имеют большое сходство с естественными пептонами. Все они вообще растворимы в воде и не растворимы в спирте. Полипептиды, нелегко растворимые в воде, становятся растворимыми с прибавлением кислоты или щелочи. Они осаждаются из раствора фосфорновольфрамовой кислотой. Полипептиды дают биуретовую реакцию, причем чувствительность увеличивается по мере удлинения цепи. Полипептиды обычно плавятся при температуре выше 200°, при этом происходит разложение. Они имеют горький и неприятный вкус и гидролизуются действием панкреатина или кипячением в растворе соляной кислоты. Самый высший полипептид, который удалось синтезировать Э. Фишеру²⁰, — октадекапептид:

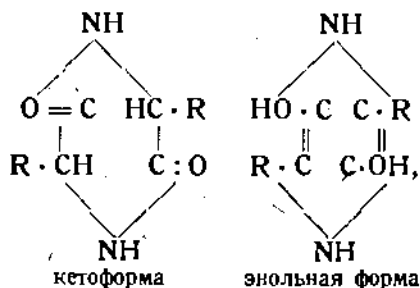


который содержит пятнадцать глициновых и три лейциновых радикала; молекулярный вес его 1213. Он дает биуретовую реакцию на белки, осаждается из раствора танином, и его можно было бы причислить к белкам, если бы он был найден в природе в естественном виде. Впоследствии Абдергальдену (Abderhalden) и Фодору (Fodor)¹ удалось приготовить полипептид, содержащий пятнадцать глициновых и четыре лейциновых радикала с молекулярным весом в 1326.

Фишер считал, что полипептиды, синтезированные Абдергальденом и Фодором, являются лишь одним из 3876 возможных изомеров, не считая таутомеризма пептидного звена. Когда происходит соединение больше двух видов аминокислот, возможное количество изомеров очень быстро увеличивается. Если представить себе белок, состоящий из 30 молекул восемнадцати различных аминокислот, из которых одна взята дважды, другая — три раза, третья — также три раза, четвертая — четыре раза и пятая — пять раз, а остальные тринадцать — по одному разу, то мы получим 1027 изомеров, если бы даже не было таутомеризма группы пептидов и если бы соединение происходило простым путем, как это бывает в моноамино-монокарбоксильных кислотах. Голлеман (Holleman)⁴⁸ указывает, что различные из существующих веществ, возможно, имеют свой особый вид белка и что бесконечное разнообразие форм, встречаемых в органической природе, частично объясняется изомерией белков. Вликое сходство более сложных полипептидов с естественными белками и с их первоначальными продуктами разложения, протеозами и пептонами, а также тот факт, что все белки дают при полном гидролизе аминокислоты, способствовали тому взгляду, что общее строение белков считается сходным со строением полипептидов. Коссель (Kossel)⁴⁷ выразил сомнение в том, что различные группы в белковой молекуле соединены силами первичной валентности; даже сам Фишер²⁰ указал на возможность явления пиперазиновых колец. Тронсегард (Tronsegaard)⁴⁸ допускает, что белки являются производным пиррола. Интересный обзор современных трудов о строении белков был недавно опубликован Кларманом (Klarman)⁴⁹. В его книге приведены все теории по данному вопросу.

Быть может, из всех новых теорий о строении белков наиболее обещающей является та, которая утверждает, что белки содержат

диоксипиперазиновое ядро. Эту точку зрения защищает ряд выдающихся исследователей, в том числе Абдергальден^{1,28} и его сотрудники. Им удалось из простых аминокислот приготовить некоторое количество диоксипиперазинов. Последние были найдены и в продуктах разложения соответствующим образом гидролизованных белков. Они могут существовать как в кетоформе, так и в энолформе, легко переходя при соответствующих условиях из одной формы в другую, а именно:



где R представляет аминокислоту или группу полипептидов. Этот таутомеризм играет, повидимому, большую роль в свойствах некоторых белков.

Вальдшмидт-Лейц (Waldschmidt-Leitz) и Шеффер (Schaeffer)⁶⁹ доказали, что весьма простые диоксипиперазины под влиянием физиологических факторов не разлагаются ни под действием протеолитических энзим, ни кислот, ни щелочей, в то время как натуральные белки гидролизуются. Это как будто указывает на шаткость диоксипиперазиновой теории о строении белков и подтверждает старую теорию, что аминокислоты связаны силами первичной валентности. Бергман (Bergmann) и Микли (Miekeley)²⁹ нашли, что некоторые изомерные формы диоксипиперазинов могут быть превращены в белкообразные вещества, которые легко гидролизуются в аминокислоты, не образуя при этом трудно поддающихся гидролизу диоксипиперазинов.

Стиасни (Stiasny)⁶⁸ выдвинул теорию, что белки образуются двояко: аминокислоты соединяются силами первичной валентности, образуя сложные полипептиды или пептоны; затем эти пептоны соединяются вместе силами вторичной валентности и образуют более крупные агрегаты. Белок таким образом легко расщепляется до стадии пептонов, но дальнейший гидролиз пептонов в аминокислоты происходит с очень большим затруднением. Этим объясняется, почему пепсин действует разрушительно на белки только до стадии пептонов. Трипсин и эрепсин расщепляет пептоны, так как они воздействуют на CO — NH.

Теория Стиасни оказала большое влияние на теорию механизма некоторых процессов кожевного производства.

Герцог (Herzog) и Гонелл (Gonell)⁴¹ исследовали коллаген методом Дебай-Шерера и нашли, что он значительно более простого строения, чем предполагалось ранее: он состоит из вещества с молекулярным весом около 700, что почти совпадает с соединительным весом коллагена в 750, установленным автором этой книги. Единица Герцога в 700 соответствует пептоновым единицам Стиасни, составляющим полную

белковую молекулу. Герцог считает, что сложность состава коллагена объясняется лишь примесями, что и было установлено химическим анализом.

Вполне достоверно лишь то, что молекулярный вес естественных белков должен быть очень велик. Возможно, что в некоторых студнях полипептидные группы или диоксипиперазиновые вещества образуют непрерывную сеть во всей массе студня. Здесь нет отдельных молекул в буквальном смысле этого термина, подобно тому как в кристалле хлористого натрия нет никаких особых молекул хлористого натрия, а только отдельные атомы натрия и хлора.

Общепринятый метод классификации белков основывается на различиях в растворимости, скорости гидролиза и способности к осаждению в определенных условиях. Но поскольку незначительное количество примесей может совершенно изменить свойства данного белка и поскольку разделение и очистка белков очень затруднительны, — такая система классификации не вполне удовлетворительна, хотя для настоящего времени возможно более приемлема. Наиболее принятые названия белков, как кератин, альбумин и т. д., обозначают не отдельные вещества, но группы белков, близкие по своим свойствам и количественно трудно разделяемые.

Главнейшие группы белков кожи в порядке возрастающего значения их в кожевенной промышленности следующие: муцины, альбумины, глобулины, меланины, кератины, эластины, белки лицевого слоя, не имеющие названия, и наконец коллагены. Не говоря о выделке мехового товара, первые пять групп имеют значение, поскольку их необходимо удалить до дубления, не повредив остального белкового вещества. Вообще из белков кожи растворимы в чистой воде только альбумины. Глобулины растворимы в разбавленных растворах, а муцины и меланины — в разбавленных щелочах. Четыре остальные класса, которые принадлежат к группе, известной под названием, альбуминоидов, не растворимы или трудно растворимы в разбавленных растворах кислот, щелочей или солей при комнатной температуре, но все они растворяются и гидролизуются в кипящих растворах концентрированных кислот или щелочей. Кератины растворяются в крепких растворах щелочей прежде, чем остальные три класса белков затронуты в значительной степени. Эластины легко растворяются под действием тринатрия, прежде чем коллаген и лицевой слой оказываются поврежденными. В кипящей воде коллаген переходит в раствор в виде желатины, оставляя нерастворимыми эластины и белки лицевого слоя. В крови, лимфе и секретах желез кожи содержится некоторое количество небелковых веществ, как соль, сахар, жировые вещества, холестерол и мыла.

Бог (Bogue)⁸¹ дал превосходный обзор литературы о химическом составе кожи. Однако в этой литературе химик-кожевник не найдет всего того, что ему хотелось бы знать о составе кожи. Многие в химическом составе кожи остаются невыясненными вследствие несовершенства применяемых методов исследования. Из немногочисленных исследований в области кожевенной химии особенный интерес вызывают методы Розенталя (Rosenthal)⁸⁰, Мак Лафлина и Тейса (Theis)⁸⁰, которые будут рассмотрены в связи с описанием состава кожи.

Розенталь приготовлял свои образцы для анализа, высушив пар-

ную шкуру в вакууме при 55—60°. Затем шкура разрезалась на мелкие куски и перемалывалась в грубый порошок. Мак Лафлин и Тейс не подвергали образцы шкуры предварительной сушке. Они сбривали волосы, снимали эпидермис и подкожную клетчатку и анализировали один лишь кориум, который занимает примерно 80% всей толщины. Это обстоятельство надо учесть при сравнении полученных ими результатов с результатами Розенталя.

Альбумины и глобулины

Альбумины и глобулины находятся в крови и лимфе шкуры, а также в жидких веществах мускулов и нервов. Они характеризуются тем, что свертываются при нагревании. Альбумины растворимы в чистой воде или в слабых растворах кислот, щелочей и солей, но выпадают при прибавлении концентрированных минеральных кислот или при насыщении солью слабых кислотных растворов. Процент различных аминокислот, полученных из альбуминов и глобулинов конской сыворотки, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Процент аминокислот, полученных из:

аминокислоты	кератина		альбумина	глобулина	эластина	коллагена или желатины
	конского волоса	овечьей шерсти	конской сыворотки	конской сыворотки		
Глицин	4,7	0,6	0,0	3,3	25,8	25,5
Аланин	1,5	4,4	2,7	2,2	6,6	8,7
Валин	0,9	2,8	—	—	1,0	1,0
Лейцин	7,1	11,5	20,5	18,7	21,7	7,1
Изолейцин	—	—	—	—	—	0,0
Серин	0,6	0,1	0,6	—	—	0,4
Аспарагиновая кислота	0,3	2,3	3,1	2,5	—	3,5
Глутаминовая кислота	3,7	12,9	7,7	8,5	0,8	5,8
Цистин	8,0	7,3	4,2	0,7	—	0,3
Фенилаланин	0,0	—	3,1	3,8	3,9	1,4
Тирозин	3,2	2,9	2,1	2,5	0,3	0,0
Пролин	3,4	4,4	1,0	—	1,7	9,5
Триптофан	—	—	—	—	—	14,1
Оксипролин	—	—	—	—	—	0,0
Оксиглутаминовая кислота	—	—	—	—	—	0,0
Гистидин	0,6	—	3,4	2,8	—	0,9
Аргинин	4,5	—	4,9	4,0	0,3	8,2
Лизин	1,1	—	13,2	2,2	—	5,9

Глобулины вообще не растворимы в чистой нейтральной воде, но растворяются в слабых растворах нейтральных солей, из которых выпадают при достаточном разбавлении или при насыщении раствора солью. Они легко растворяются в соляных растворах слабой концентрации. Глобулины также легко растворяются в слабых растворах кислот и щелочей. Подобно альбуминам, их растворы свертываются при нагревании.

Фибриноген, важный составной элемент крови, обыкновенно также причисляется к глобулинам. Он однако отличается от глобулина

сыворотки тем, что осаждается в менее концентрированных растворах нейтральных солей и свертывается при более низкой температуре. Фибриноген обладает свойством частично свертываться даже на воздухе, образуя нерастворимый фибрин. Повышение температуры способствует выпадению фибрина, а охлаждение или прибавление кислот, щелочей или растворов концентрированных солей препятствует этому явлению. Свертывание, как полагают, объясняется действием особого энзима — тромбина, который не является нормальной составной частью крови, но образуется из лейкоцитов и кровяных шариков в присутствии кальциевых солей.

Состав альбумина сыворотки по Абдергальдену нижеследующий: углерода 53,08%, водорода 6,96%, азота 15,93%, серы 1,9%, кислорода 22,99%. Для глобулина сыворотки тот же автор дает следующий состав: углерода 52,71%, водорода 7,01%, азота 15,85%, серы 1,11%, а кислорода и прочих элементов 23,32%.

Розенталь⁵⁹ экстрагировал альбумины и глобулины из шкуры 10% раствором хлористого натра при 37° под слоем толуена, производя три экстракции, которые кипятились с последующим добавлением нескольких капель разбавленной уксусной кислоты. После коагуляции альбумины и глобулины были промыты теплой водой, спиртом и эфиром и взвешены. Для шкуры собаки Розенталь получил сухого вещества 11% в плече, 12,0% в полах, 9,6% в огузке. Для опойка он получил в плече 5,16%, в полах 4,70% и в огузке 4,14%. Мак Лафлин и Тейс⁶⁰ экстрагировали образцы кориума 5% соляным раствором. Высчитав сухое вещество и допустив в среднем 63% содержания воды, они получили для опойка 5,1%, для яловки 1,0%, для бычины 1,9%. При сравнении этих результатов с результатами Розенталя получается, что свертывающиеся белки находятся в кориуме и что количество их меньше у более взрослых животных.

Муцины

Муцины принадлежат к белкам, известным под названием «глико-протеинов», содержащих в своих молекулах как белковые, так и углеводные группы. Они не растворимы в чистой воде, но в слабом щелочном растворе переходят в слизистый раствор, где осаждаются при прибавлении кислот. Муцины встречаются в секретах слюнных желез, а также в соединительных тканях.

Нельзя провести резкой границы между муцинами и мукоидами. Гамарстен (Hammarsten)⁶¹ разделяет их следующим образом: «Настоящие муцины характеризуются тем, что их естественные растворы или растворы, приготовленные со слабыми щелочами, слизисты, липки и дают с уксусной кислотой осадок, нерастворимый или растворимый с трудом в избытке кислоты. Мукоиды не проявляют этих свойств и обладают другими свойствами растворимости и осаждаемости.

Розенталь предварительно освобождал образцы от свертывающихся белков, а затем экстрагировал полунасыщенной известковой водой. Экстракт нейтрализовался на фенолфталеин и затем подкислялся 0,2% раствором соляной кислоты. Осадок промывался 0,2% кислотой, водой, спиртом и эфиром, высушивался и взвешивался. Полу-

ченное вещество принималось за мукоид. Розенталь получил следующие результаты: собачья шкура — в плече 2,29%, в полах 1,32%, в огулке 2,01%, а опоек — в плече 2,29%, в полах 1,24% и в огулке 4,81%. Мак Лафлин и Тейс также производили экстрагирование с полунасыщенной известковой водой, но осаждали мукоиды уксусной кислотой. Они нашли для опойка 0,6%, для яловки 0,4%, для бычины 0,4%. Все эти данные определены по отношению к сухому веществу.

Вышеприведенные цифры для муцинов и мукоидов вызывают сомнения, потому что щелочи действуют на кератин эпителиальных клеток, образуя кератозу. Последняя же, как доказали Вильсон и Мерилл, растворима в нейтральном или слабом щелочном растворе, но дает значительный осадок при подкислении до своей изoeлектрической точки при pH, равном 4,5. Томпсон (Thompson) и Аткин (Atkin)⁶⁷ еще раньше показали, что волос и шерсть частично растворяются в известковом растворе и что часть растворимого вещества выпадает при легком подкислении раствора. Весьма интересно, что для шкуры, с которой был удален эпидермис, Мак Лафлин и Тейс получили меньшие цифры, чем Розенталь. Образцы, которыми пользовались Мак Лафлин и Тейс, вероятно, содержали значительную массу эпителиальных клеток. Это имеет большое практическое значение, как будет указано в гл. X.

Кеттер (Cutter) и Гиз (Gies) установили следующий состав мукоида из сухожилия: углерода 47,47%, водорода 6,68%, азота 12,58%, серы 2,2% и кислорода 31,07%.

Меланины

Меланинами называются белки интенсивного цвета, обычно от коричнево-красного до черного; они составляют пигмент волоса и эпителиальных клеток. Как правило, меланины не растворимы в воде и в разбавленных кислотах, но более или менее легко растворяются в разбавленных щелочах. Их можно экстрагировать кипящей разбавленной щелочью и осадить прибавлением кислоты. Они содержат изменяющиеся количества железа и серы в соединении друг с другом.

Абель (Abel) и Девис (Davis)²⁷ экстрагировали меланин из кожи негра и нашли в нем: углерода 51,83%, водорода 3,86%, азота 14,01%, серы 3,60%, кислорода и других элементов 26,70%.

Развитие пигментных веществ шкуры усиливается под действием солнечных лучей. Продолжительное пребывание на солнце имеет своим результатом приток крови к шкуре и образование пигмента, который действует как фильтр для ультрафиолетовых лучей, защищая ткани от разрушительного действия этих лучей. Развитие пигмента проявляется в потемнении кожи, которое известно под названием загара. Красящее вещество крови, гемоглобин, принадлежит к классу белков, называемых хромопротеинами, которые, подобно меланинам, также содержат железо и серу.

Тот факт, что кровь содержит вещества, способные после реакции сильно окрашивать тела, хорошо оценен кожевниками. На шкурах, из которых кровь недостаточно вымыта, если не принять специальных

мер предосторожности, образуются пятна, и впоследствии их очень трудно уничтожить. Об этом будет упомянуто в гл. VII в связи с методами консервирования шкур.

Кератины

Главный элемент системы эпидермиса, включая эпидермис, волос, эпителиальные клетки и железы, составляет класс белков, известный под названием кератина. Общий метод приготовления этих веществ для опытов заключается в кипячении с водой тонко раздробленного образца, содержащего кератины, в обработке остатка кислым раствором пепсина, а затем щелочным раствором трипсина и в тщательной промывке водой, спиртом и, наконец, эфиром.

Кератины в химическом отношении отличаются от других видов белков, образуя при гидролизе сравнительно большое количество цистина. В табл. I даны количества аминокислот, полученных от кератина, конского волоса и шерсти овцы. Различия в кератинах, полученных из различных образцов, интересны, но каждый анализируемый образец, повидимому, состоял из смеси различных кератинов с большей или меньшей примесью других белков.

Кератин, полученный вышеописанным способом, хорошо противостоит действию слабых кислотных и щелочных растворов, пепсина, трипсина и кипящей воды, но он растворяется в крепких щелочах и в воде при 150°. Этот метод приготовления кератина, быть может, не совсем совершенен, так как при нем не улавливается так называемый молодой кератин. С другой стороны, следует учесть, что белки вновь образовавшихся эпителиальных клеток первоначально не являются кератинами и превращаются в кератины лишь впоследствии. Однако изменения в свойствах происходят настолько постепенно, что почти невозможно провести резкую границу. Это служит хорошим примером того, как трудно установить классификацию белков, строго согласующуюся с их свойствами. Клетки мальпигиевого слоя эпидермиса легко разрушаются трипсином и растворами аммиака, но становятся тем более устойчивыми, чем ближе расположены к роговому слою.

В stratum granulosum эпидермиса протоплазма эпителиальных клеток находится в высохшем состоянии и напоминает зерна, заключенные внутри клеток. Уокер (Walker)³⁰ полагает, что эти зерна состоят из двух веществ: кератогиалина и эленидина. Вещества эти, по его мнению, являются переходной ступенью от протоплазмы к восковым и жировым веществам, которыми заполнены клетки рогового слоя эпидермиса.

Розенталь растворял образцы шкуры, предварительно очищенной от свертывающихся белков и мукоидных веществ, сначала трипсином, а затем пепсином; а оставшийся нерастворимый осадок он назвал кератином. В пересчете на сухое вещество он нашел: в собачьей шкуре — в плече 5,28%, в полах 5,53% и в огузке 6,41%, а в опойке — в плече 36,15%, в полах 25,73% и в огузке 19,91%.

Изучая состав кератинов, Ван Лаар (Van Laar)³¹ установил: в человеческом волосе — углерода 50,55%, водорода 6,36%, азота 17,14%, серы 5,00%, кислорода 20,93%. Для шерсти Шорер (Scho-

ger) ⁸¹ установил: углерода 50,65%, водорода 7,03%, азота 17,71%, серы 4,61%, кислорода 20,00%.

Для кожевника особенно интересно различие между свойствами кератина и коллагена в процессе обезволаживания. Цистиновая связь S — S настолько подвержена действию щелочей и сульфидов, что этими реактивами кератин легко поддается гидролизу. Мерилл ⁸² доказал, что кератин легче гидролизуется, чем коллаген, с щелочными растворами при температуре ниже 25°, тогда как коллаген легче гидролизуется в кислотных растворах. Кроме того он доказал, что сульфиды дают реакцию с кератином, образуя сложные соединения, которые легче гидролизуются в щелочных растворах, чем неизмененный кератин, но что сульфиды не оказывают такого действия на коллагены. Вопрос этот будет подробнее рассмотрен в гл. IX.

Эластины

Желтые эластичные волокна, переплетающие наружные слои дермы и окружающие нервы и кровеносные сосуды, состоят из особого рода белков, называемых эластином. При изучении эластина главным источником для его получения служат сухожилия, особенно *ligamentum nuchae* — сухожилия задней части головы быка. Ф. Сеймур Джонс ⁸⁰ нашел, что кусок *ligamentum nuchae* поперечным сечением в 1 см² давал при испытании на разрыв удлинение на 150%. Разрывное усилие было ничтожно, менее 23 кг. Сеймур Джонс также установил, что сухожилия медленно разрушались в известковой воде, хотя действие ее, повидимому, объясняется наличием бактерий.

Эластин для опытов готовится путем экстрагирования сухожилия разбавленным раствором хлористого натрия, затем последовательно его промывают и кипятят в воде, потом в 1% растворе едкого кали, снова в воде и наконец в уксусной кислоте. Остаток обрабатывают в течение 24 час. холодным 5% раствором соляной кислоты, тщательно промывают водой, снова кипятят в воде, после чего промывают спиртом, эфиром и высушивают. После этого он принимает желтовато-белый цвет, не растворяется в кипящей воде или в холодных растворах кислот и щелочей, но при нагревании легко растворяется в концентрированных растворах минеральных кислот. Выход различных аминокислот из эластина приведен в табл. 1 на стр. 62.

В эластине, полученном из *ligamentum nuchae*, Читтенден (Chittenden) и Гарт (Hart) ⁸³ установили: 54,24% углерода, 7,27% водорода, 16,70% азота и 21,79% кислорода.

Нельзя утверждать, что эластин кожи обладает точно такими же свойствами, как эластин других частей тела. Но поскольку для изучения трудно выделить некоторые белки из кожи в чистом виде, желательнее для получения общего понятия о свойствах белков кожи изучать их, выделяя из таких частей тела, откуда это представляется наиболее легко.

Выяснилось, что эластин кожи обладает теми же качествами, что и *ligamentum nuchae*. Он противостоит действию кипящей воды и холодных растворов кислот и щелочей. При производстве клея значительная часть эластина остается в отбросах, получающихся после кипячения кожи в воде.

Кислотные и щелочные растворы оказывают небольшое влияние на эластиновые волокна, но они легко растворяются в нейтральных растворах трипсина. (В гл. X подробно рассматривается влияние трипсина на эластин.) Вильсон и Дауб⁷² нашли, что раствор известковой воды при 20° оказывает более или менее заметное разрушение на эластиновые волокна опойка только после трех недель, а окончательно разрушает их лишь по прошествии пяти недель.

Имеется неопубликованная работа Мерилла и Дауба, изучавших действие сульфидов на эластиновые волокна опойка в лаборатории автора. Они поместили полоски опойка в известковое молоко температурой 20°, содержавшей различные количества сульфидрата кальция. Они исследовали разрушение эластина, изучая под микроскопом срезы кожи. При прибавлении 0,01 или 0,09 моля $\text{Ca}(\text{SH})_2$ на литр, степень разрушения была такая же, как и в чистой известковой воде. Отсюда можно сделать вывод, что сульфиды не оказывали никакого действия на эластины.

Розенталь употребил следующий способ определения эластина в образцах кожи. После извлечения из них свертывающихся белков и мукоидных веществ он подверг их действию щелочного раствора трипсина под толуеном при 37°.

После 24 час. раствор сливался, а растворение продолжалось в течение 96 час. со свежим панкреатином. Эластин высчитывался по множению количества, полученного в обоих фильтрах азота, на 6 (коэффициент 6 включает поправку на азот энзим). Результаты: для собачьей кожи — плечо 2,41%, полы 5,49%, огузок 2,05%; для опойка — плечо 16,74%, полы 19,43%, огузок 12,31% (все данные в пересчете на сухое вещество). Мак Лафлин и Тейс, анализируя лишь корium кожи, нашли для опойка 0,05%, для яловки 0,27% и для бычины 0,92% (в пересчете на сухое вещество).

Очень высокие данные, полученные Розенталем, объясняются, вероятно, тем, что в них вошли продукты распада кератина. В гл. X приведены данные о действии трипсина на кератозу. Мак Лафлин и Тейс до начала своих опытов предварительно удаляли со шкур волос и эпидермис. Из микрофотографии в гл. X можно получить грубое, но все же верное представление о соотношении между эластиновыми волокнами и остальными соединительными тканями.

Ретикулин

Ллойд⁴⁹ сообщает, что М. Кэй удалось выделить из кожи особую ткань, названную ретикулином. В работе Кэй и Ллойда⁴⁸ на микрофотографии срезов кожи можно различить ненабухшие полосы ретикулина между набухшими от кислоты коллагеновыми волокнами. По утверждению Ллойда ретикулин образует исключительно тонкую нитеобразную сеть, которая окружает клеточные органы, соединительную ткань и кожу и которая образует основу для большей части клеточной ткани животного организма. Ретикулин характерен своей большой устойчивостью против действия химических реагентов, он противостоит действию — по крайней мере структурно — кипящей воды и кипящих разбавленных растворов щелочей и кислот и в течение долгих часов может противостоять действию концентрирован-

ных растворов кислот и щелочей на холоду. Ретикулин не разрушается под действием трипсина, но быстро разрушается пепсином. Количество ретикулина в шкуре относительно невелико.

Белки лицевого слоя

Белки лицевого слоя чрезвычайно устойчивы против действия обыкновенных химических реактивов. Тонкие волокна этого слоя не разрушаются растворами едких щелочей, концентрации которых было бы достаточно для разрушения коллагеновых волокон, эпидермиса и волос. В кипящей воде волокна претерпевают некоторые изменения в своем составе, но остаются однако нерастворимыми в виде тонкой пленки, в то время как коллаген целиком переходит в раствор в виде желатины. Волокна эти, повидимому, не разрушаются в растворах трипсина, достаточно концентрированного для полного растворения волокон эластина, находящихся под лицевым слоем. Но в воде, значение pH которой заключается между 6,5—8, волокна эти легко разрушаются под действием гнилостных бактерий, хотя их действие можно устранить прибавлением достаточного количества кислоты, щелочи или соли (см. об этом гл. VII).

По весу волокна лицевого слоя представляют лишь небольшую часть шкуры, но они имеют громадное значение, образуя лицевой слой готовой кожи и придавая ему характерный вид. Фот. 19 в гл. II дает изображение положения этих волокон на лицевом слое.

При дублении и крашении волокна лицевого слоя принимают другой цвет, чем коллагеновые волокна. Это можно легко различить на срезах кожи. Всякие повреждения лицевого слоя значительно понижают рыночную ценность готовой кожи.

Коллаген

Коллаген составляет наибольшую часть белкового вещества шкуры и является важнейшей частью выделанной кожи. Он представляет собою составную часть белых волокон соединительной ткани дермы.

Для исследования коллаген удобнее получать из парной шкуры, выделив из нее все прочие составные части. Для этого надо тщательно срезать слой мездры и хорошо промыть шкуру. После этого шкуру экстрагируют несколько раз 10% раствором хлористого натрия в закрытом сосуде в специальной машине для встряхивания, чтобы удалить все растворимые белковые вещества. Затем шкуру обрабатывают в течение нескольких дней 0,1% раствором сернистого натрия с избытком извести, пока не наступит ослабление волоса.

После такой обработки с лицевой поверхности соскабливают ножом волос и эпидермис и срезают лицевой слой. Последнюю операцию рекомендуется делать на шпальтмашине. Затем шкуру хорошо промывают для удаления большей части извести и обрабатывают ее в течение 5 час. 40° раствором, содержащим в литре 1 г U. S. P. панкреатина, 2,8 г фосфорнокислого натрия и 18 см³ нормального раствора едкого натрия. Такой обработкой удается удалить все эластиновые волокна и продукты разложения кератина. После этого шкуру разрезают на маленькие куски, которые кладут в банку с во-

дой. Банка снабжена мешалкой. К воде прибавляют такое количество соляной кислоты, чтобы раствор получился слегка кислым на метил-оранж. Куски шкуры оставляют на ночь для промывки в проточной воде. На следующий день куски шкуры промывают несколько раз спиртом, чтобы удалить воду, а затем ксилолом, после чего их оставляют на открытом воздухе, пока ксилол не испарится. Затем куски шкуры размельчаются на мельнице в волокнистый порошок. Полученный таким образом коллаген известен под названием гольевого, или кожевого порошка.

Мак Лафлин предложил вместо обезволачивания производить удаление всего эпирдемыса на шпальтмашине.

При нагревании с водой до 70° коллаген постепенно переходит в раствор в виде желатины. До сих пор в точности неизвестно, какое соотношение существует между желатиной и коллагеном. Гофмейстер (Hofmeister)⁴² высказал предположение, что коллаген является ангидридом желатины и что превращение коллагена в желатину представляет собою необратимый процесс, а именно коллаген получается при высушивании желатины до 130°. При такой температуре свойства желатины до того изменяются, что она в воде набухает в меньшей степени, чем в прежнем своем виде, и медленнее переходит в раствор.

Александр (Alexander)⁴⁸, разбирая работу Гофмейстера, пишет: «Подлежит большому сомнению, чтобы коллаген регенерировался при таких условиях. Более вероятное объяснение заключается в том, что частицы желатины после удаления воды так тесно сближаются друг с другом, что образуют необратимый гель: это делает желатину нерастворимой».

К. Р. Смит (Smith C. K.) нашел, что желатина, высушенная при 100° и затем нагретая до 128°, теряет 1,25% своего веса. После этого она очень медленно набухает в воде и растворяется при температуре от 35 до 40°, полностью при этом восстанавливая свою способность принимать форму студня. Смит соглашается с тем, что желатину, высушенную до 128°, можно превратить в коллаген, но что самый коллаген, вероятно, является формой желатины, которая с трудом переходит в раствор. Эммет (Emmet) и Гайс⁴⁶ предполагают, что превращение коллагена в желатину зависит от внутримолекулярных перестановок.

Плиммер (Pinner)⁵⁶ пишет: «Те белки, которые оказывают сопротивление действию трипсина, пока они не обработаны пепсином, заключают все связи в ангидридном кольце». Желатина легко гидролизуеться как при посредстве пепсина, так и трипсина, в то время как по общераспространенному мнению коллаген гидролизуеться пепсином, а не трипсином. Это привело автора настоящего труда к мысли, что теория Плиммера подтверждает взгляд Гофмейстера об ангидридном строении коллагена. Но Томас и Сеймур Джонс впоследствии доказали, что коллаген при соответствующих условиях также поддается действию трипсина. Ошибочное мнение, что коллаген, не подвергавшийся обработке кислотой или щелочью, устойчив против трипсина, базируется на ряде исследований Кюне (Kühne)⁵⁶ и Эвальда (Ewald)³⁷, которые вели только качественные наблюдения над коллагеном. (Подробнее о действии трипсина на коллаген см. гл. X и XI.)

Произведенный Гофмейстером⁴⁵ анализ коллагена дал следующий состав: углерод 50,75%, водород 6,47%, азот 17,86%, кислород 24,92%. Для желатинизации Ричард (Richards) и Гайс⁴⁶ дают: углерод 50,49%, водород 6,71%, азот 17,90%, сера 0,57% и кислород 24,33%. Келли (Kelly)⁴⁶ нашел, что содержание азота в очищенном кожевом порошке составляет от 17,88 до 18,06% и в очищенном кориуме из парной бычины — от 17,76 до 17,91%.

Коллаген гидролизуется в концентрированных растворах кислот и щелочей на холоду при достаточно продолжительном соприкосновении с ними. Если растворы нагреть, то гидролиз ускоряется. Нортроп⁴⁵ в работе о гидролизе желатинизации при помощи кислот, щелочей, пепсина и трипсина установил, что при гидролизе желатинизации щелочами, пепсином и трипсином первые стадии процесса совершенно одинаковы, но резко отличаются в случае гидролиза кислотами. Он сравнивал относительные скорости гидролиза различных пептидных цепей и отметил следующие важные факты. Те цепи, которые гидролизуются пепсином, могут также гидролизироваться трипсином; но цепи, гидролизующиеся трипсином, наоборот, не поддаются действию пепсина. Если цепи гидролизуются обоими энзимами, то те из них, которые быстро гидролизуются пепсином, лишь медленно поддаются действию трипсина. Цепи, наиболее быстро разлагающиеся пепсином и трипсином, принадлежат к таким, которые оказывают наибольшее противодействие кислотному гидролизу и меньшее щелочному.

В гл. II были описаны функции эпидермиса при образовании цветных фильтров для защиты нижележащих тканей от действия ультрафиолетовых лучей. Томас и Фостер (Foster)⁴⁶ изучали специфическое действие этих лучей на коллаген. Они поместили на несколько недель сухой гольевой порошок в открытый плафон, где на него действовали лучи кварцевой лампы в 1000 свечей с ртутной дугой системы Купера — Хьюитта. Содержимое плафона часто перемешивалось, так как лучи могли проникать лишь через весьма тонкий слой гольевого порошка. Озон, образовавшийся благодаря действию ультрафиолетового света, все время выкачивался.

Гольевой порошок принял желто-канареечный цвет. Такое же явление наблюдалось с образцом гольевого порошка, помещенного в сосуд из кварца, наполненный азотом.

Анализ гольевого порошка, подвергнутого действию лучей, дал $17,96 \pm 0,05\%$ азота в пересчете на абсолютно сухое вещество, что лишь немного превышает процент, получаемый для обыкновенного гольевого порошка (17,82%). При погружении в воду оказалось, что порошок претерпел глубокие химические изменения: был получен желтоватый раствор, содержащий какое-то вещество, осаждаемое таннином. 2 г сухого гольевого порошка обрабатывались в течение 6 час. 200 см³ воды при комнатной температуре. Анализ раствора показал, что 27,7% порошка, подвергавшегося действию ультрафиолетовых лучей, растворилось.

Томас и Фостер нашли еще, что гольевой порошок в результате действия ультрафиолетовых лучей утрачивает способность дубиться гемлоком. Когда такой гольевой порошок дубился хиноном, он соединялся с таким же количеством хинона, как и порошок, не подвер-

гавшийся действию лучей. Это указывает на различные свойства обоих видов дубителей — гемлока и хинона. Однако до сих пор не найдено еще вполне удовлетворительных объяснений механизма действия ультрафиолетового света на коллаген.

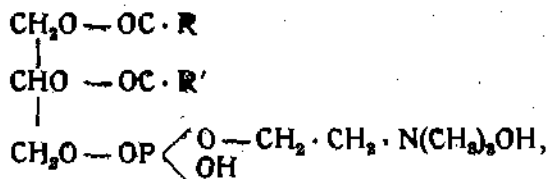
Интересно отметить работу Менье (Meunier) и Рейд (Rey)⁵⁴ с шерстью, подвергавшейся действию ультрафиолетового света. Оказалось, что содержащиеся в группе такой шерсти становятся более реакционно способными. Шерсть после обработки ультрафиолетовыми лучами дает кислую реакцию на метил-красный, а также быстрее реагирует с хиноном и медленнее с аллоксаном. Розенталь,⁵⁵ удалив из образцов шкуры свертывающиеся белки, мукоидные вещества и эластин, обрабатывал их пепсином в течение 24 час. в 0,2% растворе соляной кислоты под толуеном при 37°, а затем в течение 96 час. в свежем растворе, фильтруя растворы после каждой обработки. Содержание белка в фильтрате было определено по азоту, пользуясь коэффициентом 5,58, обычным для коллагена. В пересчете на сухое вещество он нашел: для собачьей шкуры — ворот 34,74%, полы 21,13%, огузок — 19,59%; для опойка — ворот 39,66%, полы 51,46% и огузок 58,83%. Мак Лафлин и Тейс⁵⁶ установили для своих образцов, с которых они предварительно удалили волос и эпидермис: для бычины 85,1%, яловки 87,2%, опойка 84,0%.

Химия коллагена и желатины занимает такой большой удельный вес в химии кожевенного производства, что более подробное рассмотрение предмета приходится оставить для специальных глав.

Жировые составные части

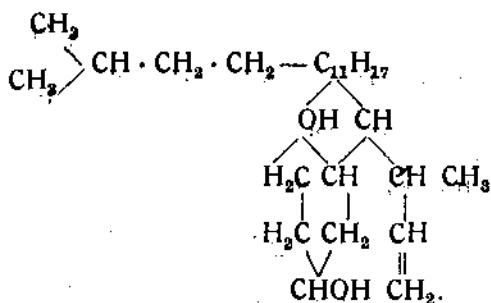
За исключение новых трудов Мак Лафлина и Тейса^{51/54}, имеется очень мало работ, посвященных исследованию жиров животной шкуры. К липоидам и липинам частично относят не только чистые жиры, но и такие вещества, которые растворяются в органических растворителях, как например воск и жирные кислоты в соединении с белком. Липины встречаются в клетках сальных желез, в тканях жирового слоя и жировых клетках корнума, а также в крови и лимфе.

К липинам шкуры помимо жира относятся еще лецитины и холестеролы. Лецитин представляет собою жир, в котором один кислотный радикал заменен сложным соединением фосфорной кислоты и холина (trimethyloxyethyl ammonium hidroxide):



где R и R' представляют собою кислотные радикалы. Холестеролы являются вторичными алкоголями и принадлежат к группе терпенов.

Виндос ⁵⁷ дает для них следующую формулу:



Структура радикала $\text{C}_{11}\text{H}_{17}$ остается пока неизвестной.

Лецитины в воде легко образуют эмульсию, в то время как холестерол дает эмульсию лишь при прибавлении лецитина, который в данном случае действует в качестве защитного коллоида. Оба эти вещества растворяются в спирте и эфире и оба они по внешности напоминают воск. Точка плавления очищенного холестерола 149° .

Мак Лафлин и Тейс ⁵⁰ экстрагировали шкуры, у которых эпидермис и волос были предварительно механически удалены ацетоном, абсолютным спиртом и наконец эфиром. В результате они получили следующие данные содержания жирового вещества: бычина 0,76%, яловка — 0,13%, опоек — 0,45%. (Цифры даются от веса парной шкуры; для пересчета на сухое вещество их надо увеличить в три раза.) Эти исследователи также доказали, что жировые вещества сконцентрированы преимущественно в наружных слоях шкуры и что их относительно мало в среднем слое. После экстрагирования бычины способом, показанным выше, они продолжали экстрагирование при посредстве ацетона и спирта, содержащего различные пропорции уксусной кислоты. С увеличением концентрации кислоты увеличивалось также количество получаемого жирового вещества. При 10% содержании уксусной кислоты в растворе из кориума бычины выделялось в три раза больше жира, чем при отсутствии означенной кислоты. Повидимому, большая часть жирового вещества так связана с белковыми веществами, что его трудно выделять органическими растворителями, пока не произойдет гидролиза.

Гидролиз этот может произойти в результате деятельности бактерий и сопровождается увеличением кислотности выделенных жиров. Если шкуры оставались лежать некоторое время после съемки, то происходит увеличение процента жирных кислот. Консервировка мокрым солением задерживает этот процесс. Мак Лафлин и Тейс ⁵⁰ исследовали жир кориума бычины, опойка и козлиной шкуры. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Минеральные составные части

Помимо жировых веществ кровь и лимфа шкуры содержат также некоторое количество небелковых веществ, как сахаристые вещества, соли, в особенности фосфаты, карбонаты, сульфаты, хлориды натрия, калия, магния и кальция. В гемоглобине крови содержатся также же-

Таблица 2

	Жир, выделенный из корнума			
	бычины	опойка	козьиной шкур	говяжьего сала
Иодное число	44 — 48	15,9	25,5	38 — 46
Коэффициент омыления	193,2	192,2	177,0	193 — 200
Индекс преломления при 25°	1,46	1,49	1,48	1,45
Процент неомыляющегося ве- щества	3,35	12,68	—	—
Процент азота	0,68	—	—	—
" фосфора	0,25	—	—	—
" смешанных жирных кислот	77 — 83	—	—	—
Твердые жирные кислоты (в процентах от всего коли- чества кислот)	25 — 29	—	—	—
Жидкие жирные кислоты (в процентах от всего коли- чества кислот)	75 — 71	—	—	—
Иодное число смешанных кис- лот	47 — 55	—	—	41,3
Иодное число жидких кислот	80	—	—	92,4
Индекс преломления твердых кислот	1,44	—	—	—
Индекс преломления жидких кислот	1,46	—	—	—

лезо и сера. Табл. 3 дает минеральные составные части некоторых парных шкур по Мак Лафлину и Тейсу.

Таблица 3

Состав минеральных веществ корнума шкур

[в процентах от парного пса корнума (дермы) за исключением козьиной шкур, для которой цифры даны на сухое вещество]

	Бык	Корова	Теленок	Бугай	Ягненок	Козел
Зола	0,4530	0,3630	0,4950	0,4950	—	2,85
SiO ₂	—	0,0037	0,0048	—	—	—
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,0107	0,0190	0,0134	0,0124	0,0194	0,5650
CaO	0,0101	0,0038	0,0095	0,0124	0,0038	0,0190
MgO	0,0032	0,0036	0,0073	0,0039	0,0034	0,0253
NaCl	0,4450	0,3530	0,4430	0,4825	0,4410	—
Cl	0,2730	0,2130	0,2690	0,2930	0,2670	—
SO ₄	0,0702	0,0614	0,0952	0,0689	0,0685	1,0480
P ₂ O ₅	0,0318	0,0262	0,0829	0,0334	0,0181	0,0955
Омн. MgO : CaO	1 : 3,20	1 : 0,14	1 : 0,11	1 : 0,37	1 : 0,18	—
Омн. P ₂ O ₅ : CaO	1 : 0,32	1 : 0,14	1 : 0,11	1 : 0,37	1 : 0,18	—

Табл. 4 дает содержание кальция, магния, натрия, калия в коже человека и в шкуре кролика и собаки. Данные эти определены Броуном (Brown) ³⁸.

Минеральные составные части шкуры животных, с которых волос и мездра удалены (в пересчете на сухое вещество)

Количество шкур, подвергнутых анализу	Род животных	На 100 г сухой кожи (в мг)			
		Ca	Mg	Na	K
10	Человек	59	38	408	339
		34	20	298	168
		46	30	360	239
10	Собака	58	37	250	395
		31	21	155	158
		43	27	201	238
18	Кролик	86	52	243	188
		51	17	116	102
		74	35	181	148

Волос и мездра были по возможности полностью удалены. Затем шкуры были высушены и превращены в золу, которая анализировалась на содержание четырех указанных металлов. Броун нашел, что содержание кальция увеличивается с возрастом животного.

Соотношения веществ, входящих в состав шкуры, сильно варьируют в зависимости от топографии шкуры, от вида, пола, возраста и кормления животного. Поэтому все вышеприведенные цифры носят лишь ориентировочный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abderhalden E. and Fodor A., Synthesis of polypeptides of high molecular weight from glycocoll and l-leucine. *Ber.*, 49, 1916; *C. A.*, 10, 1531, 1916.
2. Abderhalden E. and Stix W., Chemistry of the proteins. Decomposition products of silk fibroin. *«Z. physiol. Chem.»*, 129, 143, 1923.
3. Abderhalden E. Further studies on the progressive degradation of proteins. *Ibid.*, 131, 284, 1923.
4. Abderhalden E. and Stix W., Further studies on the structure of the protein molecule. *Ibid.*, 132, 238, 1924.
5. Abderhalden E. and Komm E., Further studies on the structure of the protein molecule. *Ibid.*, 134, 113, 1924.
6. Abderhalden E. and Komm E., Structure of the protein molecule. *Ibid.*, 136, 134, 1924.
7. Abderhalden E. and Klarmann E., Continued experiments on the preparation of compounds of diketopiperazines with amino acids and polypeptides. *Ibid.*, 139, 64, 1924.
8. Abderhalden E. and Schwab E., Further studies on the structure of the protein molecule. *Ibid.*, 139, 68, 1924.
9. Abderhalden E. and Schwab E., The anhydride structure of silk fibroin. *Ibid.*, 139, 169, 1924.
10. Abderhalden E. and Komm E., The formation of diketopiperazines from polypeptides under various conditions. *Ibid.*, 139, 147, 1924.
11. Abderhalden E. and Komm E., The anhydride structure of proteins. *Ibid.*, 139, 181, 1924.
12. Abderhalden E., Klarmann E. and Komm E., Further studies on the structure of the protein molecule. *Ibid.*, 140, 92, 1924.
13. Abderhalden E. and Schwab E., Structure of proteins. The

reduction of dipeptides and methods for the isolation of reduction products from proteins. *Ibid.*, 143, 290, 1925.

14. Abderhalden E. and Komm E., The anhydride structure of the proteins. *Ibid.*, 140, 99, 1924.

15. Abderhalden E. and Sichel H., The isolation of an amino acid of the indole series of the composition, $C_{11}H_{14}O_3N_2$ from casein. *Ibid.*, 144, 80, 1925.

16. Abderhalden E. and Komm E., Further studies on the structure of proteins. *Ibid.*, 145, 308, 1925.

17. Abderhalden E. and Schwab E., Further studies on the structure of proteins. Anhydride formation from di- and tripeptides. Reduction of gelatin. *Ibid.*, 149, 254, 1925.

18. Abderhalden E. and Haas R., Further studies on the structure of proteins. Studies on the physical and chemical properties of the 2,5-diketopiperazines. Comparative studies on the cleavage of 2,5-diketopiperazines at definite pH without affecting the dipeptide linkage and studies on the behavior of proteins and peptones under the same conditions. Fumaric acid among the cleavage products of gelatin. *Ibid.*, 151, 114, 1926.

19. Abderhalden E. and Quast H., Further studies on the structure of the proteins. Comparative oxidation experiments. *Ibid.*, 151, 145, 1926.

20. Abderhalden E. and Sichel H., The structure of the compound $C_{14}H_{18}N_4O_4$ obtained from casein by fermentative degradation. *Ibid.*, 153, 16, 1926.

21. Abderhalden E. and Schwab E., Further studies on desmotropic forms of 2,5-diketopiperazines and polypeptides. *Ibid.*, 153, 83, 1926.

22. Abderhalden E., Further results in the study of the structure of proteins. *Naturwissenschaften*, 13, 999, 1925.

23. Abderhalden E. and Wells H., *Z. physiol. Chem.*, 46, 31, 1905.

24. Abderhalden E., *Ibid.*, 37, 484, 495, 1903; 40, 249, 1903.

25. Abderhalden E. and Voitinovici A., Hydrolysis of keratin from horn and wool. *Ibid.*, 52, 348, 1907.

26. Abderhalden E., *Lehrbuch der physiol. Chem.* 1909.

27. Abel and Davis., *J. Exp. Med.*, 1, 361, 1896.

28. Alexander J., *Allen's Commercial Organic Analysis*. Vol. 8, 1913, p. 586.

29. Bergmann M. and Miekeley A., Rearrangement of peptide-like substances. Derivatives of diserine. New type of anhydrides in natural amino acids. *Z. physiol. Chem.*, 140, 128, 1924.

30. Bergmann M., Miekeley A. and Kann E., Rearrangement of peptide-like substances. Conversion of serine into pyruvic acid and into allantoin. *Ibid.*, 146, 247, 1925.

31. Bogue R. H., *Chemistry and technology of gelatin and glue*. 1922. McGraw-Hill Book Co, New York.

32. Brown H., The mineral content of human, dog, and rabbit skin. *J. Biol. Chem.*, 68, 729, 1926.

33. Chittenden and Hart., *Z. Biol.*, 25 (1889).

34. Cutter and Gies., *Am. J. Physiol.*, 6, 155, 1901.

35. Dakin H. D., Amino acids of gelatin. *J. Biol. Chem.*, 44, 499, 1920.

36. Emmett A. D. and Gies W. J., *J. Biol. Chem.*, 3, 33, 1907.

37. Ewald A., *Z. Biol.*, 26, 1, 1890.

38. Ewald A. and Kühne W., *Verhandl. Naturhist. Med. Ver.*, Heidelberg, 1, 451, 1887.

39. Fischer E., Synthesis of polypeptides. *Pr. Chem. Soc.*, 23, 82; C. A., 1, 1545, 1907; *Ber.* 38, 607, 1905; 39, 607, 1906.

40. Hammarsten O. and Hedin S. G., *Physiological chemistry*. English translation by J. A. Mandel, 7th edition, 1915. John Wiley & Sons, New York.

41. Herzog R. O. and Gonelli H. W., On collagen, *Collegium*, No 672, 189, 1926.

42. Hofmeister F., *Z. physiol. Chem.*, 2, 299, 1878.

43. Holleman, A. F. *Textbook of organic chemistry*, 4th edit. 1914, John Wiley & Sons, New York.

44. Kaye M. and Lloyd D. J., A histological and physicochemical investigation of the swelling of a fibrous tissue. *Proc. Royal Soc.* B. 96, 293, 1924.

45. Kelly M. W., The nitrogen content of hide substances. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 21, 573, 1926.

46. Klarmann E., Recent advances in the determination of the structure of proteins. «Chem. Reviews», 4, 51, 1927.
47. Kossel A., Ber. 34, 2314, 1901.
48. Kühne W., Verhandl. Naturhist. Med. Ver., Heidelberg, 1, 198, 1887.
49. Lloyd D. J., Chemistry of the proteins, 1926. P. Blakiston's Son & Co, Philadelphia.
50. Mc Laughlin G. D. and Theis E. R., Notes on animal skin composition. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 19, 428, 1924.
51. Mc. Laughlin G. D. and Theis E. R., Notes on animal skin fats. Ibid., 21, 551, 1926.
52. Merrill H. B., The hydrolysis of skin and hair. «Ind. Eng. Chem.», 16, 1144, 1924.
53. Merrill H. B., Effect of sulfides on the alkaline hydrolysis of skin and hair. Ibid., 17, 36, 1925.
54. Meunier L. and Rey G., Action of ultraviolet light on wool. «Cuir tech.», 16, 128, 1927.
55. Northrop J. H., Comparative hydrolysis of gelatin by pepsin trypsin, acid, and alkali. «J. General Physiol.», 4, 57, 1921.
56. Plimmer R. H. A., Chemical constitution of the proteins. Longmans, Green & Co., London.
57. Plimmer R. H. A., Practical organic and biochemistry. Second edition, 1918, Longmans, Green & Co, London.
58. Richards and Gies, W. J., «Am. J. Physiol.», 8, 1903.
59. Rosenthal, G. J., Biochemical studies of skin. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 11, 463, 1916.
60. Seymour-Jones F. L., Chemical constituents of skin. «J. Ind. Eng. Chem.», 14, 130, 1922.
61. Sherman H. C., Chemistry of food and nutrition, 3rd ed., Mc Millan Co, New York.
62. Smith C. R., Mutarotation of gelatin and its significance in gelation. «J. Am. Chem. Soc.», 41, 135, 1919.
63. Stiasny E., Some problems in the study of leather chemistry, «Collegium», № 602, 255, 1920.
64. Theis E. R., Industrial biochemistry. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 21, 622, 1926.
65. Thomas A. W. and Seymour-Jones F. L., Hydrolysis of collagen by trypsin. «J. Am. Chem. Soc.», 45, 1515, 1923.
66. Thomas A. W. and Foster, S. B., The action of ultraviolet light of hide protein. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 20, 490, 1925.
67. Thompson F. C. and Atkin W. R., Note on the analysis of lime liquors. «J. Soc. Leather Trades' Chem.», 4, 15, 1920.
68. Troensegaard N., «Z. physiol. Chem.», 122, 87, 1920; 127, 137, 1923; «Z. Angew. Chem.», 38, 623, 1925.
69. Waldschmidt-Leitz E. and Schaffer A., The specificity of animal pancreases. I. The importance of diketopiperazines for the structure of proteins. Ber. 58, 1356, 1925.
70. Walker N., Dermatology. Seventh edition, 1922. Wm. Wood & Co, New York.
71. Wilson J. A., Theories of leather chemistry. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 12, 108, 1917.
72. Wilson J. A. and Daub G., Effect of long contact of calfskin with saturated limewater. «Ind. Eng. Chem.», 16, 602, 1924.
73. Wilson J. A. and Merrill H. B., Another important rôle played by enzymes in tanning. «Ind. Eng. Chem.», 18, 125, 1926.

IV

ИЗМЕРЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ И ЩЕЛОЧНОСТИ

Для выделки кожи хорошего качества чрезвычайно важно вести строгий контроль над кислотностью дубильных соков, так как относительно небольшие изменения в их кислотности часто имеют своим результатом большие изменения в свойствах готовой кожи. Кожевник, изменяя неоднократно методы работы для получения однообразного продукта, издавна считал рациональным регулировать концентрацию водородных ионов, хотя в сущности не имел никакого представления о характере физико-химических законов процесса. Если кислотность дубильных соков ускользала от его контроля — повышалась или падала выше нормы, то результаты получались весьма печальные. Горький опыт в конце концов научил кожевника, как предохранить товар от порчи.

Применение водородных электродов сделало возможным измерение концентрации водородных ионов или активной кислотности дубильных соков, что в свою очередь вызвало громадный прогресс в науке кожевенного производства. Со времени выхода в свет первого издания настоящей книги в кожевенной практике широко стали применять водородные электроды; поэтому возникла потребность в знании деталей измерений водородных ионов в дубильных соках. Идя навстречу этой потребности, в настоящей главе излагаются методы, применяемые в нашей лаборатории в течение последних двенадцати лет. При этом мы обращаем внимание интересующихся на превосходную работу в этой области Кларка (Clark)⁵ и Михаелиса (Michaelis).⁶⁰

Если погрузить какой-нибудь металл в раствор, содержащий одну из его солей, то между металлом и раствором устанавливается разность потенциалов вследствие, с одной стороны, у металла стремления перейти в раствор в виде ионов и, с другой, у ионов раствора — выделиться из раствора. Величина и знак потенциала определяются как свойствами металла, так и концентрацией ионов металла в растворе. В известном элементе Даниэля электрод меди погружен в раствор медного купороса и электрод цинка — в раствор цинкового купороса. Атомы цинка обнаруживают большое стремление перейти в раствор в виде ионов цинка, несущих положительный заряд, оставляя отрицательный заряд на электроде цинка и, таким образом, заряжая его отрицательно. Ионы меди обнаруживают стремление выделяться из раствора, отлагаясь со своим зарядом на медной пластине и заряжая ее положительно. Когда между обоими растворами устанавливается контакт при помощи пористой пластинки, которая препятствует смешению растворов цинкового и медного купоросов, то вся система обра-

зует электрическую батарею с отрицательным полюсом на цинковом электроде батареи и положительным — на медном электроде; вольтаж батареи составляет разность потенциалов между обоими электродами. Если известны вольтаж батареи и потенциал на одном электроде, то легко вычислить потенциал на другом электроде. Если батарея устроена так, что потенциал одного электрода остается постоянным, то вольтаж батареи будет изменяться в зависимости от потенциала другого электрода. Если единственным изменяющимся фактором, действующим на втором электроде, является концентрация в растворе от активных ионов, то вольтаж батареи будет служить показателем этой концентрации. Таким методом во многих случаях пользуются для измерения концентрации ионов, в том числе и водородных ионов.

При измерении концентрации водородных ионов электродом постоянного потенциала служит так называемый каломельный электрод, состоящий из ртути в смеси с разбавленным раствором хлористой ртути и хлористого калия. Изменяющийся электрод представляет собой проволоку платины, поверхность которой насыщена водородом, благодаря чему она действует как электрод водорода, оставаясь сама инертной. Потенциал на водородном электроде будет зависеть от концентрации в растворе водородных ионов и таким образом, когда единственной переменной величиной является лишь концентрация водородного иона, об изменениях ее можно судить по колебаниям вольтажа батареи.

Водородные электроды, употребляемые для анализа дубильных соков

На рис. 2 изображен электрод,¹ сконструированный Вильсоном и Керном.²³ Батареи из таких электродов применялись в течение пяти лет для анализа разных дубильных соков и всегда давали удовлетворительные результаты.

Наружная часть электрода, сосуд А, представляет собой прямую стеклянную трубку с боковым рукавом В; в нижней части трубки сделаны отверстия для выхода водорода. Очищенный водород выходит через тубус В. Электрод представляет собою 22-калиберную проволоку длиной от 1 до 2 см, впаянную в конце стеклянной трубочки и проходящую через пробку, которая закрывает внешнюю трубку. Электродная трубочка наполняется ртутью, соединяется она с потенциометром посредством проволоки, проходящей в отверстие электродной трубочки.

Преимущества таких водородных электродов очевидны. Электроды настолько дешевы, что производить их можно в большом количестве и их легко заменить, когда они отравляются, что обычно часто бывает при анализе некоторых дубильных соков. Применение проволочных электродов с незначительной поверхностью контакта выгодно в том отношении, что вся система быстрее приходит в состояние равновесия, а это желательно при титровании и при пользовании такими соками, которые легко отравляют электрод. Следует всегда иметь на-

¹ Leeds and Northrup Co Philadelphia.

готовые несколько дюжин таких электродов и содержать их в воде; не мешает также держать часть таких электродов в дистиллированной воде, чтобы водород выделялся над ними в виде пузырьков. Они легко очищаются перед тем, как их платинируют посредством погружения в царскую водку.

Сосуд С представляет собою каломельный электрод. В точке D в трубке имеется перемычка, через которую проходит платиновая проволока, являющаяся электрическим контактом между разделенными частями системы. В колено E, наполненное ртутью, вставляется одна из проволок потенциометра. Колбочка электрода заполняется ртутью, покрытой слоем пасты из ртути и хлористой ртути. Затем элемент заполняется насыщенным раствором хлористого калия и хлористой ртути, который поступает в систему из большого резервуара через боковую трубку F. Клапан I регулирует протекание раствора. Когда раствор заполняет электрод, то избыток его вытекает через капиллярную боковую трубочку H, и раствор, испытываемый на концентрацию водородных ионов, вливается в сосуд I. Глубокий изгиб в виде U в капиллярной трубке мешает загрязнению электрода дубильным соком, который обычно имеет более низкий удельный вес, чем раствор в элементе. Клапан I регулирует промывание капиллярной трубки после употребления. Такой элемент может служить без особой чистки в течение многих месяцев.

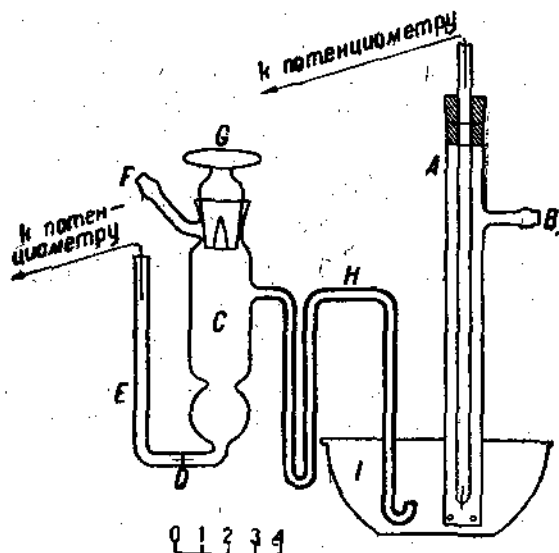


Рис. 2. Водородный электрод для дубильных соков.

Платинирование электродов

Применяемая в водородном электроде часть платиновой проволоки до употребления должна быть покрыта тонким слоем платиновой черни (platinum black), что достигается следующим образом: 3 г хлорной платины растворяются в 100 см³ полунормального раствора соляной кислоты. В этот раствор погружают два электрода, помещая их так, чтобы платиновые электроды были полностью покрыты жидкостью и находились один от другого на расстоянии около 2 см. Электроды, через ртуть в стеклянной трубке, соединяются с 4-вольтовой аккумуляторной батареей. Электрод, действуя как катод, постепенно покрывается слоем платиновой черни, который будет утолщаться до тех пор, пока не выключат ток. Для того чтобы во-время остановить нарастание этого слоя черни на необходимой толщине,

требуется некоторая спорозка, приобретаемая опытом. Если слой платиновой черни слишком тонкая, электрод быстро отравляется. В случае нанесения чрезмерно толстого слоя действие электрода замедляется и не достигается достаточно быстро требуемое состояние равновесия. При вышеуказанных условиях для получения надлежащей толщины слоя нужно около 5 мин. Этот срок может изменяться в зависимости от тока и состояния поверхности платины. Раствор хлорной платины, разумеется, должен время от времени освежаться или заменяться новым, как только результаты платинирования будут указывать на его истощение. Платинирование электродов можно производить даже в растворе, сохранившем лишь одну треть своей первоначальной концентрации, хотя для получения нужной толщины слоя потребуется больше времени. Добавление в платинирующий раствор нескольких капель соляной кислоты иногда способствует отложению слоя платиновой черни. Так как абсолютно чистый раствор хлорной платины дает отложение светлой платины, то некоторые химики добавляют в раствор уксуснокислый свинец в пропорции приблизительно 20 мг на 100 см³ раствора, что уже гарантирует образование черного покрова. Однако автор настоящего труда никогда не прибегал к добавлению свинца и применял обыкновенную химически чистую хлорную платину.

По окончании платинирования электрод помещается в элемент в качестве катода. Через этот элемент в течение нескольких минут пропускают ток, помещая на пути его раствор разбавленной серной кислоты. После этого электрод погружают в дистиллированную воду, и из неё в течение нескольких минут выделяются пузырьки водорода. Затем электрод оставляют в дистиллированной воде вплоть до момента его употребления. Электрод никогда не должен оставаться сухим. В повседневной заводской практике желательно иметь наготове двенадцать или более электродов, заключенных в пробирках с дистиллированной водой.

Когда электрод начинает показывать признаки отравления, его чистят, погружая в кипящую царскую водку. Когда поверхность очистится до светлого металла, электрод споласкивают в дистиллированной воде и снова платинируют.

Изготовление каломельного элемента

Сосуд каломельного электрода должен быть сначала тщательно очищен горячей хромовой смесью, после чего его промывают дистиллированной водой. В сосуд С помещают около 15 г очень чистой ртути, чем достигается контакт с платиновой проволокой. Затем берут около 5 г ртути и 5 г очень чистой хлористой ртути и смешивают их, сильно встряхивая в сухом состоянии. Эту смесь помещают в сосуд С поверх ртути. В резервуаре, имеющем форму бутылки емкостью около 2 л, держат насыщенный раствор хлористого калия, где все время должен быть избыток кристаллов хлористого калия. Этот резервуар (в схеме, представленной на чертеже, он опущен) соединяется с сосудом С при помощи бокового рукава, и таким образом сосуд С и боковой рукав Н наполняются раствором хлористого калия.

Как производятся определения

Аппарат устанавливается, как показано на рис. 2. Раствор, подлежащий определению, вливается в чашку I. Если в распоряжении лаборанта имеется только обыкновенный водород, его необходимо очистить. Для этого водород пропускают через ряд промывных склянок, из которых первая содержит насыщенный раствор хлористой ртути, вторая — крепкий раствор марганцевокислого калия и едкого натра и третья — щелочной раствор пирогаллола. Если водород достаточно чист, то промывание хлористой ртутью и перманганатом не представляется необходимым. После промывания водород пропускают через колонку с хлопковым волокном, а затем через платинированный электрод, так, чтобы газ выделялся над ним в виде пузырьков.

Как показано на рис. 2, от электродов идут проволоки к потенциометру системы Лидса и Нордроп, имеющему самостоятельный элемент Вестона, сухую батарейку и гальванометр. Вольтаж, показываемый этой системой, является показателем работы электродов. Если вольтаж в течение некоторого времени продолжает повышаться, то это указывает, что равновесие не установилось. Понижающийся или неустойчивый вольтаж указывает на отравление электрода. Когда вольтаж в течение 2 — 3 мин. остается неизменным, записывают показание аппарата и вычисляют степень концентрации водородных ионов по формуле:

$$-\log [H^+] = \frac{V - 0,2450}{0,00019837},$$

где V — вольтаж, показанный аппаратом, и T — абсолютная температура (273° плюс температура в градусах Цельсия). Скобки указывают концентрацию водородных ионов (в молях на литр). Для температур, сильно отличающихся от 25° , необходимо увеличить величину 0,2450 на 0,0002 для каждого градуса Цельсия выше 25° и уменьшить на ту же величину для каждого градуса ниже 25° , так как Фэйлз (Fales) и Мэдждж (Mudge)⁶ исчислили температурный коэффициент для каломельного электрода, с насыщенным раствором хлористого калия в 0,0002 V на каждый градус Цельсия в пределах от 5 до 60° .

В качестве примера практического применения вышеуказанной формулы для вычисления концентрации водородных ионов приведем данные, полученные при определении никеля. Температура была 25° , что соответствует по шкале абсолютной температуры 298° . Отсюда знаменатель дроби в формуле 0,0001983 $T = 0,0591$. Показание вольтажа было 0,3337V. Вычитая 0,2450, получаем 0,0887. Разделив полученную разность на 0,0591, получаем 1,50, что соответствует значению $-\log [H^+]$. По логарифму — 1,50 находим число, равное 0,0316. Таким образом мы определили число молей водородных ионов на литр.

Второй пример. Зольник при 21° показал вольтаж 0,9738. Так как температура на 4° ниже 25° , то следует из 0,2450 вычесть 0,0008. Далее вычитанием 0,2442 из 0,9738 получаем 0,7296. Разделив последнее число на 0,0583, имеем 12,51 — значение $-\log [H^+]$. Так как мы в данном случае имеем дело с щелочным раствором, то представляется более удобным выразить результат в виде концентрации гидроксиль-

ного иона. В водных растворах при 21° концентрации ионов водорода и гидроксила имеют соотношение:

$$[\text{OH}'] = 14,03 + \log[\text{H}^+].$$

Таким образом значение $[\text{OH}']$ будет $14,03 - 12,51 = 1,52$. Число, соответствующее логарифму 1,52, будет 0,0302, что представляет собой число молей гидроксильного иона на литр.

Исчисление концентрации гидроксильного иона в водном растворе по концентрации водородного иона основано на принципе неизменности произведения $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}']$ в любом водном растворе при неизменной температуре. Это произведение обычно пишется так $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}'] = K_w$. Величина K_w для обыкновенных температур берется равной 10^{-14} , или $\log K_w = -14$. Фактически $\log K_w$ изменяется в зависимости от температуры, как это указано на рис. 3, которая может быть успешно использована при исчислении концентрации гидроксильного

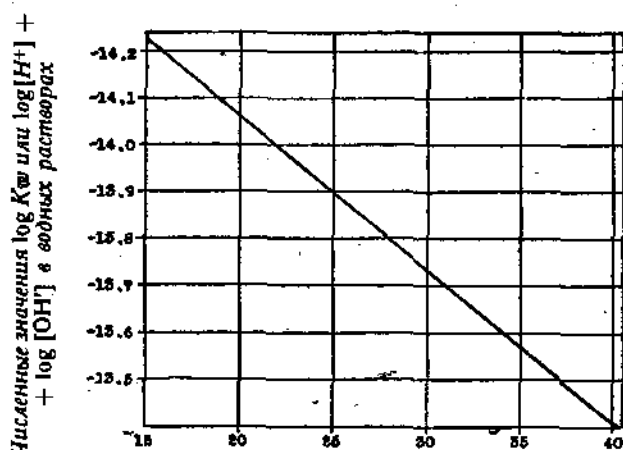


Рис. 3. Как изменяется отношение между $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}']$ в водных растворах с изменением температуры. Данные рисунка показывают степень ионизации воды, как функцию температуры.

иона щелочного раствора на основании показаний концентрации водородного иона. В нейтральной точке $\log [\text{H}^+] = \log [\text{OH}']$. Так как $\log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}'] = \log K_w$, то нейтральная точка $\log [\text{H}^+] = \frac{\log K_w}{2}$, численное значение которого можно найти по рис. 3.

Значение pH обычных растворов и щелочей

Вместо того чтобы перечислять $-\log [\text{H}^+]$ в концентрацию водородного или гидроксильного иона, предпочтительнее пользоваться непосредственно самым полученным значением логарифма. Это особенно важно в практическом отношении, так как степень концентрации водородных ионов, с которыми приходится иметь дело в кожных процессах, весьма разнообразна.

Термин pH получил в настоящее время в промышленном мире столь

широкое распространение, что им пользуются люди, совершенно не имеющие химического образования. Лица, наблюдающие за ходом процессов в повседневной пратике кожевенного завода, оперируют со значениями рН как со стандартной шкалой кислотности или щелочности, не обращая никакого внимания на механизм этого измерения, точно так же как пользуются термометром для определения температуры. Практики например знают, что определенные соки дают наилучшие результаты при $pH = 5,5$. Когда лаборант сообщает, что в данном соке рН равно 6,5, то лицо, контролирующее производствен-

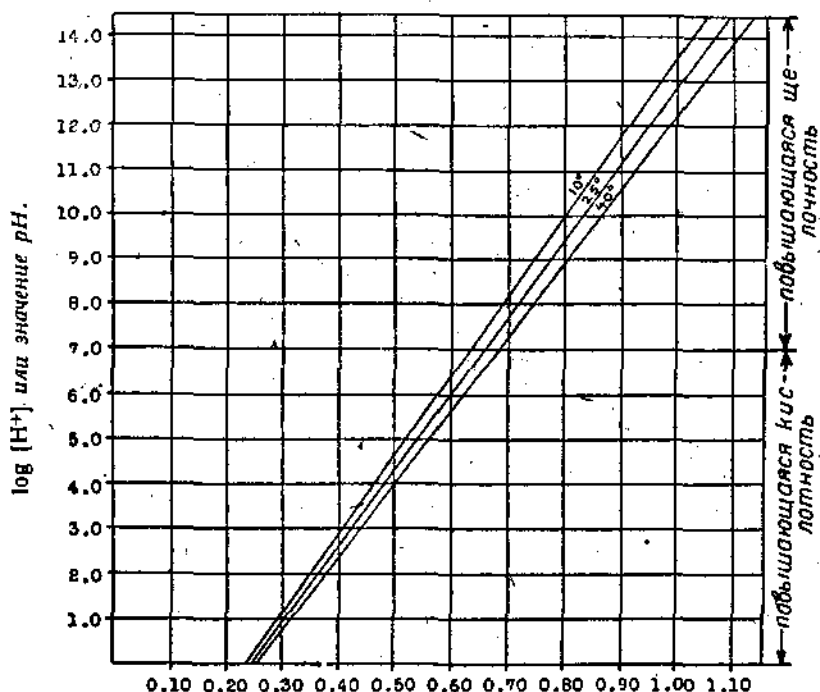


Рис. 4. Измерение вольтажа. Разность потенциалов между водородным электродом в контакте с растворами различных значений рН и каломельным электродом с насыщенным раствором хлористого калия.

ный процесс, понимает, что для доведения рН до нормального уровня (5,5) необходимо увеличить кислотность сока. Для практиков совершенно нетрудно усвоить, что значение $pH = 7,0$ указывает на нейтральный раствор, выше 7,0 — на щелочный, ниже 7,0 — на кислотный.

Применение шкалы рН представляет значительные удобства также для химика, занятого в кожевенном производстве, так как этим устраняется необходимость пользоваться отрицательными величинами. Кроме того система записей становится более приемлемой для людей, не умеющих пользоваться логарифмами, отрицательными величинами и теорией ионизации.

Совершенно неквалифицированные в этом деле люди изумительно

быстро научаются производить измерения рН. Установка аппарата и измерение вольтажа представляются делом несложным. Так как для каждой данной температуры значение рН анализируемого сока представляет прямолинейную функцию записанного вольтажа, то можно приготовить ряд отдельных графиков для наиболее часто встречающихся в практике температур, по которым каждый рабочий непосредственно находит функции вольтажа. Рис. 4 дает образчик такого графика.

Для практической работы необходимо иметь более детальные графики, из которых каждый рассчитан на ту температуру, при которой ведется данная работа. Такие готовые таблицы экономят немало времени и бесполезны даже для квалифицированного химика.

Общая кислотность

Хотя в кожевном производстве водородный электрод применяется главным образом для измерения активной кислотности или щелочности соков, определяемых при помощи значения рН, однако тот же прибор представляется весьма ценным средством для выявления общего количества и природы кислот и щелочей, находящихся в соках. Имея эти данные, можно точно определить, сколько необходимо прибавить кислоты или щелочи для приведения значения рН к определенному уровню. Это достигается путем наблюдения за изменениями значения рН сока во время титрации его стандартным раствором реактива. Для таких работ очень полезным прибором является самопишущий потенциометр. Полученные кривые титрации нередко дают очень интересные данные о характере испытываемого сока. Так например два сока могут иметь одинаковое значение рН, предположим 2,5. Это указывает на равную активность кислот в обоих соках. Однако если мы пожелаем повысить значение рН до 7,0, то в один из этих соков нужно будет добавить очень небольшое количество щелочи, тогда как другой потребует добавления щелочи в количестве, в несколько раз превышающем норму для первого сока. Это объясняется тем, что первый сок содержал небольшое количество относительно сильной кислоты, а второй — большее количество веществ слабо кислотного характера. Последнее действует в качестве буферов против вводимых щелочей, что является нередко очень важным фактором при дублении.

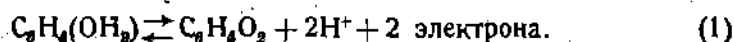
Хингидронный электрод

При электрометрических определениях значения рН в кислотных растворах можно водородный электрод заменить хингидронным. Некоторые вещества, как например окислители, нарушают нормальное действие водородного электрода, или, как говорят, отравляют его, вследствие чего определить значение рН не представляется возможным. Доказано на опыте, что для соков этого типа хингидронный электрод дает удовлетворительные показания для определения значений рН. Возможные случаи применения хингидронного электрода для испытания дубильных соков приведены в работе Гугонина (Hugonin)²⁴. Паркер (Parker)²⁵ описал конструкцию хингидронного

электрода, предназначенного для работы непрерывным потоком. Прибор этот действовал весьма удовлетворительно при определении значений pH в фильтрах сточных вод, где водородный электрод немедленно отравлялся.

Определение значения pH при помощи хингидронного электрода производится следующим образом. В подлежащем испытанию растворе пропускается несколько кристаллов хингидрона. Затем туда вводится платиновый электрод, и вторая половина элемента, каломельная, присоединяется так же, как в схеме водородного электрода. Вольтаж системы является показателем окислительно-восстановительного потенциала на поверхности платины. Электрод может быть изготовлен из светлой платины или лучше из позолоченной.

Теория этого метода основана на наблюдениях Габера (Haber) и Русса (Russ)⁹, а также Грэнжера (Granger) и Нельсона (Nelson). Эти исследователи доказали, что бензохингидрон в водном растворе легко распадается на свои составные части, имеющие одинаковый молекулярный вес: хинон и гидрохинон. Последние находятся между собой в состоянии равновесия согласно следующему электрохимическому уравнению:



Поскольку реакция является обратимой, можно применить изотерму Ван Гоффа (Hoff) в форме Петера (Peter). Получаем:

$$\pi_m = \pi_0 + \frac{0,000198T}{2} \cdot \log \frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4(OH)_2]} + 0,000198T \cdot \log [H^+] \quad (2)$$

В этом уравнении π_m обозначает потенциал электрода, найденный путем наблюдения, а π_0 — нормальный потенциал системы, а именно $+0,699 \text{ V}$ по шкале водородного электрода. Таким образом потенциал электрода является линейной функцией логарифма концентрации водородных ионов, т. е. значений pH, при том условии, что основная реакция не осложняется какими-либо побочными реакциями.

Бильманн (Billmann 2—4) первый рекомендовал этот метод в качестве способа измерения значений pH. Так как бензохингидрон дает концентрации хинона и гидрохинона одинаковыми по их молекулярному весу, то при этом условии вопрос о различии в концентрациях отпадает. Таким образом мы получаем:

$$-\log [H^+] = pH = \frac{\pi_0 - \pi_m}{0,000198T}, \quad (3)$$

т. е. уравнение, одинаковое с тем, которое было приведено выше для водородного электрода, кроме лишь величины π_0 .

Ламер (Lamer) и Персон (Parsons)¹⁷ нашли, что значение π_0 будет $+0,699 \text{ V}$ при 25° ; они при этом применяли каломельный электрод с насыщенным раствором KCl. То же значение установил Бильманн. Поэтому значение pH при 25° можно вычислить из следующего уравнения;

$$pH = \frac{0,699 - V}{0,059}, \quad (4)$$

где V обозначает π_m , или вольтаж, установленный наблюдением между хингидронным электродом и каломельным электродом с насыщенным раствором KCl .

Правильность этого уравнения зависит от присутствия совершенно одинаковых концентраций хинона и гидрохинона. Это служит основанием для исключения члена уравнения (2), который требует применения логарифма степени концентрации. Упрощенное уравнение неправильно при наличии веществ, которые или окисляют гидрохинон или восстанавливают хинон. К окисляющим агентам относятся ионы закиси железа, марганца, хромовой кислоты и ионы других окислителей. К восстановителям относятся иодистые, титановые и хромовые ионы. Поскольку растворы гидрохинона легко окисляются кислородом воздуха при значении pH выше 8, то хингидронным электродом можно более или менее удовлетворительно пользоваться лишь в нейтральных или кислых растворах. Неудовлетворительные результаты получаются при значительном количестве солей в растворе.

Так как до сих пор не известны вещества, которые действуют неблагоприятно на хингидронный электрод, то возможность применения его в отдельных соках определяется лишь путем опыта. Нельзя пользоваться значениями, полученными для дубильных соков с этими электродами, пока не будет доказано, что такие же значения получены будут при применении водородного электрода. Так например, на одном кожевенном заводе с определенным видом дубильного сока можно получить одни показания, а на другом заводе при других дубителях или при другом ведении процесса сходных показаний получить не удастся. Наличие каких-либо двух органических сложных соединений, которые могут переходить одно в другое путем окислительного или восстановительного процесса, может создать свой собственный потенциал, отличный от потенциала хингидронного электрода.

Индикаторы

Существует много красителей, растворимых в воде, которые меняют свой цвет с изменением значения pH раствора. Это дает возможность судить о значении pH по цвету раствора. На кожевенных заводах этими показателями пользуются при регулировании значений pH в смягчительных соках, в жидкостях низкой электропроводности. Фенол-сульфонфталейн, или красный фенол, становится желтым при pH менее 6,8 и красным при pH выше 8,4. Если приготовить серию растворов, значение pH которых будет заключаться от 6,8 до 8,4 с интервалами в 0,1, и опустить в каждую пробирку с таким раствором определенную дозу красного фенола, то получится ряд переходных цветов от желтого до красного. Цвета этих растворов являются стандартными образцами. Если прибавление определенной концентрации красного фенола в смягчительную жидкость дает оранжево-красный цвет, одинаковый с тем, который мы имели в стандартной пробирке при pH , равной 7,9, то это означает, что значение pH смягчительной жидкости равно 7,9.

Кларк и Лэбс (Lubs) ⁶ составили серию индикаторов, значение pH которых начиналось от 1,2 и кончалось 9,8. Это были: тимолово-синий для значений pH от 1,2 до 2,8, бром-фенолово-синий — для значений от 3,0 до 4,6, метилово-красный — от 4,4 до 6,0, бром крезол-

пурпуровый — от 5,2 до 6,8, бромтимолово-синий — от 6,0 до 7,6, фенол красный — от 6,8 до 8,4, крезолкрасный — от 7,2 до 8,8, тимол синий — от 8,0 до 9,6 и крезолфталеин — при значении рН от 8,2 до 9,8.

Подробности, как приготовить стандарты цветов и как измерить значения рН в зависимости от цвета, читатель может найти в книге Кларка.⁶

В заводской практике индикаторы полезны тем, что экономят время при измерениях значения рН лишь для некоторых соков, а именно для мягчайших соков и промывных жидкостей. Аткин и Томпсон¹ описали применение индикаторов для дубильных соков. Если индикаторами пользуются для простого сравнения, то их предварительно следует стандартизовать согласно фактическим показаниям водородного электрода. Для большинства измерений значений рН необходимо пользоваться водородными электродами.

Значение рН обычных растворов кислот и щелочей

Томас² на основании литературных данных составил ряд таблиц, показывающих степень ионизации кислот и щелочей, часто применяемых на кожевенном заводе. Таблицы его начинаются от 0,001 и кончаются 2 молями в литре. Ниже приведены таблицы Томаса ввиду их чрезвычайной важности в кожевенном деле.

В своих вычислениях Томас пользовался двумя методами. Для слабых кислот концентрация водородных ионов исчислялась из констант ионизации (определяемых измерениями электропроводности) согласно закона разбавления Оствальда (Ostwald):

$$K = \frac{a^2}{V(1-a)},$$

где K — константа ионизации, V — объем, в котором растворена 1 моль, а a — степень ионизации.

Изменив уравнение, получаем:

$$a = \frac{-KV + \sqrt{K^2V^2 + 4KV}}{2}.$$

Поскольку значение K^2V^2 ничтожно в сравнении со значением K , при вычислениях его можно опустить. Получаем для пользования нижеследующее выражение:

$$\text{процент ионизации} = 100 \sqrt{KV - 50KV}.$$

Для сильных кислот экспериментальные значения для 100 a при различных концентрациях составлены на основании литературных источников. Они были нанесены графически против значений $\log V$, и через эти точки была проведена плавная кривая, по которой отсчитывались требуемые значения. Подобным же методом вычислялись концентрации гидроксильных ионов щелочей.

Числа таблицы вычислены с точностью до 5%, особенно для крепких кислот и щелочей. Но в настоящее время трудно достигнуть большей точности. Получены они из определения электропроводности, а не от измерения с помощью водородного электрода.

Кислоты

Уксусная кислота. Данные, приведенные в таблице, вычислены из экспериментальных данных Кенделла (Hendall) ¹³.

Борная кислота. Данные получены Люнденом (Lunden) ¹⁹ из формулы: $K = 6,6 \cdot 10^{-10}$ при 25°. 0,8-молярный раствор представляет собою насыщенный раствор борной кислоты. Поскольку кислота эта весьма слаба, то в таблице приводятся лишь концентрации в 0,8, 0,1 0,01 и 0,001 моля.

Масляная кислота. Из формулы $K = 1,49 \cdot 10^{-5}$ при 25° вычисления сделаны Оствальдом ²⁴ для концентрации от 2 до 0,1 моля. Для концентрации от 0,1 до 0,001 моля данные получены на основании опытов Оствальда.

Угольная кислота. Кислота эта чрезвычайно слабая, и ее концентрация в растворе зависит от давления углекислого газа на поверхность раствора. Поэтому для этой кислоты не составлено особой таблицы. Здесь приведены две наиболее важные концентрации, заимствованные у Кенделла ¹⁴. При 25° и при давлении двуокиси углерода в 1 ат растворимость двуокиси углерода в воде равна 0,0337 моля на литр. Угольная кислота в этом растворе ионизирована на 0,33%, вследствие чего ее концентрация водородных ионов равна 0,00011 моля на литр, а $pH = 3,96$. При обыкновенных условиях давление двуокиси углерода в воздухе составляет 0,000353 атмосферного давления. При таком давлении двуокись углерода растворяется в количестве 0,0000119 на литр и образует концентрацию водородных ионов в 0,000002 моля на литр, т. е. значение pH будет равно 5,7.

Лимонная кислота. От 2 до 0,4 моля — данные Кенделла, Буджа (Booge) и Андрюса (Andrews) ¹⁵; от 0,4 до 0,1 моля значения получены путем экстраполяции, а от 0,01 до 0,001 моля концентрации вычислены на основании измерений Вальдена (Walden) ³⁶.

Муравьиная кислота. Из формулы Оствальда ²⁴ $K = 21,4 \cdot 10^{-5}$ при 25° вычислены значения от 2 до 0,1 моля, а от 0,1 до 0,001 моля — на основании экспериментальных данных Оствальда.

Галловая кислота. От 1 до 0,03 моля значения вычислены по формуле Оствальда $K = 40 \cdot 10^{-5}$, а от 0,03 до 0,001 моля — на основании экспериментальных данных Оствальда.

Соляная кислота. Данные от 2 до 0,5 моля по Джонсу ¹², а от 0,5 до 0,001 моля вычисления сделаны на основании экспериментальных данных Кольрауша (Kohlrausch) ²¹.

Молочная кислота. Значения от 2 до 0,1 моля — на основании данных Кондолла, Буджа и Андрюса, а от 0,1 до 0,001 моля — на основании экспериментальных данных Оствальда.

Азотная кислота. Значения от 2 до 1 моля взяты по Джонсу, от 0,5 до 0,001 моля вычислены по данным Кольрауша.

Шавелевая кислота. Единственные данные были даны Оствальдом: от 0,03 до 0,004 моля. Кислота эта слишком сильно ионизирована, чтобы можно было пользоваться законом разбавления при вычислениях.

Фосфорная кислота. Данные от 2 до 0,1 моля вычислены по Кендалю, Буджу и Андрюсу ¹⁵, а от 0,1 до 0,001 моля — по экспериментальным данным Нойза (Noyes) и Истмена (Eastman) ²².

Салициловая кислота. Значения основываются на опытах Кенделла ¹⁸ Концентрация 0,0167 моля является пределом растворимости.

Серная кислота. Данные от 2 до 1 моля — по Джонсу ¹⁹, а от 0,5 до 0,001 моля — на основании экспериментальных данных Кольрауша ².

Винная кислота. От 2 до 0,04 моля значения вычислены на основании данных Кенделла, Бурджа и Андрюса, а от 0,04 до 0,001 моля — на основании экспериментальных данных Оствальда ²⁴.

Щелочи

Аммиак. Для этой слабой щелочи данные вычислены на основании закона разбавления из формулы $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ при 25° по Нойзу, Като (Kato) и Сосмену (Sosman) ²³.

Гидрат окиси бария. Для этой щелочи единственными данными являются числа Нойза и Истмена ²² от 0,001 до 0,05 моля. В таблице приведены вычисления на основании этих данных.

Гидрат окиси кальция. Экспериментальные данные для этой щелочи отсутствуют. Поскольку, однако, эта щелочь имеет много общих свойств с гидратом окиси бария, то без большой ошибки можно пользоваться данными таблицы для гидрата окиси бария.

Едкий кали. Значение для 2 молей — по Джонсу ¹², от 1,4 до 0,4 и от 0,03 до 0,001 моля вычислены по данным Кольрауша, ²¹ а от 0,03 до 0,4 моля получены путем экстраполяции.

Едкий натр. Значение для 2 молей взято по Джонсу, остальные данные вычислены по Кольраушу.

Порядок „силы“ кислот

Располагая кислоты в порядке активности водородного иона, получим нижеследующий ряд:

Борная	Молочная	Фосфорная
Угольная	Муравьиная	Щавелевая
Масляная	Лимонная	Серная
Уксусная	Винная	Азотная и соляная
Галловая	Салициловая	

Самой слабой кислотой в этом списке является борная кислота, самыми сильными азотная и соляная.

Щелочи в порядке убывающей активности гидроксильного иона располагаются в таком виде:

Едкий кали	Гидраты окиси бария и кальция
Едкий натр	Аммиак

Температура

Все значения табл. 5—13 даны для температуры в 25°. Температурный коэффициент ионизации до того мал, что им для практических целей можно пренебречь. Поэтому данные таблицы можно считать действительными для ряда температур, обычных на кожевенных заводах.

В приводимых ниже таблицах Томаса даны также значения рН, соответствующие различным концентрациям водородного иона.

Таблица 5

Количество молей кс- лоты на 1 л	Солнечная кислота			Азотная кислота		
	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение рН	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение рН
0,001	100,0	0,0010	3,00	100,0	0,0010	3,00
0,002	100,0	0,0020	2,70	99,5	0,0020	2,70
0,003	100,0	0,0030	2,52	99,5	0,0030	2,52
0,004	100,0	0,0040	2,40	99,4	0,0040	2,40
0,005	100,0	0,0050	2,30	99,4	0,0050	2,30
0,006	100,0	0,0060	2,22	99,4	0,0060	2,22
0,007	100,0	0,0070	2,15	99,3	0,0070	2,15
0,008	100,0	0,0080	2,10	99,3	0,0079	2,10
0,009	99,9	0,0090	2,05	99,3	0,0089	2,05
0,01	99,8	0,010	2,00	99,3	0,010	2,00
0,02	98,8	0,020	1,70	99,3	0,020	1,70
0,03	98,0	0,029	1,54	99,2	0,030	1,52
0,04	97,6	0,039	1,41	98,7	0,039	1,41
0,05	96,8	0,048	1,32	98,3	0,049	1,31
0,06	96,4	0,058	1,24	97,6	0,059	1,23
0,07	95,8	0,067	1,17	97,3	0,068	1,17
0,08	95,6	0,076	1,12	96,8	0,077	1,11
0,09	95,2	0,086	1,07	96,3	0,087	1,06
0,1	94,8	0,095	1,02	96,0	0,096	1,02
0,2	92,0	0,184	0,74	92,9	0,186	0,73
0,3	90,1	0,270	0,57	90,7	0,272	0,57
0,4	88,7	0,355	0,45	89,4	0,358	0,45
0,5	87,5	0,438	0,36	87,9	0,439	0,36
0,6	86,5	0,519	0,28	—	—	—
0,7	84,7	0,593	0,23	—	—	—
0,8	83,3	0,666	0,18	—	—	—
0,9	81,5	0,734	0,13	—	—	—
1,0	79,6	0,796	0,13	84,8	0,848	—
2,0	69,3	1,386	0,14	73,9	1,478	0,17

Таблица 6

Количество молей кс- лоты на 1 л	Серная кислота ¹			Фосфорная кислота ²		
	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение рН	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение рН
0,001	97,7	0,0020	2,70	89,0	0,0009	3,05
0,002	94,7	0,0038	2,42	83,0	0,0017	2,77
0,003	90,5	0,0054	2,27	77,5	0,0023	2,64
0,004	88,0	0,0070	2,15	73,5	0,0029	2,54
0,005	85,9	0,0086	2,07	70,0	0,0035	2,46
0,006	84,2	0,0101	2,00	67,5	0,0041	2,39
0,007	82,7	0,0116	1,94	65,0	0,0046	2,34
0,008	81,8	0,0131	1,88	63,0	0,0050	2,30
0,009	80,5	0,0145	1,84	60,5	0,0054	2,27

¹ Процент ионизации взят от полной ионизации H⁺ + H⁺ и SO₄
² H⁺ и H₂PO₄

Таблица 6 (продолжение)

Количество молей кис- лоты на 1 л	Серная кислота ¹			Фосфорная кислота ²		
	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение pH	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение pH
0,01	79,6	0,016	1,80	59,0	0,006	2,23
0,02	73,1	0,029	1,54	47,5	0,010	2,00
0,03	69,4	0,042	1,38	42,0	0,013	1,89
0,04	66,8	0,053	1,28	38,0	0,015	1,82
0,05	64,8	0,065	1,19	35,0	0,018	1,74
0,06	63,5	0,076	1,12	33,0	0,020	1,70
0,07	62,4	0,087	1,06	31,0	0,022	1,66
0,08	61,7	0,099	1,00	30,0	0,024	1,62
0,09	61,1	0,110	0,96	28,5	0,026	1,58
0,1	60,7	0,121	0,92	27,5	0,028	1,55
0,2	57,6	0,230	0,64	22,8	0,046	1,34
0,3	56,0	0,336	0,47	20,7	0,062	1,21
0,4	54,7	0,438	0,36	19,8	0,079	1,10
0,5	53,6	0,536	0,27	19,0	0,095	1,02
0,6	52,9	0,635	0,20	18,8	0,113	0,95
0,7	52,0	0,728	0,14	18,0	0,126	0,90
0,8	51,4	0,822	0,09	17,9	0,143	0,84
0,9	50,9	0,916	0,04	17,7	0,159	0,80
1,0	50,7	1,014	— 0,01	17,5	0,175	0,76
2,0	39,9	1,596	— 0,02	16,1	0,322	0,49

Таблица 7

Количество молей кис- лоты на 1 л	Муравьиная кислота			Уксусная кислота		
	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение pH	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение pH
0,001	35,8	0,00036	3,44	12,8	0,00013	3,89
0,002	27,1	0,00054	3,27	9,2	0,00018	3,74
0,003	22,0	0,00066	3,18	7,5	0,00023	3,64
0,004	20,1	0,00080	3,10	6,6	0,00026	3,58
0,005	18,0	0,00090	3,05	5,9	0,00030	3,52
0,006	16,6	0,00100	3,00	5,4	0,00032	3,49
0,007	15,5	0,00109	2,96	5,0	0,00035	3,46
0,008	14,8	0,00118	2,93	4,7	0,00038	3,42
0,009	14,00	0,00126	2,90	4,4	0,00040	3,40
0,01	13,4	0,0013	2,87	4,2	0,00042	3,38
0,02	9,7	0,0019	2,72	3,0	0,00060	3,22
0,03	8,1	0,0024	2,62	2,4	0,00072	3,14
0,04	7,1	0,0028	2,55	2,1	0,00084	3,08
0,05	6,4	0,0032	2,49	1,9	0,00095	3,02
0,06	5,8	0,0035	2,46	1,7	0,00102	2,99
0,07	5,4	0,0038	2,42	1,55	0,00109	2,96
0,08	5,0	0,0040	2,40	1,5	0,00120	2,92
0,09	4,7	0,0042	2,38	1,4	0,00126	2,90

¹ Процент ионизации взят от полной ионизации H⁺ H⁺ и SO₄
H⁺ и H₂PO₄

Таблица 7 (продолжение)

Количество молей кис- лоты на 1 л	Муравьиная кислота			Уксусная кислота		
	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение pH	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение pH
0,1	4,5	0,0045	2,35	1,3	0,00130	2,89
0,2	3,2	0,0064	2,19	0,9	0,00180	2,74
0,3	2,6	0,0078	2,11	0,7	0,00210	2,68
0,4	2,3	0,0092	2,04	0,6	0,00240	2,62
0,5	2,1	0,0105	1,98	0,57	0,00285	2,55
0,6	1,9	0,0114	1,94	0,5	0,00301	2,52
0,7	1,8	0,0126	1,90	0,45	0,00315	2,50
0,8	1,7	0,0136	1,87	0,42	0,00336	2,47
0,9	1,6	0,0144	1,84	0,4	0,00360	2,44
1,0	1,5	0,0150	1,82	0,37	0,00370	2,43
2,0	1,03	0,0206	1,69	0,3	0,00603	2,22

Таблица 8

Количество молей кис- лоты на 1 л	Галловая кислота			Молочная кислота		
	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение pH	процент ионизации	молей H ⁺ на 1 л	значение pH
0,001	18,7	0,00019	3,72	30,9	0,00031	3,51
0,002	13,4	0,00027	3,57	23,0	0,00046	3,34
0,003	10,7	0,00032	3,49	18,7	0,00056	3,25
0,004	9,3	0,00037	3,43	16,7	0,00067	3,18
0,005	8,4	0,00042	3,38	15,1	0,00076	3,12
0,006	7,6	0,00046	3,34	13,9	0,00083	3,08
0,007	7,0	0,00049	3,31	12,9	0,00090	3,05
0,008	6,7	0,00054	3,27	12,2	0,00098	3,01
0,009	6,2	0,00056	3,25	11,5	0,00104	2,98
0,01	5,9	0,00059	3,23	11,0	0,00110	2,96
0,02	4,1	0,00082	3,09	8,0	0,00160	2,80
0,03	3,3	0,00099	3,00	6,6	0,00198	2,70
0,04	3,0	0,00120	2,92	5,8	0,00232	2,63
0,05	2,70	0,00135	2,87	5,2	0,00260	2,58
0,06	2,50	0,00150	2,82	4,8	0,00288	2,54
0,07	2,30	0,00161	2,79	4,3	0,00301	2,52
0,08	2,20	0,00176	2,75	4,1	0,00328	2,48
0,09	2,05	0,00185	2,73	3,8	0,00342	2,47
0,1	1,98	0,0020	2,70	3,7	0,00370	2,43
0,2	1,40	0,0028	2,55	2,7	0,0054	2,27
0,3	1,15	0,0035	2,46	2,2	0,0066	2,18
0,4	1,00	0,0040	2,40	1,8	0,0072	2,14
0,5	0,89	0,0045	2,35	1,6	0,0080	2,10
0,6	0,80	0,0048	2,32	1,5	0,0090	2,05
0,7	0,74	0,0052	2,28	1,4	0,0098	2,01
0,8	0,70	0,0056	2,25	1,3	0,0104	1,98
0,9	0,68	0,0061	2,21	1,2	0,0108	1,97
1,0	0,63	0,0063	2,20	1,1	0,0110	1,96
2,0	—	—	—	0,8	0,0160	1,80

Таблица 12

Количество молей осно- вания на 1 л	Едкий кали			Едкий натр		
	процент ионизации	молей ОН на 1 л	значение рН	процент ионизации	молей ОН на 1 л	значение рН
0,001	100,0	0,001	11,00	100,0	0,001	11,00
0,002	100,0	0,002	11,30	100,0	0,002	11,30
0,003	100,0	0,003	11,48	100,0	0,003	11,48
0,004	100,0	0,004	11,60	100,0	0,004	11,60
0,005	100,0	0,005	11,70	100,0	0,005	11,70
0,006	100,0	0,006	11,78	100,0	0,006	11,78
0,007	100,0	0,007	11,85	100,0	0,007	11,85
0,008	100,0	0,008	11,90	99,9	0,008	11,90
0,009	99,9	0,009	11,95	99,7	0,009	11,95
0,01	99,9	0,01	12,00	99,5	0,010	12,00
0,02	99,3	0,02	12,30	97,9	0,020	12,30
0,03	98,7	0,03	12,48	96,8	0,029	12,46
0,04	97,9	0,039	12,59	96,0	0,038	12,58
0,05	97,3	0,049	12,69	95,3	0,048	12,68
0,06	96,7	0,058	12,76	94,7	0,057	12,76
0,07	96,2	0,067	12,83	94,1	0,066	12,82
0,08	95,8	0,077	12,89	93,7	0,075	12,88
0,09	95,3	0,086	12,93	93,2	0,084	12,92
0,1	95,0	0,095	12,98	92,9	0,093	12,97
0,2	92,2	0,184	13,26	89,8	0,180	13,26
0,3	90,1	0,270	13,43	87,0	0,261	13,42
0,4	88,8	0,355	13,55	85,3	0,341	13,53
0,5	87,6	0,438	13,64	83,5	0,418	13,62
0,6	86,3	0,518	13,71	81,9	0,491	13,69
0,7	85,0	0,595	13,77	80,4	0,563	13,75
0,8	84,3	0,674	13,83	79,2	0,634	13,80
0,9	82,8	0,745	13,87	77,7	0,699	13,84
1,0	81,9	0,819	13,91	76,6	0,766	13,88
2,0	66,3	1,326	14,12	57,0	1,140	14,06

Таблица 13

Количество молей осно- вания на 1 л	Аммиак			Гидрат окиси бария ¹		
	процент ионизации	молей ОН на 1 л	значение рН	процент ионизации	молей ОН на 1 л	значение рН
0,001	12,52	0,00013	10,11	96,0	0,0010	11,00
0,002	8,99	0,00018	10,26	95,0	0,0019	11,28
0,003	7,44	0,00022	10,34	94,0	0,0028	11,45
0,004	6,48	0,00026	10,42	93,0	0,0037	11,57
0,005	5,82	0,00029	10,46	92,0	0,0046	11,66
0,006	5,33	0,00032	10,51	91,3	0,0055	11,74
0,007	4,93	0,00035	10,54	91,0	0,006	11,78
0,008	4,62	0,00037	10,57	90,5	0,007	11,85
0,009	4,37	0,00039	10,59	90,0	0,008	11,90

¹ 100% означают полную ионизацию на $\text{BaO H}^+ + \text{OH}^-$

Примечание. Для гидрата окиси кальция можно взять цифры из таблицы для бария.

Таблица 13 (продолжение)

Количество молей осно- вания на 1 л	Аммиак			Гидрат окиси бария ¹		
	процент ионизации	молей ОН на 1 л	значение рН	процент ионизации	молей ОН на 2 л	значение рН
0,01	4,15	0,00042	10,62	88,4	0,009	11,95
0,02	2,96	0,00059	11,77	86,0	0,017	12,23
0,03	2,42	0,00073	10,86	82,8	0,025	12,40
0,04	2,12	0,00085	10,93	81,0	0,032	12,51
0,05	1,88	0,00094	10,97	80,0	0,040	12,60
0,06	1,72	0,00103	11,01	—	—	—
0,07	1,59	0,00111	11,05	—	—	—
0,08	1,49	0,00119	11,08	—	—	—
0,09	1,40	0,00126	11,10	—	—	—
0,1	1,33	0,00133	11,12	—	—	—
0,2	0,94	0,00188	11,27	—	—	—
0,3	0,77	0,00231	11,36	—	—	—
0,4	0,67	0,00268	11,43	—	—	—
0,5	0,60	0,00300	11,48	—	—	—
0,6	0,55	0,00330	11,52	—	—	—
0,7	0,50	0,00350	11,54	—	—	—
0,8	0,47	0,00376	11,58	—	—	—
0,9	0,45	0,00405	11,61	—	—	—
1,0	0,42	0,00420	11,62	—	—	—
2,0	0,30	0,00600	11,78	—	—	—

Влияние прибавления солей

Данные таблицы служат для чистых растворов кислот или щелочей. Измерения при посредстве водородного электрода показывают, что прибавление хлористого натрия или других нейтральных хлоридов увеличивает концентрацию водородных ионов кислот 7, 10, 26, 29 и гидроксильных ионов щелочей¹⁰. С другой стороны, нейтральные сульфаты уменьшают концентрацию водородных ионов кислот.

Томас и Болдуин (Baldwin)³⁰ указали на противоположное действие хлоридов и сульфатов на концентрацию водородного иона в растворах серной и соляной кислот. На рис. 5 и 6 приведены результаты их исследований для 0,1-нормальных растворов. В каждом отдельном случае раствор кислоты смешивался с раствором соли и разбавлялся до 100 см³, так что конечная концентрация кислоты получалась 0,1 N, а концентрация соли изменялась в зависимости от требования опыта. Спустя два дня после приготовления раствора концентрация водородных ионов измерялась с помощью водородного электрода.

Если расположить хлориды по их способности увеличивать концентрацию водородных ионов, то получим следующий ряд:

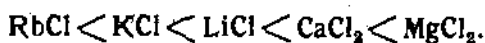


Этот порядок также верен и для возрастающей гидратационной способности солей. Гидратация означает количество молекул воды, ко-

¹ 100% означают полную ионизацию на BaO^+ и OH^+ .

Примечание. Для гидрата окиси кальция можно взять цифры из таблицы для бария.

торые соединяются с отдельными катионами при бесконечном разбавлении. Томас⁸² установил, что хлориды увеличивают концентрацию водородных ионов в растворах соляной кислоты в таком порядке:



Вильсон⁸³, продолжая работы Томаса и Болдуина, обратил внимание на то, что в зависимости между логарифмом концентраций ионов водорода в присутствии соли и концентрацией этой соли (в случае солей щелочных металлов) выражается прямой линией общей формулы:

$$\log [\text{H}^+] = \log a + bt,$$

где b является постоянной величиной, a означает концентрацию водородного иона при отсутствии соли, а $[\text{H}^+]$ — концентрацию водородного иона в присутствии m — молей соли на литр.

Выяснилось также, что уравнение это не зависит от количества кислоты; значение b зависит только от природы соли.

На рис. 7 изображены кривые, показывающие влияние прибавления хлористого натрия на четыре различных концентрации серной кислоты.

Как можно видеть на рисунке, кривые не только приняли вид прямых линий, но все четыре линии имеют один и тот же уклон при среднем значении $b = 0,205$. Прибавление 4 молей на литр хлористого натрия повышает концентрацию водородных ионов 0,1N раствора соляной кислоты до 0,44 моля на литр. Явление таково, как будто более трех четвертей количества воды перестало действовать в качестве растворителя, что в теории гидратации объясняется соединением воды с солью.

Если повышение концентрации водородных ионов вызвано удалением воды вследствие прибавления хлористого натрия, то возможно определить ступень гидратации соли при всякой концентрации, измеряя концентрацию водородного иона. Если это предположение правильно, то получает основание нижеследующее рассуждение. Из

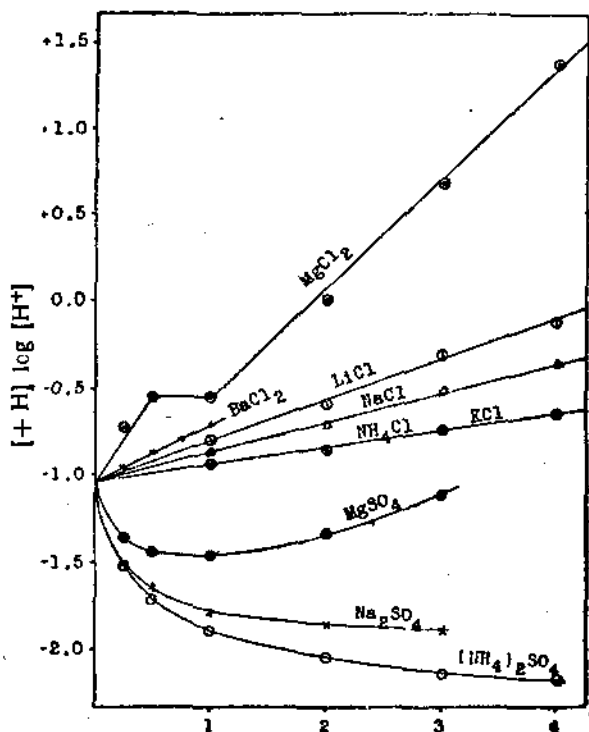


Рис. 5. Влияние концентрации различных солей на концентрацию водородных ионов.

вышеприведенного уравнения $\log \frac{[H^+]}{a} = b m$, но $\frac{[H^+]}{a}$ составляет то число, на которое была умножена концентрация соли при прибавлении m молей соли на литр. Пусть W представляет собою общее количество молей воды, как свободных, так и связанных с солью, причем в литре раствора содержится m молей соли. В таком случае моли свободной воды равны

$\frac{W a}{[H^+]}$, а моли воды, связанной с одним молем соли, равны $\frac{W}{m(1-a)[H^+]}$. Обозначив последнее выражение через h , получим:

$$h = W(1 - 10^{-bm})m.$$

Из этого уравнения можно вычислить величину гидратации для всякой концентрации соли. При бесконечном разбавлении соли получается более простое уравнение, а именно:

$$\lim_{m \rightarrow 0} \left(\frac{1 - 10^{-bm}}{m} \right) = 230 b$$

при бесконечном разбавлении W равно 55,5, а отсюда $h = 128 b$.

Вычисленное количество молекул воды,

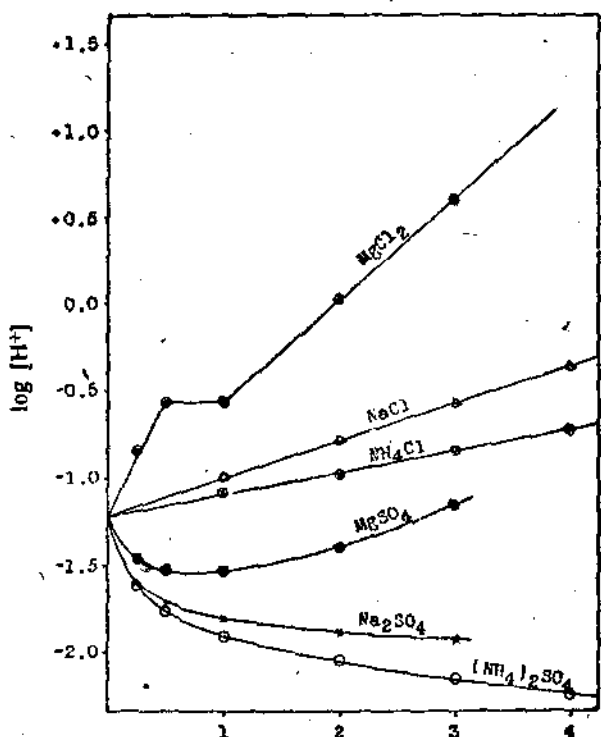


Рис. 6. Влияние концентрации различных солей на концентрацию водородных ионов 0,1 раствора серной кислоты.

связанных с одной молекулой хлористого натрия при бесконечном разбавлении, равно $128 \cdot 0,205 = 26,2$. Оно вполне совпадает с тем значением 26,5, которое получил Смит,²⁷ применяя другой метод измерения. Вычисления степени гидратации при бесконечном разбавлении хлоридов калия, аммония и лития, полученные из уравнения $h = 128 b$, также совпадают с данными Смита.

Таким образом мы имеем способы вычисления значения рН при прибавлении нейтрального хлорида к кислотному раствору.

Предположим, что f означает рН кислотного раствора соли. Это значение можно взять из вышеприведенных таблиц. Пусть F — значение рН после прибавления молей соли на литр, а N — число молекул воды, соединенных с одной молекулой соли при бесконечном разбавлении. Получаем:

$$F = 1 - 0,0078 \cdot N \cdot m.$$

Измерения Томаса и Болдуина показывают, что этой формулой можно пользоваться при прибавлении хлоридов к серной и соляной кислотам, подставляя следующее значение для H :

Хлористый калий	15
" аммоний	15
" натрий	26
" литий	35
" барий	50

Влияние прибавления сульфатов нельзя объяснить теорией гидратации, поскольку их прибавка уменьшает концентрацию водородных ионов. Их действие, вероятно, объясняется образованием дополнительных сложных соединений и осложняется влиянием гидратации.

В трудах Томаса и Болдуина можно найти много интересного по вопросам концентрации водородных ионов и растворов соляной и серной кислот, содержащих нейтральные сульфаты.

Степень ионизации большого количества различных солей при различных концентрациях читатель может найти в книге Крауса (Kraus),¹⁶ стр. 35.

Активность и концентрация

Влияние хлористого натрия на повышение концентрации водородных ионов некоторых кислотных растворов до более высокого значения, чем начальная концентрация всей кислоты, выдвигает вопрос, что следует понимать под понятием концентрации. Концентрация всей кислоты дается в молях на литр. Вполне очевидно, что в присутствии больших количеств хлористого натрия электрометрический метод не дает концентрации водородного иона по отношению к общему объему раствора. Однако этот метод может дать концентрацию по отношению к несвязанной воде или к свободному пространству между молекулами. Льюис (Lewis)¹⁸ предложил пользоваться термином *активность* (activity) вместо *концентрация* (concentration), поскольку этот термин более соответствует той величине, которая получается электрометрическим методом.

В так называемых идеальных растворах активность прямо пропорциональна концентрации, но в более концентрированных растворах отношение это осложняется некоторыми не вполне выясненными факторами. Поэтому термин «активность» выражает явление значительно точнее, чем слово «концентрация».

Однако большинство химиков предпочитают термин «концентрация» более абстрактному выражению — активность. Учитывая, что чита-

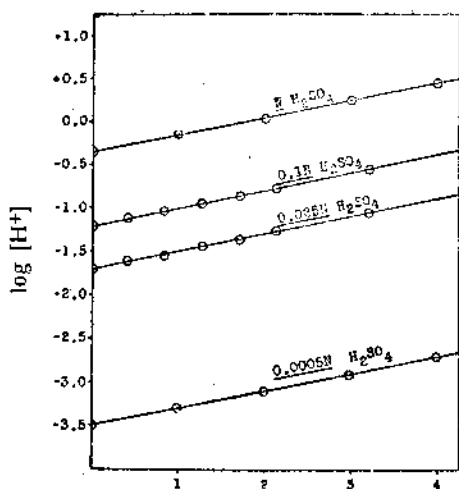


Рис. 7. Влияние концентрации хлористого натрия на концентрацию водородных ионов в растворах серной кислоты различной крепости.

тели также предпочитают привычную терминологию, автор в своем труде пользуется выражением — концентрация. Поэтому, когда мы пишем $[H^+] = 1,5$, то это не означает, что 1 л раствора содержит 1,5 моля водородных ионов, но что действие раствора таково, как будто он содержал 1,5 моля водородных ионов в 1 л идеального раствора. Между этими двумя понятиями различие может быть весьма значительно. Пользование термином рН имеет то преимущество, что отпадает необходимость делать различие между активностью и концентрацией. Значение рН, измеренное электрометрически, является показателем той активности, которая в свою очередь указывает на действие раствора.

Значения рН в кожевенном производстве

Шкура в процессе производства проходит через жидкости, имеющие весьма разнообразные значения рН. Из зольника, рН которого равно 12,5, шкура переходит в мягчительные растворы рН = 7,5; затем в дикель с рН равным 1,5; далее в хромовые соки, величина рН которых заключается между 3 и 4, и наконец в жировые эмульсии со значением рН равным 9. При растительном дублении голье переходит из мягчительных соков в дубильные соки, значение рН которых заключается между 2,5 и 5,5 в зависимости от метода работы.

Хотя значение рН растворов имеет большую амплитуду колебания, каждый отдельный процесс чувствителен к сравнительно небольшим изменениям значения рН. Поэтому каждое изменение в значении рН требует соответствующего изменения в самом процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atkin W. R. and Thompson F. C., The determination and control of acidity in tan liquors. «J. Soc. Leather Trades Chem.», 4, 143, 1920.
2. Billman E., The hydrogenation of quinone. «Ann. Chim.», 15, 109, 1921.
3. Billman E., The quinhydrone electrode and its applications. «Bull. Soc. Chim.», 41, 213, 1927.
4. Billman E. and Lund H., The quinhydrone electrode. «Ann. chim.», 16, 321, 1921.
5. Clark W. M., The determination of hydrogen ions. Second edition, 1922, Williams & Wilkins Co., Baltimore.
6. Fales H. A. and Mudge W. A., The saturated potassium chloride calomel cell. «J. Am. Chem. Soc.», 42, 2434, 1920.
7. Fales H. A. and Nelson J. M., The effect of sodium chloride upon the action of invertase. Ibid., 37, 2769, 1915.
8. Granger F. S. and Nelson J. M., Oxidation and reduction of hydroquinone and quinone from the standpoint of electromotive force measurements. Ibid., 43, 1401, 1901.
9. Haber and Russ, «Z. physik. Chem.», 47, 294, 1904.
10. Harned H. S., The hydrogen and hydroxyl-ion activities of solutions of hydrochloric acid, sodium and potassium hydroxides in the presence of neutral salts. «J. Am. Chem. Soc.», 37, 2460, 1915.
11. Hugonin G., The use of quinhydrone electrodes for the measurement of the hydrogen-ion concentrations of tan liquors. «Cuir tech.», 13, 385, 1924; «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 20, 52, 1925.
12. Jones H. C., Hydrates in aqueous solution. Carnegie Inst. Publ., 60, 93, 1907.
13. Kendall J. The properties of liquids as functions of the critical constants. Meddel. K. Vetenskapsakad. Nobelinst., 2, 1, 1913.

14. Kendall J., The specific conductivity of pure water in equilibrium with atmospheric carbon dioxide. «J. Am. Chem. Soc.», 38, 1480, 1916.
15. Kendall J., Booge J. E. and Andrews J. C. Addition compound formation in aqueous solutions. The stability of hydrates and the determination of hydration in solution. Ibid., 39, 2303, 1917.
16. Kraus C. A., The properties of electrically conducting systems. 1922, A. C. S. monograph. Chemical Catalog Co., New York.
17. La Mer V. K. and Parsons T. R., The application of the quinhydrone electrode to electrometric acid-base titrations in the presence of air and the factors limiting its use in alkaline solution. «J. Biol. Chem.», 57, 613, 1923.
18. Lewis G. N. and Randall M., Thermodynamics and the free energy of chemical substances. 1923, Mc Graw-Hill Book Co., New York.
19. Lunden H., Hydrolysis of salts of weak acids and weak bases and its variation with temperature. «J. chim. phys.», 5, 574, 1907.
20. Michaelis L., Hydrogen-ion concentration. English translation by W. A. Perizweig. 1926, Williams & Wilkins Co., Baltimore.
21. Morgan J. L. R., The elements of physical chemistry. Fourth edition, 1908, John Wiley & Sons, New York.
22. Noyes A. A. and Eastman H. W., The electrical conductivity of aqueous solutions. Carnegie Inst. Publ., 63, 268, 1907.
23. Noyes A. A., Kato Y. and Sosman R. B., Hydrolysis of ammonium acetate and the ionization of water at high temperatures. «J. Am. Chem. Soc.», 32, 159, 1910.
24. Ostwald W., «Z. physik. Chem.», 170, 241, 1889.
25. Parker H. C., Progress of electrometric control methods in industry. «Ind. Eng. Chem.», 19, 660, 1927.
26. Poma G., «Z. physik. Chem.», 88, 671, 1914.
27. Smith G. Mc P., A method for the calculation of the hydration of the ions at infinite dilution. «J. Am. Chem. Soc.», 37, 722, 1915.
28. Thomas A. W., Tabulation of hydrogen and hydroxyl-ion concentrations of some acids and bases. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 15, 133, 1920.
29. Thomas A. W. and Baldwin M. E., The action of neutral salts upon chrome liquors. Ibid., 13, 248, 1918.
30. Thomas A. W. and Baldwin M. E., Contrasting effect of chlorides and sulfates on the hydrogen-ion concentrations of acid solutions. «J. Am. Chem. Soc.», 41, 1981, 1919.
31. Walden P., «Z. physik. Chem.», 10, 568, 1892.
32. Wilson J. A. and Kern E. J., Hydrogen electrode vessels for use with tannery liquors. «Ind. Eng. Chem.», 17, 74, 1925.
33. Wilson J. A., Hydration as an explanation of the neutral salt effect. «J. Am. Chem. Soc.», 42, 715, 1920.

V

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ БЕЛКОВ

Физическая химия белков является одной из основных дисциплин, на которых зиждется кожевенная химия. До последних лет наши познания о химических реакциях белков были едва достаточны, чтобы произвести сколько-нибудь удовлетворительный количественный их анализ. Многие важные реакции белков, казалось, протекали в противоречии с твердо установленными принципами физической химии. Это продолжалось до тех пор, пока химики не обнаружили, что их наблюдения были неполными: кажущиеся отклонения от основных принципов физической химии были просто результатом действия неизученных изменяющихся факторов. Одним из таких факторов являлась концентрация водородных ионов. Другой причиной кажущихся отклонений была невозможность установить количество фаз, существующих в данной системе. И это понятно, ибо развитие материи до такой высокой формы, какой является клетка, несомненно, качественно отлично от видов и форм материи, не проявляющих жизнедеятельности, и поэтому не может быть объяснено одними известными в данное время законами физики и химии и их применением на современном этапе развития науки.

Теория Доннана (Donnan) о равновесии у перепонки ^{2, 10, 25} представляет собой крупный шаг вперед в области количественной оценки явлений физической химии белков. Эта теория была применена Проктером (Procter) ⁵⁵ к явлениям набухания желатины и развита далее Проктером и Вильсоном ⁹ в количественную теорию набухания белковых студней. В ряде исследований Леб (Loeb) ³⁸ распространил эту работу на такие явления, как осмотическое давление, вязкость, устойчивость и разность потенциалов систем, заключающих белки, а также на общую теорию их коллоидального состояния. К этой ценной работе, имеющей важное значение для кожевенной химии, следует обращаться за помощью при всех сомнительных вопросах.

В виду чрезвычайной важности теория Доннана будет детально рассмотрена в настоящей главе. Она не объясняет всех важных реакций белков, но является необходимой для понимания некоторых явлений, наблюдаемых в системах, содержащих белки. Эта теория дала возможность дать количественную оценку разным явлениям набухания белковых студней, изменениям вязкости желатиновых растворов, осмотическому давлению, разности потенциалов в системах, содержащих белок, и, наконец, устойчивости некоторых коллоидных растворов. При том энтузиазме, который вполне естественно возбудила столь важная теория, стали распространяться ложные представления о неограничен-

ных возможностях применения теории Доннана. Некоторые химики однако начали указывать на ряд явлений, которые не могли быть объяснены этой теорией. Они указывали, что во многих случаях различные ионы одинаковой валентности оказывают весьма различные влияния на белки, тогда как в явлениях, объясняемых теорией Доннана, вопрос о специфических влияниях ионов одинаковой валентности не затрагивается. Например, указывалось, что теория Доннана не в состоянии объяснить, почему ион брома по отношению к коллагену активнее, чем ион хлора. Не объясняет указанная теория и многих других явлений.

Теория Доннана о равновесии у перепонки

Теория Доннана относится к равновесию перепонки, разделяющей два раствора; один из растворов содержит ионоген, имеющий один ион, не обладающий способностью диффундировать через перепонку, тогда как все остальные ионы этой системы проникают через нее. Как пример Доннан берет водные растворы соли NaR , — в данном случае красный конго, находящийся в соприкосновении с перепонкой, которая является непроницаемой для аниона R' и неионизированной соли, но свободно пропускает через себя Na^+ или любой другой ион системы.

На рис. 8 на очень простом примере показано исходное состояние и состояние равновесия. В исходном состоянии перепонка отделяет два раствора равного и неизменного объема. Раствор I содержит a молей на литр полностью ионизированного NaR , а раствор II — a молей на литр полностью ионизированного NaCl . Перепонка является проницаемой для Na^+ и Cl' , но не проницаема для R' . Непроницаемость перепонки для R' первоначально препятствует всякой диффузии из раствора I в раствор II. Всякая диффузия ионов натрия вызвала бы немедленно проявление мощных электростатических сил, которые препятствовали бы дальнейшей диффузии. Для диффузии ионов натрия и хлора из раствора I в раствор II подобного препятствия не имеется. Допустим теперь, что равновесие наконец установилось, и обозначим через b концентрацию, до которой понизилась концентрация хлористого натрия раствора II вследствие его диффузии в раствор I. Если бы в растворе I не заключалось NaR , то хлористый натрий диффундировал бы в него до тех пор, пока концентрация по обе стороны перепонки не стала бы одинаковой, т. е. $a - b = b = \frac{a}{2}$. Наличие NaR

объясняет, почему равномерное распределение хлористого натрия по всей системе представляется невозможным, и дает явление, известное под названием равновесия Доннана. Общая конечная концентрация иона натрия в растворе I будет $a + a^2 - b$, или $a - b$,

$[\text{Na}^+] = a$	$[\text{Na}^+] = a$
$[\text{R}'] = a$	$[\text{Cl}'] = a$
Раствор I	Раствор II

Исходное состояние

$[\text{Na}^+] = a$	$[\text{Na}^+] = b$
$[\text{R}'] = a$	$[\text{Cl}'] = b$
$[\text{Na}^+] = a - b$	
$[\text{Cl}'] = a - b$	
Раствор I	Раствор II

Состояние равновесия

Рис. 8. Диаграмма простого примера равновесия Доннана.

тогда как концентрация иона хлора будет только $a - b$. С другой стороны, ионы натрия и хлора находятся в растворе II в равной концентрации.

Доннан указал, как вычислить отношение, существующее между концентрацией хлористого натрия в растворах I и II в состояниях их равновесия, пользуясь для этого рядом относительно простых термодинамических рассуждений. Следует отметить, что этот вывод не зависит от относительных объемов двух растворов и от начальных концентраций NaR в одном растворе и NaCl — в другом. Когда равновесие установилось, то свободная энергия остается неизменной, т. е. работа при всяком обратимом бесконечно-малом изменении должна равняться нулю. Изменение, о котором в данном случае идет речь, заключается в переносе молей Na^+ и Cl' из раствора II в раствор I. Работа системы, равная в данном случае нулю, выражается:

$$dn \cdot RT \log_e \frac{[\text{Na}^+]_{II}}{[\text{Na}^+]_{I}} + dn \cdot RT \cdot \log, \frac{[\text{Cl}']_{II}}{[\text{Cl}']_{I}} = 0,$$

откуда $[\text{Na}^+]_{II} \cdot [\text{Cl}']_{II} = [\text{Na}^+]_{I} \cdot [\text{Cl}']_{I}$ (скобки указывают концентрацию молей в литре).

Таким образом равновесие установится только тогда, когда произведение концентраций Na^+ и Cl' будет иметь одинаковое значение по обе стороны перепонки.

В простом случае, представленном диагр. 8, мы получим следующие величины для выражения этого уравнения:

$$(2a - b) \cdot (a - b) = b^2, \text{ или } 2a = 3b.$$

В состоянии равновесия одна треть хлористого натрия будет в растворе I, а две трети останутся в растворе II, так как дальнейшей диффузии в раствор I препятствует присутствие NaR. Конечные концентрации ионов будут следующие: в растворе I весь $[\text{Na}^+] = \frac{4a}{3}$, $[\text{Cl}'] = a$ и $[\text{Cl}'] = \frac{a}{3}$, в растворе II, $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}'] = \frac{2a}{3}$.

Полученное термодинамически уравнение применимо ко всем состояниям равновесия этого типа и настолько важно в развитии кожной химии, что никакого сомнения в его правильности быть не может. Вывод уравнения не связан обязательно с применением термодинамики, а может быть получен и другим путем. При переходе из одной фазы в другую противоположно заряженные ионы должны передвигаться попарно, так как иначе они вызвали бы действие мощных электростатических сил, препятствующих их свободной диффузии. По этой причине ион натрия или хлора, взятый в отдельности, ударяясь о перепонку, не может пройти сквозь нее. Однако поскольку перепонка является легко проницаемой как для Na^+ , так и для Cl' , то когда два противоположно заряженные иона ударяются об нее вместе, ничто не препятствует прохождению их через перепонку в раствор, находящийся на противоположной стороне. Скорость переноса этих ионов из одного раствора в другой зависит поэтому от частоты, с которой они имеют возможность ударяться попарно о перепонку. Частота эта измеряется произведением их концент-

раций. В состоянии равновесия скорость переноса Na^+ и Cl' ионов из раствора II в раствор I точно соответствует скорости переноса этих ионов из раствора I в раствор II. Отсюда следует, что произведение концентраций этих ионов одинаково в обоих растворах.

Интересно установить, какое влияние оказывает усложнение системы введением другой соли, как например KBr .

Если вести рассуждения так же, то станет ясно, что состояние равновесия между системами наступит лишь тогда, когда произведение $[\text{K}^+] \cdot [\text{Br}']$ будет иметь одинаковое значение в обоих растворах; то же положение остается верным и для произведений $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}']$ и $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}]$. Вообще при любом числе моно-валентных ионогенов, входящих в систему, произведение концентраций любой пары диффундирующих и противоположно заряженных ионов будет иметь одинаковое значение в обоих растворах.

Введение поливалентных ионов в систему лишь в незначительной мере усложняет уравнение. Поливалентный ион, ударяясь о перепонку, может проникнуть через нее только в том случае, если одновременно об нее ударяется и проходит насквозь равное число противоположно заряженных ионов. Скорость переноса любого ионогена из одного раствора в другой, очевидно, определяется произведением всех ионов, необходимых для образования недиссоциированного ионогена. При равновесии систем это произведение будет иметь в обоих растворах одинаковое выражение. Если например система содержит ионы Na^+ и SO_4^{--} , то произведение $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{SO}_4^{--}]$ или $[\text{Na}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{--}]$ при равновесии системы должно иметь одно и то же значение по обе стороны перепонки.

Итак, непроницаемость перепонки для аниона R' производит неравномерное распределение ионов между двумя растворами. Например пусть в системе раствора II, включающей только ионоген NaCl , мы имеем:

$$x = [\text{Na}^+]_{\text{II}} = [\text{Cl}']_{\text{II}} \text{ и}$$

в растворе I:

$$y = [\text{Cl}']_I, \text{ а } z = [\text{R}'].$$

Тогда

$$[\text{Na}^+]_I = y + z.$$

Уравнение пишется в следующем виде:

$$x^2 = y(y + z).$$

Но здесь мы имеем произведение равных, приравненное произведению неравных. Отсюда математически ясно, что сумма неравных больше суммы равных, или что

$$2y + z > 2x.$$

Означенные положения приводят, таким образом, к выводу, что в состоянии равновесия систем концентрация диффундирующих ионов в растворе I выше, чем в растворе II. Правильность этого положения доказана многочисленными опытами. Обозначим через ϵ избыток диффундирующих ионов в растворе I по сравнению с раствором II. Тогда

$$2x + z = 2x + \epsilon.$$

Различное распределение ионов в растворах при равновесии систем создает не только разность осмотического давления, но и разность электрических потенциалов по обе стороны перепонки. Для этой разности потенциалов Доннан составил уравнение, применяя следующие термодинамические рассуждения.

Возьмем только что описанную систему и обозначим потенциал положительного электричества через π_1 в растворе I и через π_{II} — в растворе II. Представим себе, что чрезвычайно малое количество положительного электричества Fdn перенесено изотермически из раствора II в раствор I. При этом переносе pdn молей $[Na]$ передвинутся из раствора II в раствор I и qdn молей $[Cl]'$ передвинутся в обратном направлении, где p и q — соответствующие числа переноса и связаны равенством $p + q = 1$.

Составим уравнение работы в двух выражениях: электрическом и осмотическом. Перенос Fdn количества положительного электричества между потенциалами π_{II} и π_1 дает для электрической работы выражение $Fdn(\pi_1 - \pi_{II})$. Осмотическая работа будет равна сумме осмотических работ отдельных ионов и выразится для иона натрия, переходящего от концентрации $[Na]_{II}$ к концентрации $[Na]_I$ в pdn .

$\cdot RT \cdot \log n \frac{[Na]_I}{[Na]_{II}}$, а для иона хлора, переходящего от концентрации

$[Cl]_I$ к концентрации $[Cl]_{II}$ $b : qdn \cdot RT \cdot \ln \frac{[Cl]_{II}}{[Cl]_I}$, или вся осмотическая работа будет равна $pdn \cdot RT \cdot \ln \frac{[Na]_I}{[Na]_{II}} + qdn \cdot RT \cdot \ln \frac{[Cl]_{II}}{[Cl]_I}$.

Так как согласно уравнению равновесия $\frac{[Na]_I}{[Na]_{II}} = \frac{[Cl]_{II}}{[Cl]_I}$ и $\frac{[Cl]_{II}}{[Cl]_I} =$ со-

гласно принятого обозначения $\frac{x}{y}$, то все уравнение осмотической ра-

боты примет вид $dnRT \left(p \ln \frac{x}{y} + q \ln \frac{x}{y} \right)$ или, так как $p + q = 1$, то

$$dnRT \ln \frac{x}{y}.$$

Система находится в равновесии, отсюда электрическая работа должна быть равна осмотической, или

$$Fdn(\pi_1 - \pi_{II}) = dnRT \ln \frac{x}{y},$$

или

$$\pi_1 - \pi_{II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{y}.$$

* В оригинале уравнение имеет вид $\pi_1 - \pi_{II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{y}{x}$, что при $y < x$ приводит к $\pi_1 < 0$, т. е. к отрицательному заряду раствора, содержащего недиффундирующий ион. В первом издании Вильсона эта формула дана в виде:

$$\pi_1 - \pi_{II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{y}.$$

Это уравнение является по своей важности основным в объяснении механизма многих процессов, происходящих при выделке кожи.

Оно остается в силе и тогда, если в систему будут введены другие ионы любой валентности. Рассмотрим случай, где добавляется ионоген, производящий ион валентности a . Применяя вышеприведенное рассуждение к разности потенциалов, происшедшей вследствие неравного распределения ионов, вновь введенного ионогена между растворами I и II, приходим к уравнению:

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \log_e \frac{[M^{a+}]_I}{[M^{a+}]_{II}},$$

где $n = a$ валентности M^{a+} . Но из уравнения Доннана получаем, что

$$[M^{a+}]_I \cdot [Cl']^a_I = [M^{a+}]_{II} \cdot [Cl']^a_{II}$$

и

$$[Na^+]^a_I \times [Cl']^a_I = [Na^+]^a_{II} \times [Cl']^a_{II},$$

откуда ясно, что

$$\frac{[M^{a+}]_{II}}{[M^{a+}]_I} = \frac{[Na^+]^a_{II}}{[Na^+]^a_I} = \frac{y^a}{x^a},$$

или

$$\frac{[M^a]_I}{[M^a]_{II}} = \frac{x^a}{y^a}.$$

Поэтому

$$E = \frac{RT}{aF} \cdot \log_e \frac{x^a}{y^a} = \frac{RT}{aF} \cdot \log_e \frac{x}{y}.$$

При равновесии системы неравномерное распределение вновь введенного ионогена между растворами I и II производит в точности ту же разность потенциалов, что и неравномерное распределение хлористого натрия. Хотя введение дополнительного ионогена, нарушая равновесие системы, должно произвести изменение в разности потенциалов, однако после того как равновесие системы снова восстановилось, все ионогены — безразлично к их валентности — производят одинаковую разность потенциалов. Таким образом разность потенциалов можно исчислить, установив распределение между двумя растворами одного вида иона. Подобный же комплекс условий мы имеем всякий раз, когда известное число ионов встречает препятствие при диффузии из одной фазы в другую, что наблюдается в любом процессе кожевенного производства. Когда белковое вещество шкуры приведено в равновесие с различными растворами, применяемыми в кожевенном производстве, то диффузии ионов белка препятствует их собственная сила сцепления. Это положение будет ясно при рассмотрении процессов набухания белков.

Однако в обоих изданиях автор делает ошибки при выводе формулы, почему это место мы даем в своем изложении. Правильной является формула $\frac{RT}{F} \ln \frac{x}{y}$, так как только она может объяснить положительный заряд коллагена в растворах кислоты. (Прим. ред.)

Набухание белковых студней

Если полоска сухой желатины положена в воду, она набухает, поглощая воду, причем увеличивается в объеме от пяти до десяти раз, в зависимости от температуры воды и качества желатины. С повышением концентрации кислоты или щелочи набухание увеличивается до некоторой максимальной точки, после чего начинает уменьшаться. Свойство набухать в водных растворах, повидимому, присуще всем белкам, которые не переходят прямо в раствор. Набухание, производимое кислотами и щелочами, может быть понижено добавлением нейтральной соли или достаточным повышением концентрации кислоты или щелочи.

В своих попытках найти научное объяснение механизма процесса дубления Проктер постоянно затруднялся дать объяснение механизма набухания. Проктера следует считать первым исследователем, признавшим почти полную зависимость кожевенной химии от теории набухания. В 1897 г. он начал исследование⁵⁴ набухания желатинны в растворах кислот и солей, которое завершилось установлением теории набухания Проктера и Вильсона.

Общий метод Проктера, примененный в его опытах, состоял в следующем. Листы тонкой очищенной желатины, полученной из костей, разрезались на куски ровно по 1 г сухой желатины. Каждый кусок клали в стаканчик с притертой пробкой, содержащий 100 см³ соляной кислоты определенной концентрации. По истечении 48 час., т. е. времени, достаточного для достижения фактического равновесия, остающийся раствор сливался и титровался стандартной щелочью. Желатиновые пластинки немедленно взвешивались, и объем поглощенного раствора исчислялся по увеличенному весу пластинок. Набухшая желатина помещалась затем обратно в стаканчик и покрывалась сухим хлористым натрием, которого брали достаточное количество для насыщения воды поглощенной желатиной. Под влиянием насыщения хлористым натрием желатина сокращалась в объеме и отдавала поглощенный ею раствор. После 24 час., когда равновесие снова восстанавливалось, раствор, вытесненный хлористым натрием, сливался и подвергался титрованию для определения свободной кислоты, перед тем поглощенной желатиной. Небольшое количество раствора, обычно около 1 см³, не извлеклось солью. Считали, хотя это не совсем точно, что концентрация свободной кислоты в этом растворе была та же, как и в части раствора извлеченной солью. На увеличение объема раствора в результате насыщения его солью вносилась соответствующая поправка. Предполагалось, что исчезнувшее количество кислоты соединилось с желатиной.

Дальнейший ряд контрольных опытов состоял в том, что желатина, обезвоженная посредством соли, растворялась в теплой воде и титровалась щелочью. Титрование велось с фенолфталеином и метилоранжем; первое давало количество всей кислоты (как свободной, так и связанной с желатином), второе — только свободную кислоту.

В таблице 14 и на рис. 9 и 10 представлены данные, полученные в результате этих опытов: объем раствора, поглощенного желатиной; свободная кислота, оставшаяся во внешнем растворе; свободная кислота в студне и кислота, соединившаяся с желатиной.

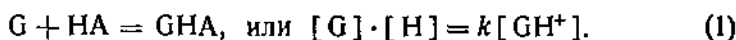
Материал для таблицы и рисунков заимствован из доклада Проктера

«Равновесие разведенной соляной кислоты и желатины»⁸⁸ (стр. 317). При графическом изображении результатов опытов концентрация желатина хлорида принималась как разность между концентрацией всего хлорида и свободной HCl в студне.

Равновесие в системе кислота — белок

Проктер считал твердо установленным, что желатина соединяется с соляной кислотой, образуя сильно ионизирующийся хлорид, и что получающееся в результате равновесие системы является специальным случаем равновесия у перепонки, описанным Доннаном. Вопрос можно упростить, если вместо изучения теории от самых ранних работ Проктера до современного ее положения изложить дедуктивные положения ученых Д. и В. Вильсонов.⁷⁹ Последние выступили с утверждением, что равновесие в целом может быть количественно определено на основании законов физической химии, исходя из того простого предположения, что желатина или любой белок соединяются с соляной кислотой, образуя сильно ионизирующийся хлорид, причем предполагалось, что успешное обоснование этого положения могло бы служить существенным подтверждением правильности теории в целом.

Для того чтобы придать рассуждениям более общий характер, рассмотрим гипотетический белок G, который представляет собой нерастворимый в воде студень, вполне проницаемый для воды и всех растворенных в ней ионов. Далее, этот белок обладает эластичностью и при всех рассматриваемых условиях следует закону Гука и соединяется химически с кислотой по типу образования солей аммиаком:



Соединение GHA полностью ионизировано в GH^+ и A' .

Возьмем теперь 0,001 моля G игрузим в водный раствор кислоты HA. Кислота проникнет в G, который соединится с ней, в силу вышесказанного некоторое число водородных ионов исчезнет из раствора. Благодаря этому раствор внутри студня будет обладать более высокой концентрацией A' , чем H^+ , тогда как во внешнем растворе концентрации обоих ионов $[A']$ и $[H^+]$ должны быть одинаковыми. Таким образом раствор распадается на две фазы: одна находится внутри студня, а вторая его окружает. Ионы одной фазы должны в конечном счете притти в равновесие с ионами другой фазы.

Для внешнего раствора в состоянии равновесия возьмем следующие обозначения:

$$x = [H^+] = [A'].$$

Для фазы студня:

$$y = [H] \text{ и } z = [GH^+].$$

Откуда

$$[A'] = y + z.$$

(Следует помнить, что квадратные скобки указывают концентрацию в молях на литр.)

Из теории Доннана, приведенной выше, вытекает, что произведение $[H^+] \cdot [A']$ будет в состоянии равновесия иметь одно и то же значение как во внешнем растворе, так и в студне, т. е.

$$x^2 = y(y + z). \quad (2)$$

Как было указано выше, из ур-ния (2) следует, что

$$2y + z > 2x,$$

или

$$2y + z = 2x + e, \quad (3)$$

где e означает избыток концентрации диффундирующих ионов в фазе студня по сравнению с концентрацией внешнего раствора. Там, где известны две переменные, все остальные могут быть исчислены. Из ур-ний (2) и (3) мы получаем:

$$x = y + \sqrt{ey} = \sqrt{y^2 + yz} = \frac{(z^2 - e^2)}{4e} \quad (4)$$

$$y = (-z + \sqrt{z^2 + 4x^2})/2 = (2x + e - \sqrt{4ex + e^2})/2 = \frac{(z - e)^2}{4e}, \quad (5)$$

$$z = \frac{(x^2 - y^2)}{y} = \sqrt{4ex + e^2} = e + 2\sqrt{ey}, \quad (6)$$

$$e = \frac{(x - y)^2}{y} = z + 2y - 2\sqrt{y^2 + yz} = -2x + \sqrt{4x^2 + z^2}. \quad (7)$$

Поскольку $[A']$ больше в студне, чем в окружающем растворе, то отрицательные ионы, связанные с белком, будут стремиться диффундировать вовне, в окружающий раствор, но этого они не в состоянии сделать, не увлекая за собой катионов белка. Последнему же будут препятствовать сцепления эластичного студня. Количественное выражение этих сил согласно закона Гука будет CV , где C является константой, соответствующей модулю упругости белка, а V — увеличение объема 0,001 моля белка, выраженное в кубических сантиметрах. Так как система находится в равновесии, то $CV = e$.

Так как мы взяли 0,001 моля G , то

$$[G] + [H^+] = \frac{1}{(V + a)}, \quad (9)$$

или

$$[G] = \frac{1}{V + a} - z, \quad (10)$$

где a является начальным объемом 0,001 моля белка.

Из уравнений (1) и (9) имеем:

$$z = \frac{y}{(V + a)} (k + y) \quad (10)$$

и из уравнений (6) и (8):

$$z = CV + 2\sqrt{CVy}. \quad (11)$$

Теперь из выражений (10) и (11) можно вывести:

$$(V + a)(k + y)(CV + 2\sqrt{CVy}) - y = 0, \quad (12)$$

где переменными являются только V и y .

Если молекулы или атомы белка не проницаемы для всех рассматриваемых ионов, то количество a следует принимать не за весь начальный объем студня, а лишь как свободное пространство в первоначальном объеме сухого студня, через которые могут проходить ионы. Для гипотетического белка, который мы взяли в качестве примера для уравнений, возьмем предельный случай, где величина a сводится к нулю. Если мы возьмем желатину, то это предположение даст меньшую ошибку, чем вероятная ошибка опыта, потому что значение F относительно большое.

Уравнение (12) тогда преобразуется следующим образом:

$$V(K + y)(CV + 2\sqrt{CVy}) - y = 0. \quad (13)$$

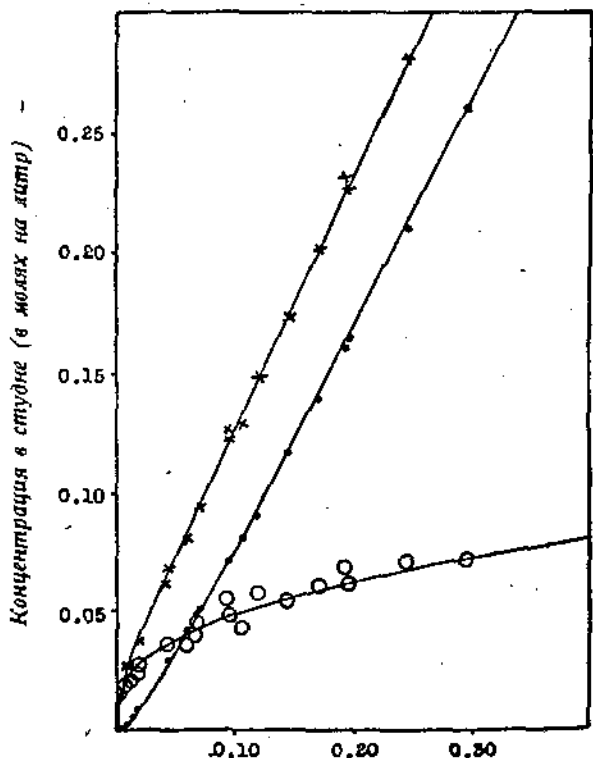


Рис. 9. Распределение HCl с системе желатина — HCl — вода; данные, полученные Проктером из наблюдений, и вычисленные значения.

Согласно наблюдениям Проктера: x — общее содержание хлорида o — свободный HCl, $o = 0$ — хлорид желатины. Непрерывные линии представляют вычисленные значения $[H^+]$ во внешнем растворе.

Зная константы K и C , мы можем графически изобразить равновесие системы как функцию любой из переменных. Проктер и Вильсон⁵⁰ получили для желатины $K = 0,00015$, прибавляя последовательно соляную кислоту в слабый раствор желатины и отмечая соответствующее увеличение концентрации водородных ионов. Разность между значением pH , которое получилось бы при добавлении кислоты к чистой воде, и тем значением, которое было фактически учтено при добавлении кислоты к тому же объему желатинового раствора, принималась за количество кислоты, химически соединившейся с желатиной, т. е. приравнивалась к величине $[GH^{+1}]$ в уравнении (1). Подставляя в этом уравнении оба указанные значения $[GH^{+1}]$ и $[H^+]$ и решив полученные уравнения, можно найти величину K .

С получается путем подстановки в уравнение (8) найденных в результате опытов величин V и c . Было найдено, что величина S изменяется в зависимости от температуры и качества желатины. Для образца желатины, взятой Проктером в его опытах при температуре 18° , S равно 0,0003.

Для того чтобы сравнить вычисленные значения V с определениями объема 1 г желатины, полученными в результате опытов, необходимо знать ее эквивалентный вес. Проктер первоначально рассматривал желатин как двувалентное основание с молекулярным весом в 839. По-

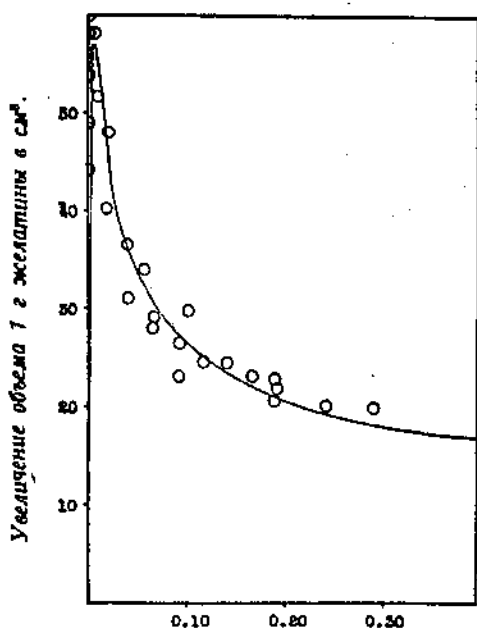


Рис. 10. Степень набухания желатины, как функция концентрации соляной кислоты; данные, полученные Проктером из наблюдений, и вычисления.

Непрерывная линия представляет вычисленные давления. Кружки соответствуют данным, полученным Проктером из наблюдений. $[H^+]$ во внешнем растворе.

В. Вильсон вычислили все переменные для равновесия системы желатины и соляной кислоты по всем опытам Проктера.

Важнейшие переменные приведены в табл. 14 и на рис. 9 и 10 параллельно с фактическими данными Проктера.

Совпадение вычисленных и полученных при опытах величин является полным в пределах возможных ошибок самого опыта. Поэтому Проктер и Вильсон считают свою теорию доказанной. Если бы потребовалось дальнейшее подтверждение, то его можно найти в обширных исследованиях Леба, часть которых будет приведена ниже. *Заслуживает внимания, что никакая другая теория набухания не вышла пока из стадии общих предположений.*

Вслед за опубликованием работы Проктера и Вильсона Хитчкок

и Вильсона показали, что желатину в кислых растворах умеренной концентрации следует скорее рассматривать как одновалентное основание с эквивалентным весом 768. Желатина соединяется химически с одним молекул соляной кислоты, и полученное соединение подобно соединению HCl с одновалентным слабым основанием.

Для молекулярного веса желатины пока еще не получено достаточно убедительных цифр, но если бы их и удалось получить, то сомнительно было бы, имели ли бы они какое-нибудь реальное значение. Мы рассматриваем пластинку желатины как непрерывную сеть цепей аминокислот, в которой нет индивидуальных молекул, если не рассматривать пластинки желатины в целом как одну огромную молекулу.

Из уравнения (13) и данных выше значений констант D и

В состоянии равновесия

Начальное HCl	HCl в растворе	Вычисленное значение V	Количество раствора, поглощ 1 г желатина (в см ³)		HCl в студне		Общее содержание хлоридов в студне	
			вычисленное	наблюдаемое	вычисленное	наблюдаемое	вычисленное	наблюдаемое
0,006	0,0011	33,3	43,4	44,1	0,0001	0,0005	0,012	0,014
0,008	0,0018	37,5	48,8	48,7	0,0002	0,0004	0,014	0,015
0,010	0,0025	41,7	54,3	59,9	0,0004	0,0004	0,016	0,015
0,010	0,0028	42,7	55,6	58,4	0,0004	0,0004	0,017	0,015
0,010	0,0032	43,2	56,2	53,7	0,0005	0,0005	0,019	0,017
0,015	0,0073	40,8	53,1	57,9	0,002	0,002	0,024	0,020
0,015	0,0077	40,2	52,3	52,2	0,002	0,002	0,025	0,022
0,015	0,0120	37,5	48,8	51,9	0,005	0,006	0,031	0,027
0,020	0,0121	37,3	48,6	51,7	0,005	0,008	0,031	0,027
0,025	0,0170	34,5	44,9	40,4	0,008	0,009	0,036	0,037
0,025	0,0172	34,3	44,7	48,1	0,008	0,009	0,036	0,031
0,050	0,0406	26,7	34,8	36,4	0,026	0,030	0,063	0,061
—	0,0420	26,4	34,4	31,1	0,027	0,030	0,065	0,068
—	0,0576	24,0	31,2	34,0	0,041	0,043	0,082	0,079
0,075	0,0666	23,0	29,9	27,9	0,049	0,050	0,092	0,095
0,075	0,0680	22,8	29,7	29,1	0,050	0,053	0,094	0,092
0,100	0,0930	20,7	27,0	23,1	0,072	0,072	0,121	0,126
0,100	0,0944	20,5	26,7	26,4	0,073	0,085	0,122	0,121
—	0,1052	19,8	25,8	29,8	0,083	0,095	0,134	0,128
0,125	0,1180	18,9	24,6	24,4	0,095	0,118	0,148	0,148
0,150	0,1434	17,9	23,3	24,0	0,118	0,118	0,174	0,173
0,150	0,1435	17,9	23,3	24,2	0,118	0,118	0,174	0,172
0,175	0,1685	17,1	22,3	23,5	0,141	0,138	0,200	0,200
0,200	0,1925	16,3	21,2	20,6	0,164	0,161	0,225	0,225
0,200	0,1940	16,2	21,1	22,7	0,166	0,165	0,227	0,225
0,200	0,1945	16,2	21,1	22,1	0,167	0,164	0,228	0,226
0,250	0,2450	15,1	19,7	20,2	0,213	0,210	0,279	0,281
0,300	0,2950	14,0	18,2	20,0	0,261	0,260	0,332	0,332

(Hitchock)¹⁹ произвел целый ряд весьма интересных электрометрических титрований желатиновых растворов нормальными растворами соляной кислоты. Так же как в методе Проктера и Вильсона, Хитчкок для определения постоянной величины K после каждого добавления кислоты отмечал изменения значений рН. Значение K для очищенной желатины Хитчкок определил в 0,00024, т. е. в величину того же порядка, что и 0,00015, найденную Проктером и Вильсоном.

Хитчкок сделал попытку использовать результаты своих опытов для вычисления эквивалентного веса желатины. Предполагая, что исчезающая из раствора кислота химически соединяется с желатиной, он исчислил эквивалентный вес последней в 1120, что превосходит величину 768, найденную Проктером и Вильсоном. В своих вычислениях Хитчкок исходил из предположения, что у воды в набухшей желатине та же концентрация свободной кислоты, как и во внешнем растворе. Однако это предположение представляется неверным, поскольку фактически раствор, поглощенный частицами студня, по содержанию свободной кислоты слабее, чем внешний раствор. Количество кислоты, соединившейся с желатиной, таким образом значительно больше исчисленного Хитчкоком, а поэтому значение эквивалентного веса должно быть взято соответственно ниже, чем 1120. Метод Проктера и Вильсона, в известном смысле, был более примитивным, но он исключал вышеописанную ошибку. Они титровали как внешний раствор, так и раствор, извлеченный солью из набухшего студня. Затем вычитали полученные таким образом количества свободной кислоты из общего ее количества и получали количество кислоты, соединившейся химически с желатиной. При увеличенных количествах вводимой в систему кислоты увеличивалось и количество кислоты, соединяющейся химически с желатиной, приближаясь к предельной величине: в 1 моль кислоты на 768 г желатины. Автор настоящего труда убежден, что 768 ближе к истинному эквиваленту желатины, чем более высокое значение, найденное Хитчкоком.

Метод определения величины K , примененный Проктером, Вильсоном и Хитчкоком, так же вызывает известные сомнения, как и метод Хитчкока для определения эквивалентного веса.

Хитчкок²¹ продолжил свою работу в виде ряда опытов с диаминизированной желатиной. Он изготовлял при обыкновенной температуре желатину, не содержащую свободной аминогруппы, и нашел, что этот продукт содержит водорода меньше, чем натуральная желатина, на количество, равное 0,00040 г эквивалентов азота на 1 г белка. Затем Хитчкок приступил к определению способности диаминизированной желатины соединяться с кислотой тем же методом, который он применял в опытах над натуральной желатиной. При этом он нашел, что максимальная связывающая способность обыкновенной желатины для HCl — 0,00089 г эквивалентов на 1 г желатины и всего 0,00044 г эквивалентов у деаминизированного продукта. Разность между этими двумя величинами (0,00045) почти совпадает с потерей азота в результате процесса удаления аминов. Поскольку погрешность, возможная вообще при определении количества связанной кислоты, имеется в каждом из двух определений, — она частично компенсируется, что придает получаемой разности соответственно большую точность. По-видимому, способность белка к химическому соединению с кислотой

понижается на один водородный ион при утрате каждого атома азота в процессе деаминизации. Это подтверждает ту теорию, что белок соединяется с кислотой химически. Сохранение деаминизированной желатиной некоторой способности к соединению с соляной кислотой следует предположительно приписать наличию групп NH , которые не способны к диазотированию.

Лэбел (Loebel)⁴⁰ расширил эту работу, показав, что гидроксильные группы, которые замещают аминогруппы при деаминизации, обладают кислотными свойствами. Таким образом деаминизированная желатина обладает большей способностью к соединению с щелочами, чем нормальная.

Гортнер (Gortner)¹⁵ провел серию опытов по изучению связывающей способности большинства белков с кислотами и щелочами, пользуясь методом, аналогичным методу Хитчкока. В относительно разбавленных растворах кислоты или щелочи, т. е. при значении pH между 2,5 и 10,5, образовывалось химическое соединение кислоты или щелочи с белком, которое зависело от природы белка. При более высоких концентрациях кислоты или щелочи все белки поглощали из раствора равные количества кислоты или щелочи. Связь между логарифмом первоначальной концентрации кислоты или щелочи или конечным значением pH раствора и логарифмом количества поглощенной кислоты выражалась прямой линией. Однако при сильно концентрированных растворах кислоты или щелочи представляется трудным получить достоверные показания, так как процесс осложняется происходящим гидролизом белка.

Простое соединение белка с кислотой или щелочью является безусловно не единственной реакцией, происходящей в более концентрированных растворах. Простые количественные отношения, приведенные выше, представляют главные факторы лишь для сильно разбавленных растворов кислот. Действие на белки концентрированных растворов солей, а также кислот и щелочей еще не вполне выяснено, хотя для кожевенной химии этот вопрос представляет первостепенную важность. В гл. VII будет показано, что некоторые нейтральные соли в концентрированных растворах дают реакцию с коллагеном скорее в силу природы ионов, чем в соответствии с валентностью.

Другие белки, которые не растворяются в холодной воде, обладают, повидному, таким же почти действием в отношении набухания, как

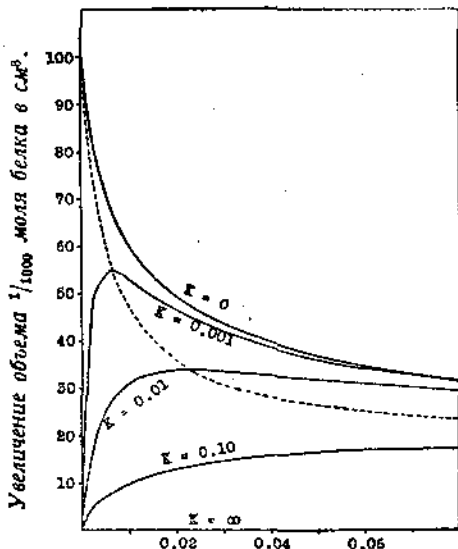


Рис. 11. Ряд кривых набухания для белков, имеющих одинаковый модуль упругости, но различные значения постоянной гидролиза.

Пунктирная линия представляет все точки максимального набухания для $C = 0,0001 \cdot [\text{H}^+]$ во внешнем растворе.

и желатина, хотя отличаются от последней как по константам K и C , так и по своему эквивалентному весу. С теоретической точки зрения было бы интересно выяснить разницу в набухании при изменении характерных констант. Так как $V = \frac{e}{C}$, то увеличение величины C влечет за собой понижение степени набухания. Влияние изменения величины K как константы гидролиза белка, показано на рис. 11 при неизменной величине C . При $K = 0$ точка максимального набухания получается при $x = 0$ и имеет величину $\frac{1}{\sqrt{C}}$. По мере увеличения величины K точка максимального набухания уменьшается в своем значении и совпадает с увеличенными значениями x . При $K = \infty$ точка максимума равна нулю и совпадает с $x = \infty$

Действие многоосновных кислот

Теоретически все одноосновные кислоты при неизменной концентрации водородных ионов и прочих постоянных условиях должны давать одинаковую степень набухания желатины, если образующиеся соли желатины почти полностью ионизированы и если кислота не действует на желатину гидролизующим образом. Первоначально думали, что различные одноосновные кислоты вызывают различное набухание желатины, следуя при этом в порядке известном под названием — ряды ионов Гофмейстера. Однако Лэб и Кунитц (Kunitz)³⁹ доказали, что так как предшествующие исследователи не измеряли концентрации водородных ионов, они впадали в ошибку, приписывая некоторым кислотам действия, которые вызывались просто разницей концентраций ионов. Эти исследователи нашли, что различные одноосновные кислоты при неизменной величине x производят фактически одинаковое набухание. То же явление наблюдалось у таких кислот, которые, как например фосфорная и щавелевая, в известных концентрациях действуют как одноосновные кислоты. *Описанное явление однако не означает, как заявляют многие исследователи, что закон Гофмейстера совсем не применим в области белков, а лишь оказывает, что закон Гофмейстера не приложим в тех явлениях, которые полностью объясняются теорией равновесия Доннана.* Лэба неправильно цитировали и часто жестоко критиковали за утверждения, которых он в сущности не делал.

Вычисление степени набухания белков в растворах многоосновных кислот представляется более трудным, чем в одноосновных кислотах. Предположим, что желатина G соединяется с водородным ионом, но не с анионом многоосновной кислоты H , а A . Обозначим через x концентрацию многовалентного аниона во внешнем растворе при равновесии системы, через z — концентрацию аниона соли желатины и через $y + z$ — общую концентрацию аниона в студне. Из теории Доннана вытекает, что

$$x^{a+1} = y^a(y + z).$$

Рассматривая это уравнение, мы видим, что

$$(a + 1)x < (a + 1)y + z,$$

или

$$(a + 1)x + e = (a + 1)y + z.$$

Общая концентрация диффундирующих ионов в студне представляется более высокой, чем во внешнем растворе, на величину ϵ ; набухание же будет прямо пропорционально ϵ . Можно легко усмотреть, что когда x увеличивается от нуля до бесконечности, то ϵ и степень набухания увеличиваются до некоторого максимума и затем, уменьшаются, приближаясь к нулю, потому что z имеет определенный предел, поскольку концентрация аниона соли желатины не может превысить общей концентрации желатины. При $x = 0$, $y = 0$ и $\epsilon = 0$. Если x увеличивается до бесконечности, наше уравнение приближается к предельным отношениям:

$$x^{a+1} = y^{a+1}$$

и

$$(a+1)x + \epsilon = (a+1)y,$$

из которых явствует, что $x = y$ и $\epsilon = 0$.

Степень набухания под действием многоосновных кислот, которые соединяются с белком, будет, как показал Лэб, значительно меньше, чем при применении одноосновных кислот, потому что меньшее число анионов будет соединяться с эквивалентным весовым количеством белка. Так например при эквивалентных весовых количествах сульфата желатины и хлорида желатины сульфат-ионов будет вдвое меньше, чем хлорид-ионов. При очень малых значениях x можно ожидать, что серная кислота при одинаковой концентрации водородных ионов даст вдвое меньшее набухание, чем соляная кислота. На опыте это положение действительно подтверждается.

Понижение набухания под действием солей

Действие нейтральных солей на понижение набухания белков в кислотных растворах можно учесть количественно. В вышеописанной системе, где белок G был помещен в раствор HA, представим себе случай прибавления моно-моновалентной соли MN, один из ионов которой не соединяется с G. Обозначим через u концентрацию M^+ во внешнем растворе при равновесии системы и через v — концентрацию в студне. Из общего уравнения произведений получается, что произведение

$$([H^+] + [M^+]) \cdot ([A^-] + [N^-])$$

будет иметь в обеих фазах одинаковое значение. Из уравнения:

$$(x+u)^2 = (y+v)(y+v+z);$$

откуда

$$\epsilon = 2(y+v) + z - 2(x+u).$$

Решая два предыдущих уравнения, получаем:

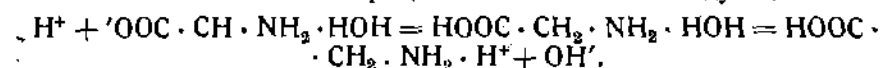
$$\epsilon = -2(x+u) + \sqrt{4(x+u)^2 + z}.$$

Если значение $x+u$ увеличивается, в то время как z остается постоянным, значение ϵ , а следовательно и степень набухания будут уменьшаться. Прибавление в систему MN увеличивает u , а потому должно последовать понижение степени набухания, поскольку z увеличивается лишь вследствие уменьшения объема студня.

Весьма важно отметить, что понижающее влияние нейтральных солей на набухание не зависит от понижения ионизации соли белка. Действие соли направлено на понижение значения ϵ , которое является фактором, производящим набухание. В некоторых случаях может быть до известной степени понижена ионизация, что будет со своей стороны способствовать понижению набухания. Но если взять случай хлорида желатины, то значительное понижение набухания будет наблюдаться много раньше, чем удастся уловить при помощи каломельного электрода понижение ионизации хлорида желатины.

Равновесие в системе щелочь — белок

Белки представляют собой амфотерные вещества и реагируют как со слабыми кислотами, так и со слабыми щелочами. В этом отношении они сохраняют свойства аминокислот, из которых и образованы. Водный раствор аминокислотной кислоты способен диссоциировать, давая и положительный и отрицательный ионы по следующей схеме:



Константа ионизации протеина, как кислоты, может быть выражена следующим образом:

$$[H^+] \cdot [G'] = Ka[GH],$$

но $[H^+] \cdot [OH'] = Kw$, или $[H^+] = Kw/[OH']$.

Откуда $[GH] \cdot [OH'] = k[g']$, где $k = \frac{Kw}{Ka}$.

В основном это то же самое уравнение, что и уравнение (1), за исключением того, что $[H^+]$ заменено $[OH]$. Из этого следует, что протеины в растворах с повышающейся концентрацией щелочи дают почти те же явления, как и в кислых растворах, пока они не подвергаются другим химическим изменениям кроме образования соли. Фактически желатина набухает до максимума в щелочном растворе при концентрации приблизительно 0,0004 моля гидроксильного иона в литре, после чего с понижением концентрации $[OH']$ степень набухания понижается. В кислых растворах максимум набухания соответствует концентрации водородного иона 0,004 моля на литр.

Влияние валентности сходно как в кислых, так и в щелочных растворах. Лэб нашел, что двуосновные гидраты окиси кальция и бария дают максимум половину того набухания желатины, которое наблюдается при одноосновных гидратах. Для данного значения pH степень набухания определяется скорее валентностью ионов, заряженных противоположно ионам белка, чем природой самих ионов.

В щелочном растворе ион белка заряжен отрицательно, а в кислом — положительно. В растворе, первоначально щелочном при постепенном повышении концентрации водородных ионов должна существовать какая-то точка, при достижении которой белок становится электрически нейтральным, т. е. будет иметь одинаковое количество положительных и отрицательных зарядов. Гарди (Hardy)¹⁸ назвал эту точку изоэлектрической точкой белка, подразумевая под этим концентрацию водородных ионов, при которой наступает вышеописанное поло-

жение. Микаэлис и Гринев (Grineff)⁴⁷ нашли, что эта точка находится при $pH = 4,7$; впоследствии эта величина была неоднократно подтверждена Лэбом и другими исследователями.

Согласно химической теории соединения кислот с желатиной, удаление свободной аминогруппы из молекулы желатины должно передвинуть изоэлектрическую точку к меньшим значениям pH . Это как раз соответствует тому, что нашел Хитчкок⁴¹; деаминизация желатины приводила к падению изоэлектрической точки от $pH = 4,7$ до $pH = 4,0$.

Томас и Келли¹⁷ определили изоэлектрическую точку коллагена, взятого в виде кожного порошка, посредством растворов кислотных и основных красителей. Для этого небольшие дозы порошка сначала смачивались растворами различной концентрации водородных ионов, а затем растворами основного фуксина или желтой краски Марциус и наконец промывались растворами, имевшими те же значения pH , как и при первоначальном смачивании порошка. Фуксин давал интенсивную окраску только при pH выше 5, а желтая Марциус — при pH ниже 5, указывая тем самым, что изоэлектрическая точка коллагена находится при $pH = 5$.

Портер⁵² наблюдал, что точка минимального набухания кожного порошка получается при $pH = 4,8$, и таким образом этот уровень можно считать его изоэлектрической точкой. Кроме того Портер определил, что точки максимального набухания кожного порошка в кислых растворах находятся при $pH = 2,4$ и в щелочных растворах — около 12,3.

Томас и Келли составили таблицу изоэлектрических точек для различных белков на основе литературных данных. В табл. 15 точки даны в значениях pH .

Таблица 15

Изоэлектрические точки некоторых белков, выраженные через значение pH

Наименование белка	Значение pH	Ссылки на литературу (см. прим. в конце главы)
Коллаген	5,0	52,67
Деаминизированный коллаген	5,1, 7,6	71
Желатина	4,0, 8,3	62
Деаминизированная желатина	4,7	28,47
Шерсть	4,7, 7,7	18,72
Фиброин из шелка	4,0	21
Альбумин из сыворотки	4,0, 7,3	40
Глобулин из сыворотки	3,5	44
Яичный альбумин (куриные яйца)	4,2	44
Альбумин из денатурированной сыворотки	4,7	46
Оксигемоглобин	5,4	58
Восстановленный гемоглобин	4,8	63
Глобулиновое вещество кровяных шариков	5,4	46
Красные кровяные шарики	6,7	50
Белки дрожжей (глобулин)	6,8	45
Глядин	5,0	46,50
Эдестин	4,6	7
Туберин (картофельный)	4,6	12
Белок моркови	9,2	58
Белок помидора	5,6	48
Нуклеиновая кислота	4,0	6
	4,0	6
	5,0	6
	2,0	46

Две формы коллагена и желатины

В опытах количественного определения степени набухания желатины в щелочных растворах обычно встречаются затруднения, так как желатина в щелочах стремится переходить в раствор в большей степени, чем в кислых растворах. Из опытных данных последнего времени видно, что желатина и некоторые другие белки принимают в щелочных растворах другие формы. Ллойд²⁶ наблюдала в желатине, растворенной в щелочном растворе, поразительные изменения. Она сравнивала желатины, растворенные в щелочных и кислотных растворах следующим методом.

2 г желатины были помещены в сосуд, содержащий 200 см³ раствора соляной кислоты концентрации 0,1 моля на литр. После шестидневного пребывания в этом растворе при температуре 25° желатина полностью растворилась, и в раствор было введено 20 см³ едкого натра концентрации 1 моль на литр. Полученная смесь при испытании на лакмус показывала нейтральную реакцию. Затем было добавлено 220 см³ насыщенного раствора сернокислого аммония, отчего образовался белый хлопьевидный осадок. Последний был отфильтрован, а полученный фильтрат был подвергнут анализу. Следов белка не оказалось. Осадок был не растворим в холодной воде и был несколько раз промыт. Затем он был растворен в 2 см³ горячей воды и на охлаждении превратился в студень. Контрольный опыт, в котором 2 г желатины были растворены в 220 см³ воды с 1,12 г хлористого натрия, показал, что желатина претерпела такие же изменения.

Для сравнения с предшествовавшим опытом 0,2 г желатины было помещено в колбу, содержащую 200 см³ раствора едкого натра концентрацией в 0,1 моля на литр. Желатина полностью растворилась после двухдневного пребывания в растворе при 20°. Затем к раствору было добавлено 20 см³ молярной соляной кислоты. Анализ на лакмус показал нейтральную реакцию. После добавления 220 см³ насыщенного раствора сернокислого аммония образовался белый хлопьевидный осадок, который был отфильтрован. В фильтрате, как и в предшествовавшем опыте, белка не оказалось, но в отличие от первого опыта полученный осадок быстро и полностью растворился в небольшом объеме холодной воды и не образовал студня даже тогда, когда объем был доведен до 2 см³.

Ллойд высказала предположение, что в щелочном растворе желатина переходит из кетонной формы в энольную. Желатина, выделенная из кислого раствора и обладающая способностью образовывать студень, должна быть рассматриваема, таким образом, как кетонная форма желатины, тогда как продукт, выделенный из щелочного раствора и утративший способность образовывать студень, следует считать энольной формой желатины. Ллойд рассматривала изменения желатины в щелочном растворе как необратимые, но ее опыты этого не доказывают. Керн в лабораториях автора настоящего труда провел следующий опыт: он брал желатину, растворенную в горячем растворе едкого натра, и постепенно прибавлял к ней соляную кислоту, до тех пор пока значение pH не достигало по показанию водородного электрода 4,7. По остывании раствора образовался крепкий студень, что указывает на обратимость полученной формы. Опыты же Ллойд доказывают не-

обратимость при количествах соляной кислоты, эквивалентных первоначально прибавленному едкому натру.

Изучая степень нажора опойка как функцию значения рН, Вильсон и Галлен⁷¹ нашли две точки минимума — при 5,1 и 6,7. (Эта работа будет описана в гл. X.) Вильсон и Керн⁷² расширили эту работу в ряде опытов по набуханию желатины в растворах буферных солей и также нашли две точки минимума: при рН = 4,7 и рН = 7,7.

Работа их производилась следующим образом. Был приготовлен ряд буферных растворов, из которых каждый имел конечную концентрацию в 0,1 моля фосфорной кислоты. К ним был добавлен едкий натр в количестве, потребном для получения желаемого значения рН; последнее определялось помощью водородного электрода при температуре 20°. Значение рН в этих растворах колебалось от 3 до 12. 200 см³ каждого раствора помещалось в банку с притертой пробкой и ставилось в термостат рефрижератор при 7°. После того как каждый раствор достигал указанной выше температуры, в него погружалась определенного веса полоска высокосортной желатины. Все полоски, по возможности одинаковые, держались в растворе при 7° в течение четырех дней, после чего каждую полоску вынимали из банки, быстро осушали пропускной бумагой и взвешивали. Результаты тщательно проверялись. В таблице 16 указано увеличение в весе 1 г сухой желатины, начальные и конечные значения рН в буферных растворах.

Таблица 16

Набухание желатины в фосфатном буферном растворе в течение четырех дней при 7° (значение рН буферного раствора при 20°)

Начальное	Конечное	Увеличение веса 1 г сухой желатины (в г)	Начальное	Конечное	Увеличение веса 1 г сухой желатины (в г)
2,90	2,92	13,20	6,96	6,94	8,31
3,50	3,50	9,49	7,08	7,10	8,25
3,96	4,01	7,72	7,41	7,37	8,03
4,14	4,17	6,91	7,68	7,62	7,62
4,47	4,59	6,68	7,97	7,89	8,39
4,78	4,86	6,20	8,42	8,36	8,59
5,08	5,12	7,02	8,56	8,48	8,60
5,29	5,38	7,13	9,03	8,96	8,78
5,57	5,61	7,22	9,57	9,51	8,91
5,78	5,80	7,56	10,00	9,96	8,98
6,04	6,08	7,80	10,47	10,41	9,24
6,29	6,29	7,83	11,06	10,98	9,55
6,48	6,49	8,02	11,52	11,48	9,95
6,69	6,70	8,29	12,00	11,95	10,73

Рис. 12 дает представление о степени набухания как функции значения рН.

Вильсон и Керн высказали предположение, что две точки минимума представляют собой изозлектрические точки двух форм желатины, описанных Ллойд. Этот взгляд подкрепляется и другими данными, которые можно найти в литературе.

В виду несомненной важности этого вывода и скудости подтверждающих его данных, представилось необходимым проверить чистоту использованной желатины и буферного раствора. Д-р Шеппард (Sher-

pard) доставил образец свободной от золы изоэлектрической желатины, приготовленной по методу Шеппарда, Свита (Sweet) и Бенедикта (Benedict)⁶¹. Вильсон и Керн повторили на этом образце свой опыт, применяя при этом даже менее концентрированный буферный раствор, и предшествующие выводы подтвердились в точности.

Кроме того указывалось, что фосфат в буферном растворе приносит с собой переменный фактор, который мог отразиться на выводах. Попытки повторить эти опыты без применения буферных солей дали неудовлетворительные результаты, так как было трудно привести систему в состояние равновесия при значениях pH, близких к 8. Подтверждение выводов Вильсона и Керна на опытах без применения буферных солей поступило из совершенно неожиданного источника Хигли

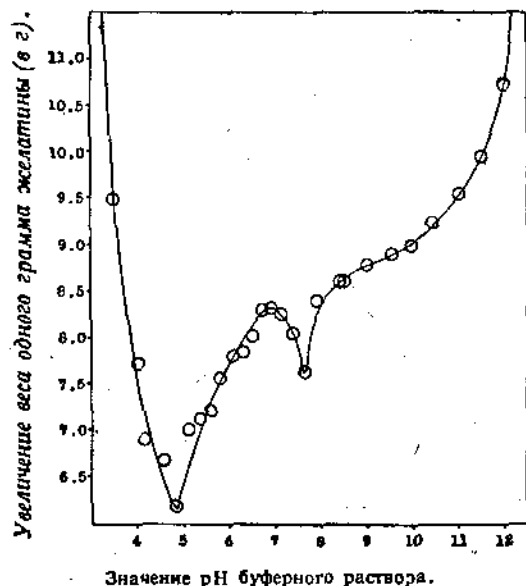


Рис. 12. Две точки минимума набухания желатины.

поглощения в сторону ультрафиолетовых лучей, что явно напоминает точки минимального набухания на кривой Вильсона и Керна.

Опыты по изучению изменений вращения растворов желатины привели Смита к предположению, что существуют две формы желатины: форма золь, имеющая удельное вращение $[\alpha]_D = -141$, устойчивое при температурах выше 35° , и форма гель, удельное вращение которой $[\alpha]_D = -313$ является устойчивым при температурах ниже 15° . В пределах между двумя вышеуказанными уровнями температуры образуется состояние равновесия. Форма гель характеризуется своей способностью образовывать студень, что несвойственно форме золь. Смит вычислил, что для получения студня необходимо иметь концентрацию формы гель в пределах от 0,6 до 1,0 г на 100 см³ раствора. Когда температура повышается выше 15° , концентрация желатины, необходимая для получения студня, также повышается, потому что при этом повышении температуры относительное количество формы гель по-

(Higley) и Мэтьюс (Mathews)¹⁸ измерили спектрофотометрическим методом поглощение света растворами желатины в зависимости от значения pH. Они изменяли величину pH, прибавляя соляную кислоту или едкий натр к растворам высокой чистоты желатины конечной концентрацией в 1%. Измерения величины pH производились при помощи водородного электрода. На рис. 13 против значений pH графически нанесены длины волн света, поглощенного растворами желатины определенной прозрачности 0,6, 0,4, 0,2 и 0 (прозрачная). При значениях pH = 4,7 и 7,7 бросается в

глаза резкий сдвиг пучка

нижается, а в пределах свыше 35° формы гель совершенно не существует. Желатина является единственным из известных белков, который показывает изменение вращения, но он постепенно утрачивает это свойство и вместе с тем свою способность образовывать студень, когда ее растворы находятся на уровнях температуры свыше 70° .

Девис (Davis) и Оакс (Oakes)⁸ измеряли при 40° вязкость растворов желатины, имевших различные концентрации водородных ионов. Результаты этих опытов, представленные на рис. 14, указывают лишь на одну точку минимума, около 8; при $pH = 4,7$ минимума не наблюдается. Если бы теория Вильсона и Керна подтвердилась, то результат,

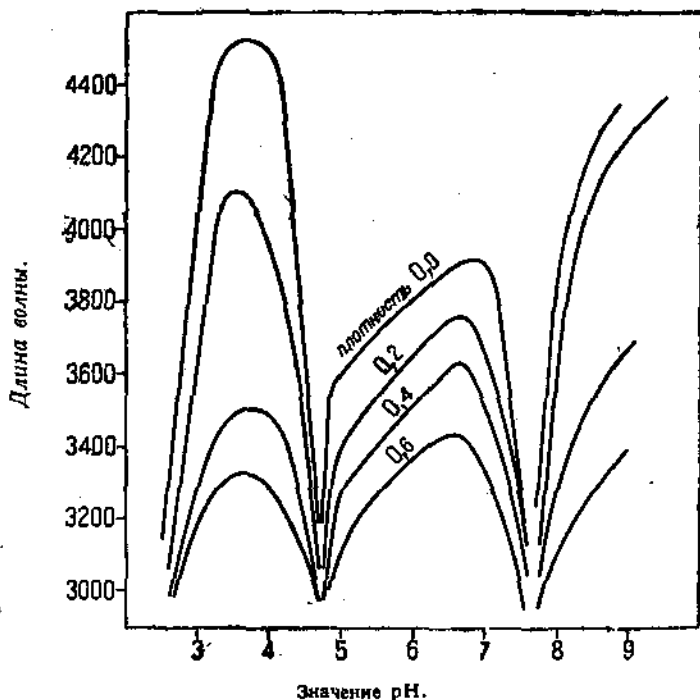
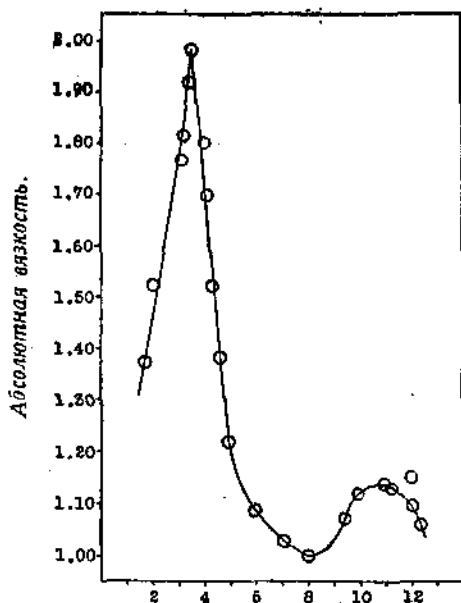


Рис. 13. Длина световых волн, поглощенных желатиновым раствором, как функция значения pH.

полученный Девисом и Оаксом, можно было бы считать изoeлектрической точкой формы золь желатины.

Однако Хитчкок²³ получил при аналогичных опытах при 40° также одну точку минимума — на этот раз при $pH = 4,7$ (рис. 15). Он предполагал, что несходство его кривой с кривой на рис. 14, быть может, является результатом различия в методах приготовления растворов, поскольку Девис и Оакс нагревали желатину до 75° . Возможно, что полное обращение желатины формы гель в форму золь требовало такой сильной обработки, которой его подвергли Девис и Оакс. Поскольку Хитчкок в своих опытах не получал экспериментальных точек pH между 7 и 8, по его кривым сказать о втором минимуме ничего нельзя.

Другой случай исчезновения минимума мы находим в работе Вильсона и Дооба⁷⁰ при температуре опыта в 40° ; опыты эти проводились



Значение pH желатинного раствора.

Рис. 14. Изменения вязкости 1% раствора желатины при 40° в зависимости от изменяющегося значения pH (опыты Дэвиса и Оукса).

значения pH. Так как Вильсон и Керн проводили свои опыты при температуре 7°, то они имели дело с формой гель желатины в кислом растворе и фактически зафиксированная ими точка минимума при $pH = 4,7$ является изoeлектрической точкой формы гель. Появление второй точки минимума набухания при $pH = 7,7$ указывает, повидимому, на то, что между 4,7 и 7,7 желатина переходит из формы гель в форму золь и что вторая точка минимума получается в изoeлектрической точке формы золь. Только при такой низкой температуре, как 7°, Вильсон и Керн могли помещать переходу желатины в раствор при более высоких концентрациях водородных ионов.

с мягчением опойка. Точка минимального нажима была отмечена лишь при значении pH, равном приблизительно 8, что можно приписать повышенной активности трипсина в данной точке.

Вильсон и Галлен, работая при низких температурах по мягчению опойка, наблюдали две точки минимума: при $pH = 5$ и $pH = 8$. Последняя работа Шеппарда, Свита и Бенедикта⁶¹ дает дальнейшее доказательство существования двух критических значений pH при 5 и 8. Они получили кривую прочности желатинового студня как функции значений pH, причем эта кривая на уровне $pH = 5$ давала изгиб и достигала максимума между $pH = 7$ и 9.

Повидимому, переход желатины от формы гель к тому, что называется формой золь, совершается как при повышении температуры, так и при увеличении

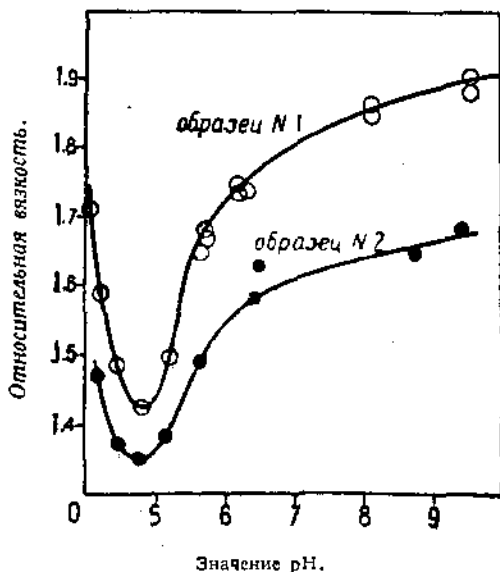


Рис. 15. Изменения вязкости при 40° в зависимости от изменяющегося значения pH (опыты Хитчкока)

Применение терминов гель и золь к двум формам желатины и коллагена может встретить возражение, но пока самый переход в достаточной степени еще не изучен; эти термины с успехом могут служить нашим целям. Предположение Ллойд, что в данном изменении формы желатины мы встречаемся с явлением кетозного таутомеризма представляется гадательным, хотя и не противоречит теории диоксипиразинового строения белков, описанной в гл. III.

Томас и его сотрудники дали дальнейшее доказательство в пользу теории, что желатина и коллаген претерпевают существенное изменение в молекулярной структуре, когда значение pH в растворе превышает 4,7.

Разность потенциалов между белковым студнем и водным раствором

Из теории Доннана о равновесии у перепонки вытекает, что неравное распределение ионов между студнем и окружающим его раствором должно создать разность потенциалов между этими двумя фазами.

Означенная разность выразится $\frac{RT}{F} \log\left(\frac{x}{y}\right)$, где x есть концентрация водородных ионов внешнего раствора, а y — раствора, заключенного внутри студня. Это значение остается верным независимо от валентности или количества ионов в системе. Разность потенциалов может быть поэтому вычислена из определения значений pH в студне и во внешнем растворе. Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и подставляя численное выражение $\frac{RT}{F}$ при 20°, получаем:

$$P \cdot D = 58 \log\left(\frac{x}{y}\right) = 58(\log x - \log y) \text{ мв, но } -\lg y = \text{pH студня;}$$

а $+\lg x = -\text{pH раствора}$. Отсюда при 20° имеем:

$$P \cdot D = 58(\text{pH студня} - \text{pH раствора}) \text{ мв.}$$

Лэб³⁸ сконструировал весьма остроумный прибор для непосредственного определения разности потенциалов при помощи двух каломельных элементов одинаковой силы и электрометра Комптона. Схема этого аппарата представлена на рис. 16.

Разность потенциалов измеряется по следующей схеме:

Каломельный электрод	Насыщенный раствор KCl	Внешний раствор	Студень	Насыщенный раствор KCl	Каломельный электрод

При симметричности звеньев этой схемы измеряемая разность потенциалов относится к студню и внешнему раствору, между которым предполагается наличие равновесия.

Опыт заключается в следующем: 1 г очищенной желатины, измельченной до такого состояния, что зерна ее проходят через сито в 30 — 60 меш на 6,25 см², помещался в раствор соляной кислоты или едкого натра определенной концентрации. Каждый раствор брался в объеме

350 см³ при температуре 20°. После 4-часового пребывания в растворе объем, занимаемый каждой порцией желатины, измерялся, раствор отфильтровывался, и желатина расплавлялась, таким образом, чтобы значение pH как в студне, так и в растворе могло быть определено при помощи водородного электрода. Затем желатину оставляли в сосуде, изображенном на рис. 16, пока она не образовывала студня, и разность

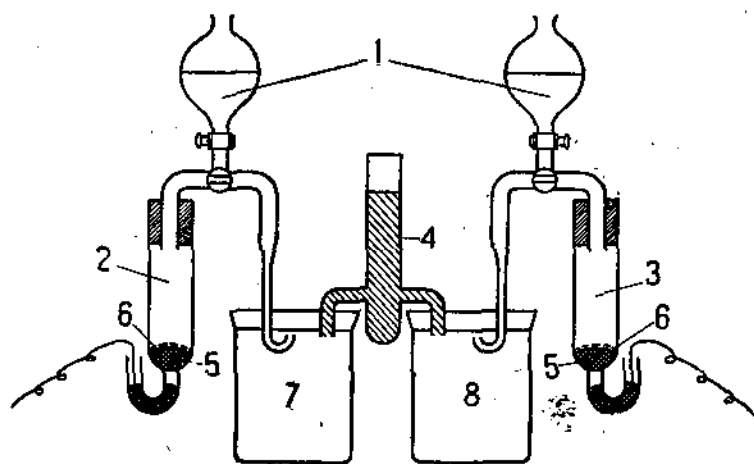


Рис. 16. Схема аппарата Лэба для определения разности потенциалов между желатиновым студнем и окружающим раствором.

1, 2, 3 — насыщенный KCl, 4 — студень, 5 — Hg, 6 — HgCl, 7 — внешний раствор KCl, 8 — насыщенный KCl.

потенциалов между ней и внешним раствором измерялась электрометром Комптона. Результаты опытов с подобными растворами приводятся в табл. 17.

Таблица 17

Суспензии желатинового порошка
(после 4 час. пребывания при 20°)

Начальная концентрация нормального раствора	Объем желатины (в мл)	Значение pH			Разность потенциалов (в милливольтках)	
		Поглощенного раствора (a)	Внешнего раствора (b)	(a - b)	вычисленная	наблюдаемая
0,0010 HCl ..	28	4,44	3,35	+ 1,09	+ 63,0	+ 56,0
0,0005 HCl ..	20	4,56	3,55	+ 1,01	+ 58,6	+ 55,5
0,0002 HCl ..	18	4,79	3,92	+ 0,87	+ 51,0	+ 38,5
0,0001 HCl ..	16	4,85	4,24	+ 0,61	+ 36,0	+ 15,0
Вода	17	4,89	4,97	- 0,08	- 4,5	- 17,5
0,0001 NaOH ..	18	4,98	5,96	- 0,98	- 57,0	- 59,0
0,0002 NaOH ..	28	5,06	6,24	- 1,18	- 68,0	- 61,0
0,0005 NaOH ..	37	5,50	6,46	- 0,96	- 56,0	- 70,0
0,0010 NaOH ..	40	6,74	7,30	- 0,56	- 53,0	- 66,0
0,0020 NaOH ..	47	9,54	10,56	- 1,02	- 59,0	- 46,0
0,0040 NaOH ..	48	10,15	11,08	- 0,93	- 48,0	- 36,0

Параллельно приводятся исчисленные на основании величины рН значения для разностей потенциалов. Исчисленные и полученные опытным путем результаты, по крайней мере в отношении знаков и расположения ряда величин, представляются довольно хорошо согласованными, если учесть характер опытов и разбавление растворов. Далее будет показано, что этот метод может дать гораздо более совпадающие результаты, если устранить осложнения, связанные с расплавлением и оседанием студня. Этого например можно достигнуть при измерении разности потенциалов между раствором желатины, и раствором, не содержащим белка, с которым она находится в состоянии равновесия и от которого она отделена полупроницаемой перепонкой, особенно в тех случаях, когда растворы обладают более высокой электропроводностью.

Теоретически концентрация свободной кислоты в набухшем студне должна быть ниже, чем во внешнем растворе, так же как концентрация свободной щелочи в набухшем студне должна быть ниже, чем во внешнем растворе, с которым он находится в равновесии. Это подтверждается цифрами табл. 17, которые показывают, что для значений рН внешнего раствора ниже 4,7 концентрация водородных ионов в растворе выше, чем в студне, тогда как для значений рН внешнего раствора выше 4,7 концентрация водородных ионов во внешнем растворе ниже, чем в студне, т. е. концентрация гидроксильных ионов в растворе выше, чем в студне.

Ритмическое набухание белкового студня

Шеппард и Эллиотт (Elliott)⁵⁰ изучали причины сморщивания слоя фотографических негативов. Подобного же рода сморщивание наблюдается иногда при растительном дублении шкур. Во время фиксирования или промывания негатива намокнувший желатиновый слой иногда слегка сморщивается, образуя сеть складок по всему негативу или по части его. Указанные исследования нашли, что это явление может происходить от совместного действия набухания и дубления.

На рис. 17 представлен отпечаток с негатива, обработанного Доббом (Daub) в лабораториях автора специально для получения складок на эмульсионном слое. Пластика была подвергнута действию магниевого света, проявлена, фиксирована в тиосульфате, промыта и после того погружена в раствор экстракта мимозовой коры, содержащий на 1 л 5 г таннида и 0,2 моля уксусной кислоты; температура опыта была 28°. После нескольких минут пребывания в растворе в нескольких отдельных местах эмульсия начала образовывать складки, которые постепенно распространялись на всю поверхность пластинки. Образовались возвышения из набухшей желатины и между ними — углубления из затвердевшей желатины. В результате этого явления частицы серебра, находящиеся в эмульсионном слое, перемещаются из затвердевших частей желатины в набухшие складки, придавая этим негативу мозаичный вид, как это и видно на рисунке. Нередко сморщивание проявляется достаточно ясно, прежде чем можно заметить перемещение частиц серебра. Шеппард и Эллиотт уподобляли это явление образованию так называемых колец Лизеганга.

Кислота вызывает набухание желатины, тогда как таннид производит

затвердевание и сокращение. Кислота диффундирует относительно очень быстро, тогда как диффузия танида сильно замедляется и благодаря высокому молекулярному весу и вследствие стремления его к соединению с желатиной. При этом образуется новое менее проникаемое соединение, обладающее значительно меньшей способностью к набуханию, чем первоначальная желатина. Процесс этот значительно ускоряется при повышении температуры. Если этот процесс продолжается при более высокой температуре, но без растворения студня, то образуется второй, значительно более грубый ряд складок, заслоняющий первые тонкие складки, причем новые складки отстоят одна от другой на 1 мм, а иногда и более.

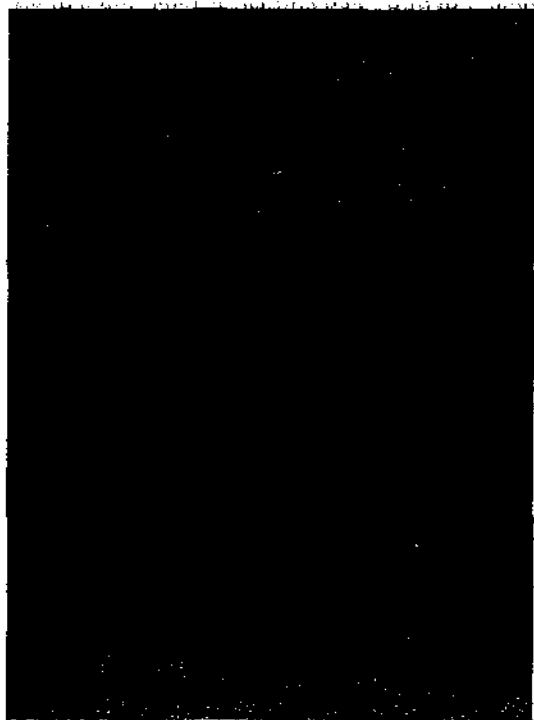


Рис. 17. Сетчатость на фотографическом негативе.

Складки на лицевой поверхности шкуры (стягивание лица), образующиеся в процессе дубления, наносят серьезный ущерб, понижая ценность готовой кожи. Стягивание лица кожи может произойти от неосмотрительного применения кислот при попытках набучить кожу в процессе дубления. Тот же результат может получиться от сильного действия кислот в свежих дубильных соках. Для предотвращения этого недостатка раствор или нейтрализуют или же к нему прибавляют соль.

Структура желатиновых растворов и студней

Наблюдения Проктера⁵⁸ над желатиновыми студнями привели его к выводу, что по своему строению они представляют сеть сцепленных друг с другом молекул, между которыми остаются, однако, промежутки достаточного размера для прохождения воды, простых молекул ионов. Длинные цепи аминокислот, образующих молекулы белка, особенно приспособлены для образования такой структуры благодаря соответствующему соединению кислотных и основных групп.

Горячий раствор желатины можно рассматривать как действительный раствор, так как он состоит из отдельных молекул желатины или по крайней мере из сравнительно небольших полимеризованных групп. По мере того, как раствор остывает, молекулы стремятся к распреде-

Лению таким образом, чтобы оставить минимум свободной энергии: наиболее активные кислотные группы стремятся соединиться с наиболее активными основными группами, пока во всей системе не образуется непрерывная сеть молекул. Ввиду этого кусок желатинового студня может рассматриваться как огромная отдельная молекула. Такой взгляд на этот вопрос нельзя считать слишком смелым в свете новейших теорий о кристаллическом строении.

Когда кусок желатинового студня погружается в раствор соляной кислоты, последняя согласно теории набухания Проктера и Вильсона, проникает в студень, заполняя промежутки между молекулами. В результате образуется ионизированный хлорид желатины. Хлорионы последнего остаются в растворе в промежутках между молекулами, а соответствующие им катионы желатины образуют часть сети молекул и не находятся в растворе в том смысле, как мы это принимали выше для анионов. Стремясь диффундировать во внешний раствор, анионы оказывают притягивающее действие на катионы, образующие часть сети молекул. Это вызывает увеличение объема студня, пропорциональное оказываемому притяжению, пока не будет достигнут предел эластичности. Ввиду полной согласованности между исчисленными величинами и данными, полученными опытным путем, приведенными в табл. 14, можно считать химически доказанным, что желатиновые студни действительно эластичны и подчинены закону Гука. Путем измерения прочности Шеппард и Свит⁶⁰ доказали еще раньше, что желатиновые студни следуют закону Гука почти до точки разрыва.

Модуль эластичности данного образчика желатины определяется несомненно его внутренним строением, но природа этого строения, повидимому, зависит от концентрации желатины в момент затвердевания. Разбавленный раствор должен при затвердевании дать более обширные промежутки сети молекул, чем концентрированный раствор. Если оба студня будут затем высушены до одинакового предела, то по внешности можно не заметить никакого различия, но по внутреннему строению они будут отличаться один от другого: при погружении в воду студень, образовавшийся из более разбавленного раствора, набухнет в большей степени, чем студень из концентрированного раствора.

Эти теоретические предположения вполне оправдались на опытах Проктера. Он приготовил три раствора, содержавшие соответственно 5, 10 и 20% желатины, и дал им застыть. Затем полученные студни были высушены и после взвешивания положены на семь дней в воду. Образчик с наибольшим объемом к моменту застудневания поглотил воду в количестве, в 14,6 раза превышающем его собственный вес; второй образчик — в 7,7 раза и третий, с наименьшим объемом сгущения, — только в 5,8.

Шеппард и Эллиотт (гл. VIII) показали на опыте, что если желатиновый студень застыл в форме и затем был высушен, он совершенно теряет полученные от формы очертания, что можно наблюдать на фот. 64, 65, 66 и 67. Если высушенный студень вторично намочить в воде, желатина при набухании восстанавливает утерянную ею форму. Тонкий лист желатинового студня, нанесенный на стеклянную пластинку, после высушивания сокращается в гораздо большей степени в толщину, чем в остальных двух измерениях. После намачивания высушенного

листа в воде он набухает главным образом в толщину, стремясь принять ту форму, которую он имел до высушивания.

Работа Лэба по изучению вязкости желатиновых растворов показывает, что начальной стадией образования студня является соединение отдельных молекул для образования больших агрегатов. Возможно, что этот процесс протекает тем же путем, что и рост кристаллов. Р. Бог (Bogue)² представляет этот процесс в виде образования катенарных нитей посредством соединения отдельных молекул друг с другом своими концами. Мак Бэйн (Mc Bain)⁴² пришел к такому же выводу в отношении строения мыльных студней и растворов, изучая образование волокнистых сгустков мыла. Он приписывает эластичность формы геля желатины ее чрезвычайно тонкой нитеобразной структуре. Большое количество молекул располагается по длине и удерживается силами остающейся валентности, образуя, как предполагают, тонкие нити, которые могут быть длиною от нескольких микронов до миллиметра.

Учитывая природу и разнообразие аминокислот, составляющих молекулу желатины (см. гл. III, табл. I), трудно было бы ожидать, что полимеризация желатины пойдет по одной линии. Скорее можно было думать, что она пойдет по разным направлениям, возможно с поперечными цепями, образующимися для поддержки цепей, увеличивающихся в длину по другим направлениям. Возрастающая вязкость желатиновых растворов по мере удлинения срока охлаждения должна быть таким образом отнесена за счет увеличения размеров частиц, а образование прочного студня приписано окончательному соединению больших частиц, непрерывно связанных во всей системе.

Имеются многочисленные доказательства в пользу концепции Проктера по вопросу о структуре студней и утверждения Лэба, что растворы желатины, будучи оставлены на некоторое время при температуре ниже 35°, всегда содержат частицы студня, состоящие из агрегатов молекул желатины. Ряд подтверждений этого взгляда можно найти в обзоре литературы, составленном Томпсоном.⁶⁸

Грэхем (Graham) уже давно указал на то, что скорость, с которой кристаллоиды диффундируют через желатиновые студни, лишь немногим ниже, чем скорость диффузии в чистой воде. Это незначительное понижение скорости несравнимо с тем огромным физическим различием, которое явно существует между водой и студнем. Хотя вязкость желатинового студня слишком велика, чтобы ее можно было измерить обычными методами, применяемыми к жидкостям, однако простые молекулы перемещаются через него так, как если бы это была среда, по вязкости своей близкая к вязкости воды. Теория сплетения молекул объясняет это явление тем, что диффундирующее вещество фактически передвигается в чистой воде или водном растворе, наполняющем промежутки между молекулами. Такое незначительное понижение в скорости может быть отнесено за счет того, что любой поперечный разрез студня лишь в малой части своей занят сплетением молекул желатины. Это же положение остается правильным и для желатиновых растворов, поскольку диффундирующее вещество имеет возможность проходить через суспензированные частицы студня так же быстро, как через раствор, окружающий эти частицы.

Томпсон, базируясь на работе Думанского,¹¹ указывает, что электропроводность раствора хлористого калия в желатиновом студне не

меньше, чем в чистой воде, если внести поправку на малый объем, фактически занимаемый сплетением молекул желатины. Если бы видимая вязкость имела какое-либо влияние, то электропроводность раствора хлористого калия была бы значительно понижена желатиной против той электропроводности, которую он имеет в чистой воде.

Давление пара над студнем, содержащим даже до 20% желатины, представляется совершенно аналогичным давлению водного пара, — это указывает на присутствие в студне чистой воды, что вполне соответствует теории сплетения молекул. Оказывая давление на желатиновый студень в одном направлении, мы получаем двойное преломление, т. е. именно свойство, присущее всегда определенному анизотропному строению. Даже разбавленные растворы желатины показывают двойное преломление при сжатии или пропускании между двумя цилиндрами, вращающимися в обратных направлениях. При увеличении напряжения эффект усиливается до точки, соответствующей пределу эластичности. Это появление структурных особенностей даже в растворе подкрепляет взгляд Лэба и Бога.

Тот факт, что вязкость желатиновых растворов уменьшается простым взбалтыванием, и служит еще лишним доказательством наличия в желатиновых растворах определенной структуры. Работы Лэба по изучению вязкости желатиновых растворов и данные Бога по измерению их пластичности, которые будут описаны позже, представляют еще ряд доказательств в пользу теории сплетения молекул желатины.

Взаимоотношение между осмотическим давлением и вязкостью желатиновых растворов и набуханием желатиновых студней

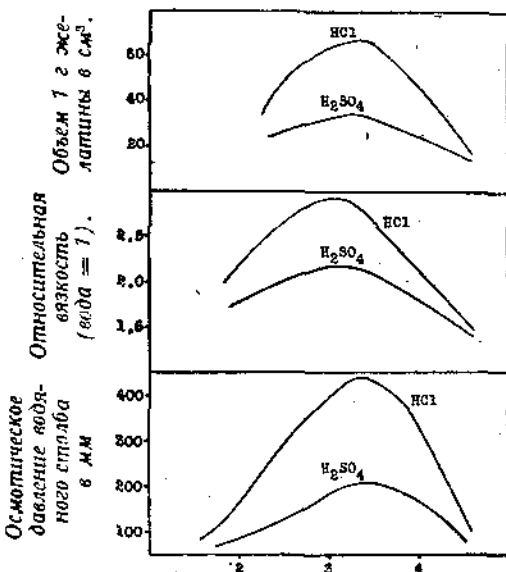
Лэб на целом ряде опытов показал, что изменения осмотического давления и вязкости желатиновых растворов в зависимости от изменения рН или концентрации соли, сопровождаются соответствующими изменениями в степени набухания желатиновых студней. Этого следовало ожидать, руководствуясь вышеприведенной теорией образования солей белков. Параллельная последовательность этих явлений видна из кривых на рис. 18—23.

Для получения результатов, представленных на рис. 18, было проведено две серии опытов³⁰ по следующему методу. 1 г желатины в порошке был помещен на час в 100 см³ раствора кислоты определенной крепости при температуре в 20°. После образования студня объем желатины был измерен в цилиндрической пробирке с делениями. Затем студень был расплавлен, после чего производилось определение концентрации водородных ионов. На рисунке объем желатины нанесен графически против значений рН студня, а не внешнего раствора, который оказывался всегда ниже, как это было объяснено при изложении теории набухания.

Кривые, изображенные на рис. 19, были получены в результате следующего опыта. 0,8% растворы желатины, заключающие в себе различные количества кислоты, подвергались быстрому нагреванию до 45°. Температура эта поддерживалась в течение одной минуты, после чего растворы быстро охлаждались до 24°, и по достижении этой температуры немедленно определялась вязкость раствора. На рисунке

последняя графически нанесена против значения рН желатинового раствора.²⁰

На рис. 20 показаны результаты третьей серии опытов по влиянию осмотического давления на набухание. Для этих опытов были взяты мешочки из коллодия, отлитые в форме колб Эрленмейера, вместимостью в 50 см³. Мешочки эти наполнялись растворами, содержащими 1% желатины и различные количества кислоты. Каждый мешочек закрывался резиновой пробкой, в которую вставлялась стеклянная трубка, служившая в качестве манометра. Затем мешочек помещался



Значение рН раствора желатины.

Изменяющиеся величины как функции значения рН.

Рис. 18. Объем порошка желатины (1 г при температуре 20°).

Рис. 19. Вязкость раствора желатины (0,8 г желатины, растворенной в 100 см³ раствора при температуре 24°).

Рис. 20. Осмотическое давление раствора желатины (1 г желатины, растворенной в 100 см³ раствора при температуре 24°).

главы. При определении вязкости растворов мы имеем дело с содержащимся в них агрегатом молекул желатины, способных набухать при изменении значения рН, и так как вязкость должна возрасти с увеличением объема, занимаемого желатиной, то, очевидно, вязкость будет повышаться или понижаться в соответствии со степенью набухания частиц желатины.

В опытах по осмотическому давлению мы встречаемся с применением теории равновесия Доннана, причем данный случай значительно более прост, чем при набухании студней.

В опытах по набуханию и осмотическому давлению мы замечаем, что точки максимума при применении соляной кислоты вдвое больше,

в сосуд, содержащий разбавленный раствор той же концентрации, которая входила в состав желатинового раствора. После того как между внешним кислотным раствором и содержимым мешочка устанавливалось осмотическое равновесие, уровень раствора в манометре измерялся, и данные этих измерений наносились графически на рисунке против значения рН желатинового раствора.²² Измерения производились при температуре 24°.

Кривые набухания, вязкости и осмотического давления, нанесенные на рисунках, как функции значения рН параллельны. Объясняется это тем, что изменения во всех случаях происходят по одной и той же основной причине, а именно вследствие наступления так называемого равновесия Доннана, о котором говорилось в начале

чем при серной кислоте. Это находится в полном согласии с теорией, так как двухвалентный сульфатин не обладает большим давлением, чем одновалентный хлорид, а находится в количестве, вдвое меньшем в эквивалентных концентрациях солей желатины.

На рис. 21, 22 и 23 представлены кривые, доказывающие, что повышение концентрации нейтральной соли понижает объем желатинового порошка³⁴, вязкость суспензий его и осмотическое давление раствора желатины.³² Здесь мы опять сталкиваемся с примером такого параллелизма явлений, которого можно было ожидать на основании теоретических предположений.

Осмотическое давление и потенциалы у перепонки

Выяснение механизма осмотического давления белковых растворов может содействовать лучшему уяснению теории набухания, которая является столь важной в кожной химии. Мешочки из коллодия, которые Лэб брал для своих опытов, были проницаемы для воды, простых кислот, щелочей и солей, но не для растворенных белков. Рассмотрим случай, где раствор хлорида желатины и соляной кислоты, заключенный в мешочек из коллодия, погружен в чистую воду. Соляная кислота диффундирует сквозь перепонку (мешочек) в воду до тех пор, пока не установится равновесие между внешними растворами и желатиновым раствором внутри мешочка. Внешний раствор содержит только соляную кислоту, но внутренний раствор содержит кроме нее также и хлорид желатины. Таким образом в состоянии равновесия мы имеем,

Во внешнем растворе:

$$x = [H^+] = [Cl'],$$

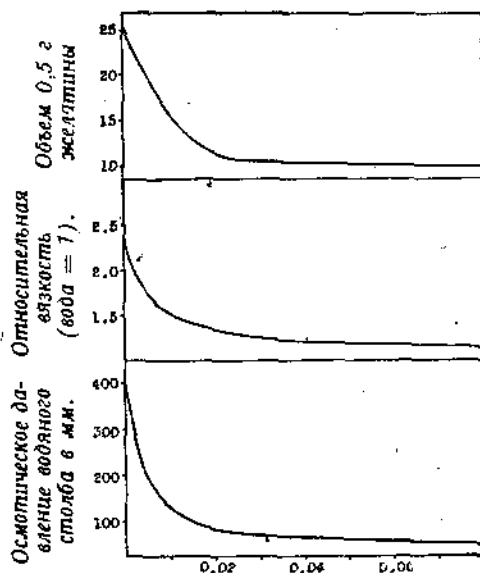
а во внутреннем:

$$y = [H^+],$$

$$z = [\text{желатинион}],$$

откуда

$$[Cl'] = y + z,$$



Концентрация $NaCl$ или $NaNO_3$ в молях на литр раствора.

Изменяющиеся величины, как функции концентрации введенных в раствор солей.

Рис. 21. Объем порошка желатины (0,5 г, температура 20° , значение $pH = 3,0$).

Рис. 22. Вязкость суспензии желатины (0,5 г порошка желатины, находящейся в состоянии суспензии в 100 см^3 раствора. Температура 20° , значение $pH = 3,0$).

Рис. 23. Осмотическое давление раствора желатины (1 г желатины, растворенной в 100 см^3 раствора. Температура 24° , значение $pH = 3,5$).

Из вышеприведенного явствует, что в данном случае

$$x^2 = y(y + z) \text{ и} \\ 2y + z > 2x.$$

Повышенная концентрация диффундирующих ионов во внутреннем растворе $2y + z$ должна вызвать подъем осмотического давления пропорционально величине ϵ в уравнении

$$\epsilon = 2y + z - 2x.$$

При этом предполагается, что желатина не производит собственного осмотического давления, но такое предположение, быть может, и не совсем правильно. Поэтому необходимо для величины ϵ внести некоторый корректив, соответствующий осмотическому давлению желатины. Однако Лэб²⁹ показал, что корректив, который может оказаться необходимым, будет меньше, чем вероятная погрешность в измерениях при производстве опытов.

После того как x , y и z определены в растворах, можно вычислить осмотическое давление. При 24° осмотическое давление, выраженное в миллиметрах давления водяного столба, равняется 2, 5, 10. Для хлорида казеина Лэб определил осмотическое давление приблизительно в 250 000г.

Вследствие неравновесия между внутренним и внешним растворами распределения ионов должна существовать разность электрических потенциалов между двумя растворами, которая при температуре 20° будет исчисляться для студней по следующей формуле:

$$PD = 58(pH \text{ внутр. раствора} - pH \text{ внешн. раствора}) \text{ мв.}$$

Для определения разности потенциалов между внутренним и внешним растворами Лэб пользовался аппаратом, сходным с описанным выше в разделе о разности потенциалов студней (рис. 16). Мешочек из коллодия, содержащий внутренний раствор, подвешивался в стакане, наполненном внешним раствором. Манометрическая трубка мешочка заменялась воронкой. Капиллярная трубка правого каломельного электрода проводилась в эту воронку до такого уровня, чтобы установить контакт с внутренним раствором. Разность потенциалов системы измерялась при помощи электрометра Комптона.

Доказательством правильности теории являются данные табл. 18, показывающие понижающее влияние увеличения концентрации нейтральной соли на осмотическое давление и разность потенциалов в системе, где кислотный раствор желатины отделен при помощи перегородки из коллодия от раствора, не содержащего желатины.

Кривая осмотического давления показана на рис. 23. После того как установилось равновесие между системами, были определены значения pH внутреннего и внешнего растворов, а затем вышеописанным способом была выведена разность потенциалов. Кроме того разность потенциалов была вычислена по значениям pH, причем для температуры 24° брался множитель 58,8. Как видно из табл. 18, между данными, полученными опытным путем, и исчисленными значениями разности потенциалов имеется почти полное совпадение.

Желатиновые растворы при 24°

Молей NaNO_3 на 1 л	Осмотическое давле- ние в мм	Значение pH		$(a-b)$	Разность потенциалов (в милливольтях)	
		внутреннего раствора (a)	внешнего раствора (b)		вычислен- ная	найденная
—	435	3,58	3,05	0,53	31,2	31
0,000244	405	3,56	3,08	0,48	28,3	28
0,000488	371	3,51	3,10	0,41	24,0	24
0,000975	335	3,46	3,11	0,35	20,7	22
0,00195	280	3,41	3,14	0,27	16,0	16
0,0039	213	3,36	3,17	0,19	11,2	12
0,0078	134	3,32	3,20	0,12	7,0	7
0,0156	85	3,29	3,22	0,07	4,1	4
0,0312	63	3,25	3,24	0,01	0,6	0

При повышении концентрации соли разница значений pH внутреннего и внешнего растворов сглаживается. Согласно теории распределение любого иона между двумя растворами изменяется в зависимости от добавления соли. Иными словами, логарифмы концентрации соли во внутреннем и внешнем растворах приближаются друг к другу, уменьшая тем самым разность между двумя растворами в отношении общей концентрации диффундирующих ионов. Уменьшение набухания студней, осмотического давления, вязкости и разности потенциалов белковых систем, — все эти явления представляются скорее результатом вышеописанного процесса, чем предполагаемое понижение ионизации солей белка.

Изменение вязкости желатиновых растворов в зависимости от времени

Когда горячим растворам желатины дают остынуть, вязкость их постепенно увеличивается, пока они не перейдут в твердые студни. Лэб приписывает это явление образованию агрегатов молекул желатины, так как вязкость увеличивается с повышением среднего размера частиц желатины. Рис. 24 и 25 показывают, что увеличение вязкости от времени находится в значительной степени под влиянием как степени концентрации водородных ионов, так и температуры раствора желатины⁸⁵. Влияние pH на вязкость раствора было определено следующим методом. 2% растворы желатины, содержавшие различные количества серной кислоты, быстро нагревались до 45° и затем так же быстро охлаждались до 20°. Этот уровень температуры поддерживался неизменным все время, пока производились измерения вязкости. Последние велись с промежутками в 5 или 10 мин. Повышение концентрации кислоты в растворе препятствует образованию агрегатов. Наиболее быстрое увеличение вязкости наблюдается в изoeлектрической точке.

Влияние температуры определялось следующим методом. 2% растворы хлорида желатины, имеющие значение pH $\approx 2,7$, быстро нагре-

вались до 45° и подвергались быстрому охлаждению до уровня, при котором должны были производиться измерения вязкости. Поддерживая эту температуру неизменной, определяли вязкость с промежутками в 5 или 10 мин. Заслуживает внимания явление, которое наблюдалось при этих опытах, а именно: повышение вязкости с удлинением времени при температурах ниже 35° и понижение в пределах выше этой температуры.

Бог³ измерял вязкость желатиновых растворов при различных температурах при помощи вискозиметра Макмичаеля (Macmichael). Для каждой температуры он производил несколько измерений на различных скоростях вращения аппарата. Ряд этих наблюдений предста-

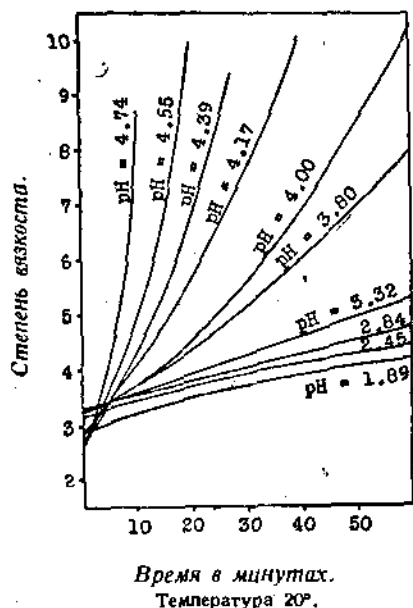


Рис. 24. Повышение вязкости 2% раствора сульфата желатины при различных значениях pH.

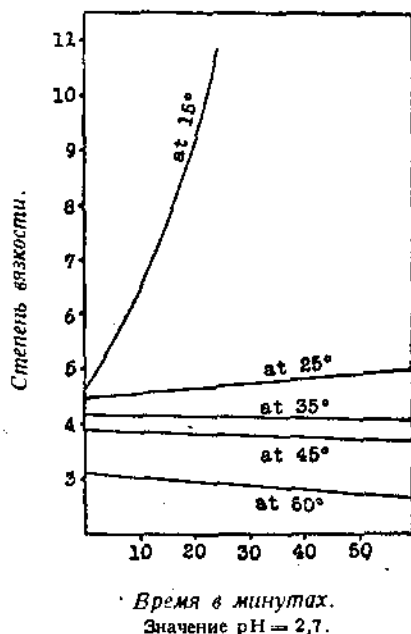


Рис. 25. Изменения вязкости, в зависимости от времени, 2% раствора хлорида желатины при различных уровнях температуры.

влен на рис. 26. Непрерывные линии относятся к фактическим наблюдениям, а части линий, нанесенные пунктиром, представляют собой данные, полученные экстраполяцией до нулевой скорости вращения аппарата. Для всех температур выше 34° экстраполированные кривые проходят через основание рисунка в точке O, что указывает на действительную вязкость потока. При температурах ниже 35° кривые не проходят через нулевую точку. Это показывает, что раствор желатины при низких температурах чувствителен к малейшим изменениям скорости вращения вискозиметра, т. е. здесь мы имеем дело с пластичным истечением. Растворы желатины при низкой температуре действительно обладают измеримой степенью твердости. Это служит дальнейшим доказательством правильности взгляда Смита, что при температурах раствора выше 35° желатина существует в форме, которая не

переходит в студень. При понижении температуры часть этой желатины зольной формы изменяется в форму гель, при которой она может образовывать студень. Соотношение между формами золь и гель при дальнейшем понижении температуры изменяется в пользу геля, пока при 15° и ниже вся желатина не окажется в растворе только в форме геля. Строение агрегатов молекул в форме геля таково, что оно сообщает раствору твердость, наблюдавшуюся Богом.

Когда кислотный раствор желатины, находящийся в коллоидном мешочке при 20°, приведен в состояние равновесия с чистым водным раствором кислоты, то раствор фактически состоит из трех фаз. Желатиновый раствор внутри мешочка обладает рН меньшей, чем во внешнем растворе, но большей, чем у раствора, абсорбированного агрегатами молекул желатины, суспензированными во внутреннем растворе. Лэб³¹ показал, что при повышении соотношения между агрегатом и растворенной желатиной изменение значений рН оказывает повышающее влияние на вязкость и понижающее на осмотическое давление, чего по теории и следовало ожидать.

Набухание в чистой воде

Приведенная выше теория набухания белка в растворах кислот и щелочей подвергалась критике на том основании, что она не объясняет набухания каучука в толуоле и других видов набухания. Данная теория не касается набухания чистого студня в чистом растворителе, а лишь объясняет влияние электролитов на набухание белковых студней. Желатиновые студни набухают в относительно небольших пределах в соприкосновении с водой в изоэлектрической точке. Это набухание, по всей вероятности, является результатом притяжения молекул воды молекулами желатины. Притяжение молекулами каучука молекул толуола является, вероятно, причиной набухания каучука в толуоле. Весьма важно различать этот вид набухания от набухания, происходящего вследствие образования солей белка, способных к ионизации.

Коллоидальные растворы

Когда одно вещество находится в состоянии раздробления в другом веществе, то как раздробленное вещество, так и среда, в которой происходит раздробление, воспринимает электрические заряды противо-

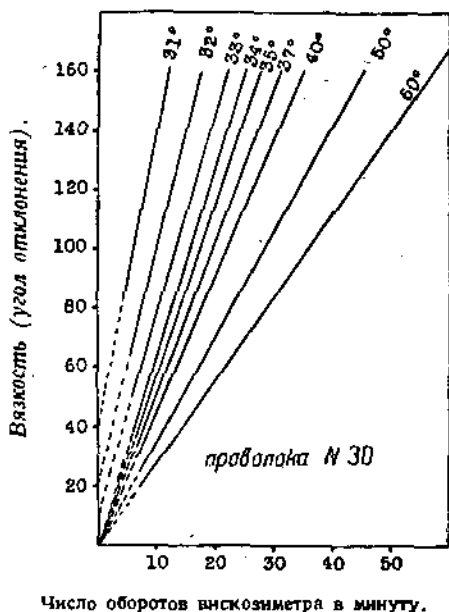


Рис. 26. Кривые вязкости-пластичности для 20% раствора желатины.

положных знаков. Это вызывается концентрацией электронов на поверхностях соприкосновения.

Как правило, устойчивость золь увеличивается с повышением значения электрического заряда. Это явление находило двойное объяснение. Первое состояло в том, что чем больше электрический заряд, тем больше между однородно заряженными частицами будет обнаруживаться отталкивающая сила, препятствующая их сближению. По второму объяснению повышенный заряд создает повышенное притяжение для воды и отсюда — повышенное стремление вещества к раздроблению в воде.

Томас и Фриден (Frieden),⁶⁸ изучая гидрозоль окиси железа, пришли к заключению, что стабилизирующее влияние абсорбированного хлорного железа обязано своим происхождением тому, что оно образует промежуточный раствор между водой и окисью железа, которая другим способом не растворима. Эти исследователи нашли, что одного моля хлористого железа достаточно для поддержания в состоянии стабильного раствора около 21 моля окиси железа, независимо от концентрации золя. Если бы устойчивость вызывалась отталкивающей силой однородно заряженных частиц, то предельное соотношение хлорного железа и окиси железа, необходимое для поддержания устойчивости раствора, должно было бы возрастать с повышением концентрации частиц, поскольку взаимно притягивающие силы изменяются обратно пропорционально среднему расстоянию между частицами. Устойчивость золя окиси железа основана, таким образом, скорее на растворяющей силе абсорбированного хлорного железа, чем на отталкивающих силах однородных зарядов.

Согласно этой теории промежуточного раствора золь окиси железа должен растворяться в любой из жидкостей, в которых может растворяться хлорное железо. Томас и Фриден нашли, что разбавление гидрозоля неограниченным количеством спирта не оказало никакого влияния на его внешний вид, а в результате прибавления эфира к этому алкозолу не получалось осадка, если только эфир не прибавлялся в сильном избытке.

Частицу этого золя можно рассматривать как комплекс мицелл, построенных из агрегатов ионизированного $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{21}\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$. Ионы хлора переходят в настоящий раствор в воде, оставляя нерастворимый катнон. Одновременно ионы хлора испытывают сильное притягивающее действие воды и сложных катионов. В результате получается такое же явление, как если бы сама мицелла получила способность притягиваться к воде и соответствующее стремление переходить в раствор.

Этот взгляд был развит Томасом и Джонсоном (Johnson)⁶⁹ для объяснения взаимного осаждения некоторых гидрозолей. Осаждение одного гидрозоля другим считается обычно электрическим явлением, в котором положительно заряженные частицы одного гидрозоля нейтрализуют отрицательно заряженные частицы другого гидрозоля. Однако эта гипотеза не объясняет факта, открытого Френдлихом (Freundlich) и Натансоном (Nahtansohn),¹⁴ а именно: взаимного осаждения гидрозоля сернистого мышьяка и гидрозоля серы Одена, хотя оба эти гидрозоля заряжены отрицательно. Лоттермозер (Lottermoser)⁴¹ сделал попытку объяснить взаимное осаждение коллоидов хи-

мической теорией. Для этой цели он произвел несколько опытов: с гидрозолем иодистого серебра, пептизированным азотнокислым серебром, или, вернее, ионом серебра с золем иодистого серебра, пептизированным иодистым калием (ион иода). Он нашел, что наиболее резко выраженное и полное осаждение наблюдалось в тех смесях, где количества пептизирующих азотнокислого серебра и иодистого калия были химически эквивалентны между собой или близки к такой эквивалентности.

Томас и Джонсон,⁶⁶ исследуя роль пептизирующих агентов при осаждении, установили значительное их влияние, — большее, чем роль электрических зарядов.

Осаждение золя окиси железа золем кремнекислоты объясняется химическим взаимодействием пептизаторов данных золей: хлорного железа — для первого и кремнекислого натра — для второго. Для достижения максимума осаждения необходимо иметь определенное в узких пределах соотношение между пептизатором и диспергированной фазой. По этим самым причинам и количество получающегося осадка в данном случае не меняется в зависимости от разбавления.

Природа потенциала у поверхности

До самого последнего времени была широко распространена теория, что заряженная электричеством частица окружена так называемым двойным слоем Гельмгольца (Helmholtz). Этот слой у положительно заряженной частицы состоит из слоя положительного электричества на поверхности частицы и эквивалентного ему слоя отрицательного электричества в жидкости, непосредственно окружающей частицу. Со времени появления классических работ Квинке (Quincke),⁶⁷ Гельмгольца¹⁷ и Ламба (Lamb)²⁴ эта простая теория была темой широких дискуссий. Недавно эта теория была видоизменена в том смысле, что жидкая пленка, имеющая уравновешенные заряды, носимые ионами, содержит также ионы из раствора, находящиеся в свободном состоянии и не уравновешенные какими-либо зарядами на частицах.

В 1916 г. автор настоящего труда при рассмотрении поля вокруг электрически заряженной частицы указал,⁶⁸ что между пленкой раствора, смачивающей частицу, и основной массой раствора должно существовать равновесие Доннана. В качестве примера мы можем взять золь золота. Как было показано Бинсом (Beans) и Истлаком (Eastlack),¹ когда золото находится в воде в дисперсном состоянии, присутствие хлористого, бромистого, иодистого или гидроксильного ионов в концентрациях от 0,00005 до 0,005 оказывает заметное стабилизирующее влияние на получаемый золь, а частицы получают отрицательный заряд. Повидимому, эти ионы абсорбируются атомами золота на поверхности или, возможно, образуют дополнительные соединения с ним. Ионы фтора, азотной, серной и хлорной кислот понижают устойчивость золей золота; это обстоятельство может быть поставлено в связь с тем, что они не образуют устойчивых соединений с золотом.

На рис. 27 под литерами А и В изображены две частицы золота, которые обладают устойчивостью благодаря хлористому калию.

При соединении с золотом ионы хлора сообщили свои отрицательные заряды частицам золота. Однако ионы калия все еще остаются в

растворе, хотя поле их передвижения ограничено тонкой пленкой раствора, смачивающей частицы, потому что они должны продолжать уравнивать отрицательные заряды на частицах золота. Объем пленки водного раствора, обволакивающей частицу, будет измеряться площадью поверхности частицы и средним расстоянием, на которое ионы калия в состоянии удалиться от поверхности.

Рассмотрим теперь такой случай, когда количество хлористого калия, находящегося в золе, невелико. Обволакивающая пленка тогда будет содержать ионы калия, уравнивающие заряды на частицах золота, а также и ионизированный хлористый калий. В окружающем

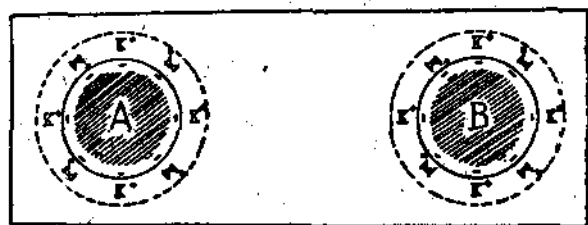


Рис. 27. Схема расположения частиц устойчивого золь золота, показывающая развитие пленок в водных растворах.

растворе ионы хлора и калия будут находиться в равных количествах. Пусть в окружающем растворе:

$$x = [K^+] = [Cl^-]$$

и в обволакивающей пленке:

$$y = [Cl^-]$$

и $z = [K^+]$, уравновешенные зарядами на частицах. Откуда $y + z$ представляет общую концентрацию ионов калия.

Как уже было показано выше при изложении теории Доннана, произведение $[K^+] \cdot [Cl^-]$ должно иметь при равновесии одинаковое значение как в обволакивающей пленке, так и в окружающем растворе.

Отсюда $x^2 = y(y + z)$.

Поверхностный слой раствора будет иметь большую концентрацию ионов, чем окружающий раствор, на $2y + z - 2x$. Это неравномерное распределение ионов создаст разность потенциалов между обволакивающей пленкой и окружающими растворами. Указанная разность исчисляется по формуле:

$$E = \frac{RT}{F} \log_e \frac{x}{y} = \frac{RT}{F} \log_e \frac{2x}{-z + \sqrt{yx^2 + z^2}}$$

Если мы будем бесконечно увеличивать x , оставляя в то же время неизменным z , значение E должно уменьшаться, приближаясь к нулю, потому что

$$\lim_{x \rightarrow \infty} E = \frac{RT}{F} \log_e \frac{2x}{\sqrt{4x^2}} = 0.$$

Таким образом очевидно, что разность потенциалов между обволакивающей пленкой и окружающим раствором достигнет своего максимума, когда не будет в наличии свободного хлористого калия и будет уменьшаться, приближаясь к нулю, когда концентрация хлористого калия беспредельно возрастает.

Здесь весьма важно отметить, что z является показателем абсолютного значения электрического заряда на частицах золота и что z может оставаться неизменным, в то время как разность потенциалов будет увеличиваться или уменьшаться при соответствующих изменениях x .

Частицы золота, показанные на рис. 27, не могут коагулировать, потому что у каждой из них имеется достаточно большая разность потенциалов с одинаковым знаком между обволакивающей жидкостью и обволакивающей пленкой. Когда хлористый калий прибавлен в количестве, достаточном для снижения разности потенциалов, ниже известного критического предела, частицы золота приближаются друг к другу, и обволакивающие пленки двух или более частиц сливаются

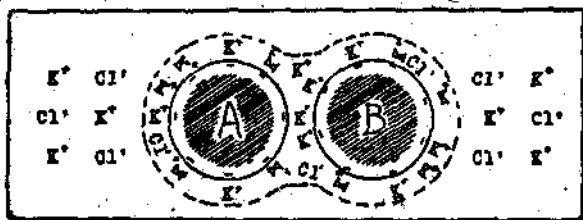


Рис. 28. Коагуляция золя золота, вызываемая уменьшением разности потенциалов между обволакивающими пленками и окружающим раствором, после добавления хлористого калия.

вместе, как это показано на рис. 28. В этой именно точке проявляют свое действие заряды, а они, вероятно, и определяют природу осадка.

Повидимому, не абсолютная величина заряда, а разность потенциалов, выражаемая через E , определяет устойчивость зольей, гидрофобных коллоидов, потому что поверхностная пленка полностью обволакивает частицы и сообщает им особые свойства. Лэб²⁷ показал, что осаждение гидрофобных коллоидов происходит всякий раз, когда значение разности потенциалов падает примерно ниже 14 мв. Чем больше разность потенциалов, тем больше будет притяжение частиц водой и проявляемое ими стремление оставаться в дисперсном состоянии. В случаях дисперсии веществ, вроде желатин и других гидрофильных коллоидов, которые в большей степени притягиваются водой, разность потенциалов может быть снижена, не вызывая осаждения до исключительно низких пределов, а для некоторых веществ даже до нуля.

Когда масса желатинового студня находится в состоянии равновесия с разбавленным раствором соляной кислоты, то раствор, поглощенный студнем, стоит в таком же отношении к нерастворимому сплетению молекул желатин, с одной стороны, и к окружающему кислотному раствору — с другой, — какое существует между пленкой раствора, обволакивающей заряженную частицу, и поверхностью самой частицы и основной массой раствора. В системах, заключающих желатин

тину, можно легко вычислить разность потенциалов между фазой студия и внешним раствором, пользуясь для этого простыми определениями и принципами равновесия Доннана. Работа Лэба, описанная в этой главе выше, показывает замечательные совпадения между значениями, полученными путем вычислений и непосредственно из опытов. Однако, поскольку не было найдено метода изолировать и анализировать тонкую пленку раствора, обволакивающую частицу коллоидального вещества, к теории коллоидальных дисперсий Вильсона не может быть применен тот же метод проверки.

Однако Лэбу⁷⁷ удалось произвести косвенный опыт. Он строил свои рассуждения, исходя из предположения правильности взгляда Вильсона, что понижающее влияние солей на разность потенциалов у поверхности частиц коллоидного раствора должно зависеть только от валентности ионов соли, а не от их природы. Чтобы проверить это предположение, были проведены сравнительные опыты понижающего влияния солей с одновалентными и двухвалентными катионами на разность катафоретических потенциалов частиц коллодия, мастики и графита. При этом было установлено, что законы валентности действительно проявляются во всех указанных случаях. При повышающейся концентрации соли разность потенциалов неуклонно понижалась от начальных значений — около 55 мв, но при равных концентрациях, эта разность фактически была одна и та же, вне зависимости от того, какие брались соли (при неизменном значении $pH = 5,8$) хлористых натрия, калия, лития или рубидия. При употреблении солей, имеющих двухвалентные катионы, падение разности потенциалов было значительно больше, но для равных концентраций оно было одинаково, вне зависимости от того, брались ли соли стронция, магния, кальция, кобальта, бария или марганца. Указанным путем теория Вильсона получила некоторое косвенное опытное обоснование.

После этого Оклей⁸¹ также указывал, что правильное объяснение явлений, наблюдаемых в некоторых дисперсиях коллоидов при добавлении кислот, щелочей и солей, можно получить, пользуясь принципами равновесия Доннана и теории ионизации на поверхности коллоидальных частиц, которая служит причиной образования электрического заряда.

Теория высаливания

Приведенная выше теория устойчивости коллоидальных растворов может быть применена к явлению так называемого высаливания. Она является необходимым добавлением к теории мыльных растворов Мак Бэйна,⁴⁸ по которой сложную мицеллу следует рассматривать скорее как агрегат одновалентных ионов, чем сложный многовалентный ион. Возможно также, что понижение степени ионизации мыла не является необходимым для явления высаливания. Работа Лэба, взятая в связи с изысканиями, произведенными в лабораториях автора настоящего труда, указывает, что понижение разности потенциалов белковых систем происходит не вследствие понижения ионизации солей белка, как это часто предполагалось, а в силу наблюдаемого эффекта Доннана. В желатиновых системах, где разность была снижена до очень малой величины, мы не обнаруживаем при помощи каломель-

ного электрода снижения ионизации хлористой желатины. Больше того, здесь даже не обнаруживается необходимой предпосылки такого понижения ионизации, чтобы можно было говорить о наличии явления.

Адсорбция

Джиббс (Gibbs) показал, что концентрация растворенного вещества должна быть больше у поверхности, чем в основной массе раствора, где натяжение меньше. Со времени открытия Джиббса стремились применить его для объяснения того факта, что вещества, обладающие большой удельной поверхностью, понижают концентрацию растворенного вещества в различного рода растворах, с которыми они приходят в соприкосновение. Ошибочность таких выводов из теории Джиббса состоит в том, что он имел в виду понижение поверхностного натяжения исключительно в том случае, когда вещество находится в растворе. Во многих случаях не возможно было определить действительную концентрацию растворенного вещества в слое, непосредственно соприкасающемся с поверхностью вещества, вызывающего понижение концентрации растворенного вещества в основной массе раствора. Поэтому всякие заключения о причинах такого понижения концентрации представляются спорными. Однако был найден способ измерить концентрации поглощенных растворов в отношении желатины, что в значительной мере помогло осветить вопрос о явлении, известном под названием адсорбции.

Термин «адсорбция» означает удаление растворенного вещества из раствора при помощи вещества, приводимого в соприкосновение с раствором. Эмпирическая формула, предложенная Фрейндлихом,¹⁸ приблизительно совпадает с данными некоторых опытов при условии, что обе константы формулы будут подобраны соответствующим образом. Формула может быть представлена в следующем виде:

$$w = ax^b,$$

где w есть количество растворенного вещества, удаленного из раствора на единицу адсорбирующего вещества, x — конечная концентрация растворенного вещества; a и b — константы, подобранные для каждого случая. Фрейндлих упоминает, что b может колебаться в пределах от 0,1 до 0,5, тогда как значение a колеблется значительно больше.

Уравнение удовлетворяет весьма разнообразным данным, поскольку константы могут быть подобраны в широких границах. Однако уравнение это не дает полного объяснения.

Возвращаясь снова к табл. 14, мы находим, что общее количество хлоридона в желатиновом студне в состоянии равновесия выражается $V(y + z)$.

Рассматривая это количество как адсорбированное и являющееся функцией начальной концентрации водородных ионов, мы можем написать уравнение Фрейндлиха;

$$V(y + z) = ax^b.$$

Подобрав из двух определений значения a и b , мы получаем уравнение уравнение в следующем виде:

$$V(y + z) = 7,33x^{0,42}.$$

Тогда мы можем начертить кривую общего количества связанной и свободной соляной кислоты, поглощенной студнем. Эта кривая весьма близко подходит и совпадает с результатами вычислений и опытов, приведенных в табл. 14, хотя совпадение получается и не столь точное, как в случаях, приведенных в двух колонках таблицы. Нанеся графический $\log V(y+z)$ вышеприведенного уравнения против $\log x$, мы получаем линию, тогда как данные, приведенные в табл. 14, полученные опытным путем, никогда не дают совершенно прямой линии, а всегда отклоняются в тех же направлениях, как и данные той же таблицы, полученные вычислениями.

Кривая концентрации хлорида желатины, представленная на рис. 9, может быть выражена приблизительно при помощи формулы Фрейндлиха, если принять $z = 0,10x^{0.3}$. Эта формула удобна для приблизительного (в ограниченных пределах) представления о ходе реакции.

Адсорбция ионогенов белковыми студнями представляет собой явление образования химического соединения, усложненное разделением системы на фазы. В случае адсорбции ионов хлора поверхностью золота природа сил, действующих в этом процессе, еще не вполне выяснена, но как в этом, так и в других, трудно определенных случаях адсорбции, представляется весьма полезным воспользоваться аналогией с равновесием в системе белок — электролит. В случае адсорбции гидрофобными коллоидами, мы должны рассматривать две фазы раствора, аналогичные фазам желатиновых систем, причем пленка раствора, обволакивающая частицы коллоида, будет соответствовать раствору, поглощенному желатиновым студнем.

Читатель, интересующийся этими вопросами, может найти в работах Кона, ³ Хитчкока, ²⁸ Лэба²⁹ и Бога ⁴ некоторые, более разработанные данные современных теорий физической химии белков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beans H. T. and Eastlack H. E., The electrical synthesis of colloids. «J. Am. Chem. Soc.», 37, 2667, 1915.
2. Bogue R. H., Properties and constitution of glues and gelatines. «Chem. Met. Eng.», 23, 61, 1920.
3. Bogue R. H., The sol-gel equilibrium in protein systems. «J. Am. Chem. Soc.», 44, 1313, 1922.
4. Bogue R. H., The chemistry and technology of gelatin and glue. 1922, Mc. Graw-Hill Book Co, New York.
5. Cohn E. J., The physical chemistry of the proteins. «Physiol. Rev.», 5, 349, 1925.
6. Cohn E. J., Gross J. and Johnson O. C., The isoelectric points of the proteins in certain vegetable juices. «J. General Physiol.», 2, 145, 1919.
7. Coulter C. B., The isoelectric point of red blood cells and its relation to agglutination. Ibid., 3, 309, 1921.
8. Davis C. E. and Oakes E. T., Further studies of the physical characteristics of gelatin solutions. «J. Am. Chem. Soc.», 44, 464, 1922.
9. Donnan F. C., The theory of membrane equilibrium in the presence of a nondialyzable electrolyte. «Z. Electrochem.», 17, 572, 1911.
10. Donnan F. O., The theory of membrane equilibria. «Chem. Reviews», 1, 73, 1924.
11. Dumanski A., The conductivity of electrolytes in aqueous gelatin solutions. «Z. physik. Chem.», 80, 553, 1907.
12. Fodor A., Studies of the colloidal state of proteins in yeast extract. «Kolloid-Z.», 27, 58, 1920.
13. Freundlich H., Colloid and capillary chemistry. English translation by H. S. Hatfield, 1926, Methuen & Co, London.

14. Freundlich H. and Nathanson A., Chemical relations in mixtures of sols. «Kolloid-Z.», 29, 16, 1921.
15. Gortner R. A. and Hoffmann W. A., Physico-chemical studies of proteins. «Colloid Symposium Monograph», 2, 209, 1925.
16. Hardy W. B., «Proc. Roy. Soc.», 66, 110, 1900.
17. Helmholtz H., «Ann. Physik.», 7, 337, 1879.
18. Higley H. P. and Mathews J. H., The absorption spectrum of gelatin as a function of the hydrogen-ion concentration. «J. Am. Chem. Soc.», 46, 852, 1924.
19. Hitchcock D. I., The combination of gelatin with hydrochloric acid. «J. General Physiol.», 4, 733, 1922.
20. Hitchcock D. I., The ionization of protein chlorides. Ibid., 5, 383, 1923.
21. Hitchcock D. I., The combination of deaminized gelatin with hydrochloric acid. Ibid., 6, 95, 1923.
22. Hitchcock D. I., The isoelectric point of gelatin at 40° C. Ibid., 6, 457, 1924.
23. Hitchcock D. I., Some consequences of the theory of membrane equilibria. Ibid., 9, 97, 1925.
24. Lamb H., Phil. Mag., 25, 52, 1888.
25. Lewis W. C. Mc. C., A system of physical chemistry. Second edition, v. II, 1919, Longmans, Green & Co, London.
26. Lloyd D. J., On the swelling of gelatin in hydrochloric acid and caustic soda. «Biochem. J.», 14, 147, 1920.
27. Loeb J., Amphoteric colloids. I. Chemical influence of the hydrogen-ion concentration. «J. General Physiol.», 1, 39, 1918.
28. Loeb J., Ion series and the physical properties of proteins. I. Ibid., 3, 85, 1920.
29. Loeb J., Ion series and the physical properties of proteins. II. Ibid., 3, 247, 1920.
30. Loeb J., Colloidal behavior of proteins. Ibid., 3, 557, 1921.
31. Loeb J., The reversal of the sign of the charge of membranes by hydrogen-ions. Ibid., 2, 557, 1920.
32. Loeb J., Donnan equilibrium and the physical properties of proteins. I. Membrane potentials. Ibid., 3, 667, 1921.
33. Loeb J., Donnan equilibrium and the physical properties of proteins. II. Osmotic pressure. Ibid., 3, 691, 1921.
34. Loeb J., Donnan equilibrium and the physical properties of proteins. III. Viscosity. Ibid., 3, 827, 1921.
35. Loeb J., The reciprocal relation between the osmotic pressure and the viscosity of gelatin solutions. Ibid., 4, 97, 1921.
36. Loeb J., The interpretation of the influence of acid on the osmotic pressure of protein solutions. «J. Am. Chem. Soc.», 44, 1920, 1922.
37. Loeb J., Hydrophilic and hydrophobic colloids and the influence of electrolytes on membrane potentials and cataphoretic potentials. «J. General Physiol.», 6, 307, 1924.
38. Loeb J., Proteins and the theory of colloidal behavior. Second edition, 1924, Mc. Graw-Hill Book Co, New York.
39. Loeb J. and Kunitz M., Valency rule and alleged Hofmeister series in the colloidal behavior of proteins. «J. General Physiol.», 5, 665, 1923.
40. Loebel Z. C., The behavior of deaminized gelatin. Dissertation, Columbia University, 1926.
41. Lottermoser A., Contribution to the theory of the coagulation of hydrosols. «Kolloid-Z.», 6, 78, 1910.
42. Mc Bain J. W., Colloid chemistry of soap. Brit. Assoc. Advancement Science, Third Report on Colloid Chemistry, 2, 1920.
43. Mc Bain J. W. and Salmon C. S., Colloidal electrolytes. Soap solutions and their constitution. «J. Am. Chem. Soc.», 42, 426, 1920.
44. Meunier L. and Rey G., Isoelectric points of wool and silk fibrin. «Cuir tech.», 16, 129, 1927.
45. Michaelis L. and Bien Z., Isoelectric point of carbon monoxide hemoglobin and of reduced hemoglobin. «Biochem. Z.», 67, 198, 1914.
46. Michaelis L. and Davidson H., «Biochem. Z.», 33, 456, 1911; 39, 496, 1912; 41, 192, 1912.

47. Michaelis L and Orineff W., The isoelectric point of gelatin. *Ibid.*, 41, 373, 1912.
48. Michaelis L. and Mendelsohn A., *Ibid.*, 65, 1, 1914.
49. Michaelis L. and Pechstein H., *Ibid.*, 47, 260, 1914.
50. Michaelis L. and Takahashi D., *Ibid.*, 29, 439, 1910.
51. Oakley H. B., Origin of the charge on colloidal particles. *J. Phys. Chem.*, 30, 902, 1926.
52. Porter E. C., Swelling of hide powder. *J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.*, 5, 259, 1921; 6, 83, 1922.
53. Procter H. R., The structure of organic jellies. *Proc. Seventh Intern. Congress of Applied Chemistry*, London, 1909.
54. Procter H. R., Action of dilute acids and salt solutions upon gelatin. *Kolloid-chem. Beihefte*, 1911; *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 6, 270, 1911.
55. Procter H. R., Equilibrium of dilute hydrochloric acid and gelatin. *J. Chem. Soc.*, 105, 313, 1914.
56. Procter H. R. and Wilson J. A., The acid-gelatin equilibrium. *Ibid.*, 109, 307, 1916.
57. Quincke. *Ann. Physik.*, 113, 513, 1861.
58. Rona P. and Michaelis L., *Biochem. Z.*, 28, 193, 1910.
59. Sheppard S. E. and Elliott F. A., The reticulation of gelatine. *Ind. Eng. Chem.*, 10, 727, 1918.
60. Sheppard S. E. and Sweet S. S., The elastic properties of gelatin gellies. *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 339, 1921.
61. Sheppard S. E., Sweet, S. S. and Benedict A. J., Elasticity of purified gelatin jellies as a function of hydrogen-ion concentration. *Ibid.*, 44, 1857, 1922.
62. Smith C. R., Mutarotation of gelatin and its significance in gelation. *Ibid.*, 41, 135, 1919.
63. Sørensen S. P. L., *Comptesrendus trav. lab. Carlsberg*, 12, 1915 — 17.
64. Thomas A. W. and Foster S. B., The behavior of deaminized collagen. *J. Am. Chem. Soc.*, 499, 1926.
65. Thomas A. W. and Frieden A., Ferric salt as the solution links in the stability of ferric oxide hydrosol. *Ibid.*, 45, 2522, 1923.
66. Thomas A. W. and Johnson L., The mechanism of the mutual precipitation of hydrosols. *Colloid Symposium Monograph*, 1, 187, 1923.
67. Thomas A. W. and Kelly M. W., The isoelectric point of collagen. *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 195, 1922.
68. Thompson F. C., Structure of gelatin solutions. *J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.*, 3, 209, 1919.
69. Wilson J. A., Theory of colloids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 1982, 1916.
70. Wilson J. A. and Daub G., A critical study of bating. *Ind. Eng. Chem.*, 13, 1137, 1921.
71. Wilson J. A. and Gallun A. F., Jr. The points of minimum plumping of calfskin. *Ibid.*, 15, 71, 1923.
72. Wilson J. A. and Wilson W. H., Colloidal phenomena and the absorption formula. *Ibid.*, 40, 886, 1918.

VI

МИКРООРГАНИЗМЫ И ЭНЗИМЫ

Кожевенные заводы положительно кишат микроорганизмами, и их можно назвать одновременно невидимыми друзьями и врагами кожевников. Одна из наиболее трудных задач, которую приходится разрешать кожевнику, заключается в предохранении шкур от повреждений микроорганизмами. В области изучения этих вопросов сделаны лишь первые робкие шаги, но надо надеяться, что в результате детальных исследований представится возможным регулировать деятельность микроорганизмов в кожевенных процессах с такой же точностью, с какой в настоящее время регулируются некоторые химические процессы.

Мир растений подразделяется на четыре основных класса: *Spermatophyta*, или растения, размножающиеся семенами; *Bryophyta*, или моховые растения; *Pteridophyta*, или папоротниковые растения и наконец *Thallophyta*, или бактерии, дрожжевые грибки и плесени, которые являются микроорганизмами. Многие из них очень распространены на кожевенных заводах.

Thallophyta представляют собой простейшие растения, которые никогда не развивают корней, стеблей и листьев. Те из них, которые содержат хлорофилл, называются *Schizophyta*, или голубовато-зеленые водоросли; те же одноклеточные растения, которые размножаются только делением клетки и не содержат хлорофилла, известны под названием *Schizomycetes*, или бактерий. Одноклеточные и многоклеточные растения, размножающиеся иными, кроме простого деления клетки способами и не содержащие хлорофилла, называются *Fungi* и включают дрожжевые грибки и плесени.

Бактерии

Бактерия представляет собой растение, состоящее из одной клетки, не содержащее хлорофилла и размножающееся только делением. Бактериальные клетки бывают обычно трех форм: сферические, прямые палочки и изогнутые палочки. Сферические клетки называются *кокки*; прямая палочка — *бацилла*; согнутая палочка — *спирилла*. Бактерии настолько малы, что в качестве единицы измерения обычно берется микрон (μ), т. е. одна тысячная миллиметра. Размер обыкновенной бактерии лежит в пределах от 0,5 до 10 μ . Бактерия средней величины может иметь объем в $1\mu^3$, т. е. иными словами для заполнения пространства 1 см³ потребовался бы один триллион бактерий. Из всех соков кожевенного производства наиболее сильно заражены бактериями мягильные соки. Подсчеты, произведенные в лабораториях автора

настоящего труда, показали, что максимальное содержание бактерий в мягильных соках составляет немного более одного миллиарда в кубическом сантиметре. Это колоссальное количество бактерий занимает всего лишь около 0,1 % объема жидкости и весит приблизительно 1 мг.

Бактерии размножаются путем деления клетки. Клетка растет до тех пор, пока одно из ее измерений почти удвоится, после чего она разделяется на две самостоятельных клетки. Некоторые бактерии во время своего роста производят споры. Спора обычно более жизнеспособна, чем производящая ее клетка. Поэтому была выдвинута теория, по которой образование спор является не способом размножения, а скорее представляет собой защиту от влияния неблагоприятной среды.

Во время размножения бактерий клетки не всегда отделяются друг от друга, но часто соединяются вместе, образуя характерные группы, по которым их можно опознать. Такое групповое образование длинных цепей палочкообразных бактерий показано на фот. 47, — *бациллы* из отмоленной воды. Клетки просто удлиняются и затем делятся на двое, но остаются связанными между собою и как бы образуют длинные цепи. Когда таким способом делятся сферические клетки, образуя длинные цепи, они называются *стрептококками*. Когда они образуют группы неправильной формы, то носят название *стафилококки*; соединенные попарно, они называются *диплококками*. *Спириллы* очень редко встречаются в виде групп.

Некоторые бактерии обладают органами передвижения, так называемыми *флагеллами*. Это — в высшей степени тонкие *протоплазматические* нити, которые служат для передвижения организма в жидкости при помощи штопорообразных движений. *Бациллы*, показанные на фот. 48, снабжены *флагеллами*. Каждому виду бактерии свойственны свой особый размер, число и расположение *флагелл*.

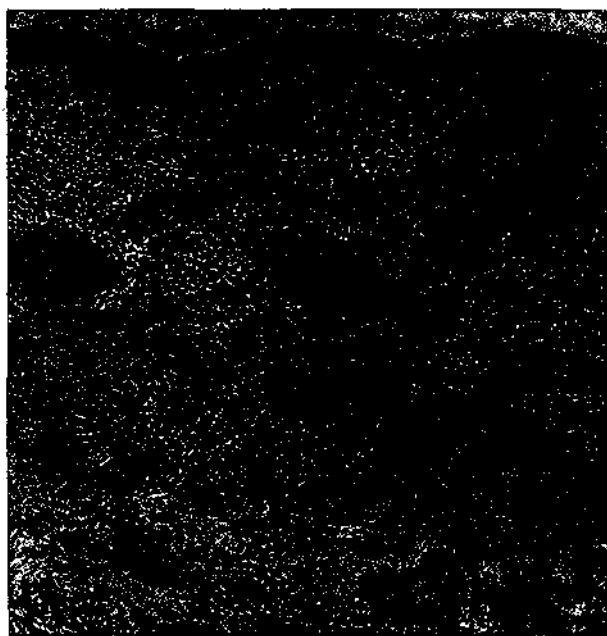
Бьюкенен (Buchanan) ⁴ произвел очень интересный подсчет скорости размножения бактерий в идеальных условиях. Большинство наиболее активных бактерий достигает полной зрелости и затем разделяется на две самостоятельных клетки в течение 30 мин. Если предположить, что этот процесс будет непрерывно повторяться в течение двух суток, то из одной клетки число бактерий должно возрасти до 2^{48} , а их общий вес превысит триллион тонн. Образование такой массы бактерий, разумеется, невозможно ввиду отсутствия необходимых питательных веществ, а также потому, что сами бактерии выделяют вещества, препятствующие их размножению.

Деятельность бактерий состоит: в питании, которое сводится к *диффузии* растворенной пищи через клеточные стенки бактерий и к соответствующей реакции внутри клеток, в росте и размножении, а также в образовании веществ, которые *диффундируют* из клетки в раствор, содержащий в себе самые бактерии в *супердиффузионном* состоянии. Последние вещества — *экскременты* бактерий — нередко имеют очень важное значение. Так как *коллаген* животной шкуры не растворим, то он не может *диффундировать* в клетку бактерии, но бактерия может выделить *протеолитический* фермент, который *гидролизует* *коллаген* и образует растворимые продукты. Последние обладают способностью к *диффузии* через стенки клетки и внутрь ее, где они способствуют образованию большого количества тех же ферментов, которые

диффундируют из клетки бактерии в раствор и содействуют гидролизу коллагена. Бактериальные клетки различных видов могут выделить весьма разнообразные активные вещества.

Порча шкур бактериями

С момента съемки шкуры до последней стадии выработки из нее готовой кожи должны приниматься меры, предохраняющие шкуры от действий бактерий. Парные шкуры быстро заражаются бактериями из окружающей среды. Растворимые белки, содержащиеся в шкуре,



Фот. 41. Вертикальный срез готовой кожи (опойка) (показывающий непораженную часть лицевого слоя).

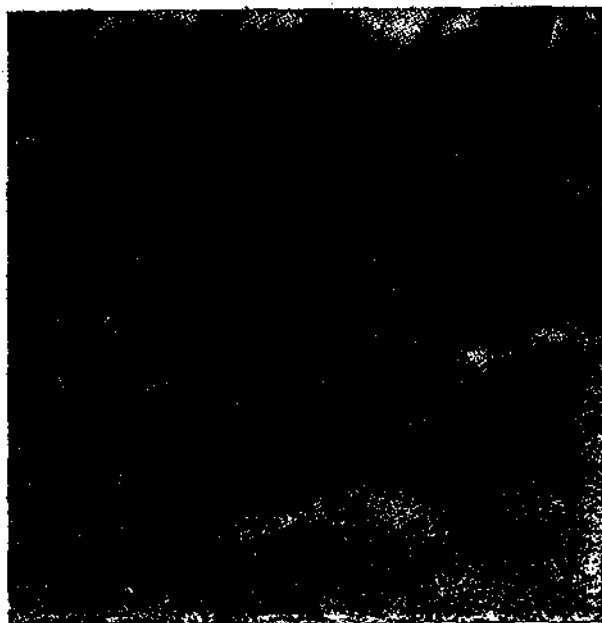
Место: круп. Толщина среза: 20 μ . Окраски: не было произведено. Дубление: хромовое. Окуляр: 5X. Объектив: 8мм. Фильтр Ратгена — желтый K. Сила увеличения: 250 диаметров.

представляют собой идеальную питательную среду для протеолитических бактерий, они быстро размножаются и выделяют энзимы, обладающие способностью разрушать коллагеновые волокна шкуры. Способы предохранения шкур от таких повреждений описаны в гл. VII.

Несмотря однако, на принимаемые меры предосторожности, многие шкуры портятся под действием бактерий. Хотя повреждение шкуры происходит до дубления, но последствия его могут обнаружиться лишь по окончании процесса дубления. Наиболее часто шкуры портятся от плохой консервировки, хранения в слишком теплом помещении, или же от отмоки в слишком теплой или грязной воде. Условия, вызывающие порчу, до сих пор не вполне изучены. Различные условия вызывают, повидимому, разные виды повреждения. Так, например, в

некоторых случаях поражается только лицевая сторона шкуры, в других — слои, через которые проходят кровеносные сосуды и накопец части шкуры, отделяющие термостатический слой от сетчатого (ретикулярного). Примеры таких повреждений недавно приводились Вильсоном и Добом¹⁹.

На фот. 41 и 42 показаны вертикальные срезы опойка хромового дубления, который после дубления и отделки оказался покрытым пятнами наподобие веснушек. Поверхность шкуры оказалась заполненной колониями бактерий, распределенными по всей площади шкуры. На фот. 41 показано пространство между пятнами, не пораженное



Фот. 42. Вертикальный срез готовой кожи (опоек) (показывающий пораженную часть лицевого слоя).

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Окраски: не было произведено. Дубление: хромовое. Окуляр: 5X. Объектив: 8 мм. Фильтр Раттена: желтый К. Сила увеличения: 250 диаметров.

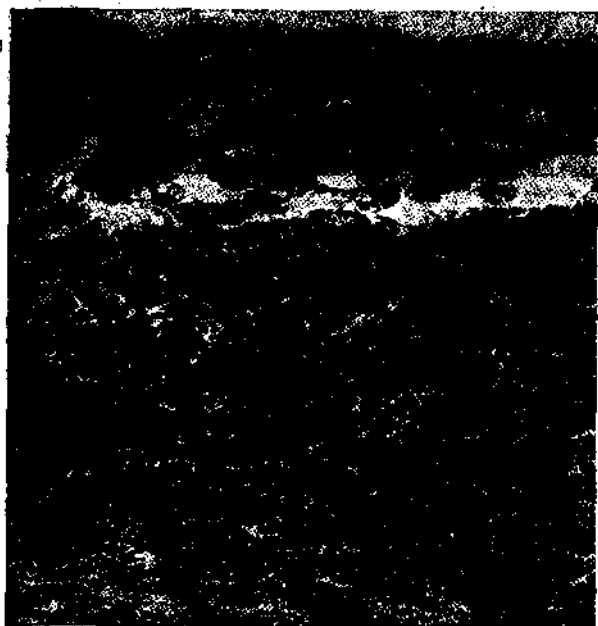
бактериями, а на фот. 42 — одно из таких пятен. Пораженными оказались лишь тонкие волокна на самой поверхности и притом на глубину менее 0,01 мм. Однако после отделки и лощения кожи пятна заметно выделялись. Хотя порча шкуры произошла до дубления, она оставалась незаметной до окончания отделки.

На фот. 43 показан вид повреждения, сходный с вышеописанным. Здесь повреждены были исключительно волосяные сумки шкуры. Крохотные волокна, которыми выложены сумки, были повреждены и частично разрушились. В образовавшиеся пустоты во время производственных процессов набивалась грязь и материалы отделки. В результате по окончании отделки на готовой коже, выступили пятна, сильно понизившие ее рыночную стоимость.



Фот. 43. Вертикальный срез готовой кожи (опоек) (показывающий поврежденную волосяную сумку).

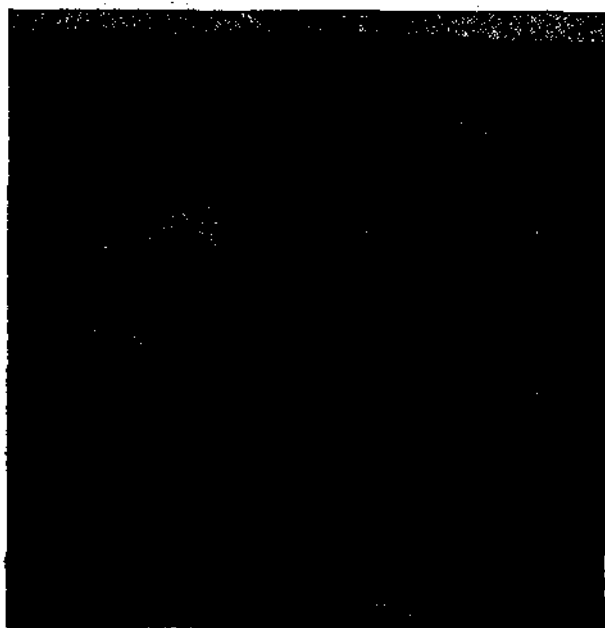
Место: круп. Толщина среза: 30 μ . Окраски: произведено не было. Дубление: хромовое. Окуляр: 5X. Объектив: 16 мм. Фильтр Раттена: желтый E. Сила увеличения: 120 диаметров.



Фот. 44. Вертикальный срез готовой кожи (опоек) (показывающий причину слабости лицевого слоя).

Место: хребет. Толщина среза: 30 μ . Окраски: произведено не было. Дубление: растительными соками. Окуляр: снят. Объектив: 16 мм. Фильтр Раттена: сине-зеленый H. Сила увеличения: 50 диаметров.

К дефектам некоторых видов кожи, выделанных из легких шкур, относятся проступающие на лицевой стороне готового товара очертания кровеносных сосудов. Этот дефект становится заметным только после просушки и отделки кожи. На фот. 45 снят срез хромового опойка, взятого под прямым углом к линии направления сосудов. На снимке можно видеть, что волокнистая часть, окружающая кровеносные сосуды, как бы изъедена. При лощении готовой кожи места, где проходят эти внутренние каналы, испытывают меньшее давление. Поскольку более темная окраска кожи зависит от степени давления, то те места готовой кожи, где проходят кровеносные сосуды, принимают более



Фот. 45. Вертикальный срез готовой кожи (опоек) (взято под прямым углом к оголившейся вгне).

Место пола. Толщина среза: 40 μ . Окраски: произведено не было.
Дублине: хромовое. Окуляр: снят. Объектив 16 мм. Фильтр
Раттена: желтый К. Сила увеличения: 50 диаметров.

светлую окраску. Этот вид повреждения встречается часто на тех шкурах, где в результате неправильной консервировки развились гнилостные процессы. Интересно отметить, что иногда система кровеносных сосудов может быть сильно поражена, тогда как волокна лицевой стороны шкуры не имеют никаких повреждений. Это наводит на мысль, что кровь, оставшаяся в шкурах, служит источником заражения бактериями.

На фот. 46 показан срез другого куска хромового опойка, в котором кровеносный сосуд проходит параллельно плоскости среза. Здесь повреждение увеличилось при операции лощения. Убытки от понижения качества кожи благодаря «венозному рисунку» особенно значительны для верхнего товара, но ощутительны они также и в тяжелых кожах.

Фот. 44 изображает срез опойка растительного дубления лицевого слоя. Шкура до дубления была поражена бактериями в области сальных желез, причем было разрушено большинство волокон, на границе термостатического и ретикулярного слоев шкуры, тогда как волокна лицевого слоя остались нетронутыми.

Кожевникам известны некоторые способы, замедляющие деятельность бактерий. Шкуры, которые приходится хранить продолжительное время до дубления, иногда высушиваются; без воды бактерии не развиваются. При консервировании шкур применяется высокая концентрация поваренной соли, которая совершенно останавливает деятель-



Фот. 46. Вертикальный срез готовой кожи (опись) (взято параллельно к оголившейся вене).

Место: круп. Толщина среза: 40 μ . Окраска: произведено не было. Дубление: хромовое. Окуляр: снят. Объектив: 16 мм. Фильтр Раттена: желтый К. Сила увеличения 50 диаметров.

ность бактерий. Отмока производится при низкой температуре, которая также задерживает быстрое размножение бактерий. Применяются разные антисептические средства, которые убивают бактерии или задерживают их развитие. Имеется наконец еще один способ, который обещает быть самым распространенным средством борьбы с бактериями, это — регулирование значения рН в растворах, которыми обрабатываются вещества, подверженные загниванию.

Влияние степени концентрации водородных ионов

Меррилл и Флеминг (Fleming) изучали в лабораториях автора настоящего труда влияние величины рН на повреждениях сырых шкур

бактериями. Для того чтобы получить растворы с определенным значением pH, раствор $\frac{1}{30}$ моля фосфорной кислоты титровали едким натром, наблюдая за титрацией при помощи водородного электрода. В качестве буфера служил фосфат, который препятствовал сильным колебаниям значения pH после того, как в раствор были положены образцы шкур. Срезы брались от шкур после отмочки или после мягчения и помещались в растворы с определенным значением pH: их помещали в термостат при температуре 25°. Время от времени полоски вынимались и исследовались. Если полоски были взяты от отмоченных шкур, действие бактерий определялось по легкости, с какой снимался волос. Если же испытывались шкуры, подвергнутые мягчению, то о развитии действий бактерий судили по побоям¹ лицевого слоя.

При значениях pH меньше 3,0 полоски шкуры подвергались кислотному гидролизу. Между 3,0 и 4,5 кислота вызывала ослабление волоса, но признаков побоев лицевого слоя и действия бактерий не наблюдалось. Между 4,5 и 6,5 не отмечалось ни ослабления волоса, ни побоев лицевого слоя. Между 6,5 и 8,0 становились явно заметными и ослабление волоса и побои лицевого слоя, причем максимальное действие проявлялось при pH = 7,5. Действия эти особенно ясно проявлялись после двухдневного пребывания в растворе. При значениях pH свыше 8,0 побоев лицевого слоя не наблюдалось. Действие на волосные сумки, которые проявлялось в ослаблении волоса, постепенно уменьшалось по мере того, как значение pH повышалось от 7,5 до 10,5; свыше последнего значения pH это действие опять усиливалось скорее уже под влиянием щелочи, чем бактерий.

Описанные опыты указывают, что максимальный риск повреждений бактериями бывает, когда шкуры обрабатываются растворами, в которых значение pH находится между 6,5 и 8,0.

Как производится подсчет бактерий

Интересные данные о развитии бактерий во многих растворах кожаного производства можно получить путем подсчета бактерий. В Америке для этой цели обыкновенно пользуются методом, принятым Американской ассоциацией народного здравоохранения. В настоящей главе можно ограничиться описанием общих принципов этого метода (подробно см. книгу Ассоциации).

Проба жидкости берется в бутылку, которую предварительно стерилизуют; по возможности немедленно после взятия пробы жидкость разбавляется в желаемых пропорциях стерилизованной водой. В тех случаях, когда у бактериолога нет никакого представления о том, каковы могут быть результаты подсчета бактерий, он должен взять следующие концентрации испытываемой жидкости, разбавляя ее стерилизованной водой: 1; 10; 100; 1 000; 10 000; 100 000; 1 000 000; 10 000 000 и 100 000 000. Как только жидкость разбавлена в одной из указанных пропорций, ее сильно взбалтывают и часть отливают для приготовления следующей по порядку концентрации. Одновременно другую часть пробы смешивают с питательной средой. Берут 1 см³

¹ Побоем называется повреждение лица, представляющее как бы укол на лице с булавоочную головку. (Примеч. ред.)

раствора бактериальной жидкости в чашечке Петри и смешивают с 10 см³ питательной среды, приведенной в жидкое состояние при 40°. Затем дают смеси как можно скорее затвердеть. Если питательная среда содержала желатину, пластинки, с культурой держат в инкубаторе при 20°; если же культура разводится на агаре, то температура опыта должна быть 37°. Разумеется, следует принять меры предосторожности, чтобы в посев не проникли другие организмы кроме тех, которые содержались в первоначальном растворе. Детали описываемого метода содержат указания, каким путем можно избежать такого заражения посевов. Пластинки с желатиновой средой выдерживают в инкубаторе в течение 48 час., а пластинки с агарной средой — 24 часа.

Оба инкубатора оставляются затемненными и должны быть насыщены влагой и иметь хорошую вентиляцию.

По окончании инкубационного периода видимые простым глазом колонии бактерий рассматривают при помощи граверных луп силой увеличения в два с половиной диаметра и фокусным расстоянием 90 мм. При подсчете под лупой числа бактерий лучше пользоваться пластинками, содержащими от 30 до 300 колоний. Предполагается, что каждая колония развилась из одного организма первоначального раствора.

В качестве примера мы можем взять подсчет бактерий в воде, использованной для отмочки партии соленых телячьих шкур. При инкубационной температуре в 37° и питательной среде из агара все концентрации ниже $\frac{1}{1000}$ первоначального раствора дали так много колоний, что подсчет их оказался невозможным. На пластинке с концентрацией раствора $\frac{1}{10000}$ оказалось 102 колонии бактерий; при $\frac{1}{100000}$ — 11 колоний и при концентрации $\frac{1}{1000000}$ — только 2 колонии. Поскольку число 102 находится между 30 и 300, признанными наиболее удобными, оно и было взято для подсчета. 102, помноженное на 10 000, т. е. концентрацию раствора, дают 1 020 000 организмов, содержащихся в 1 см³ первоначальной воды отмочного чана. Подсчет бактерий в желатиновой среде при 20°, произведенный по тому же методу, дал в итоге 12 500 000. Это указывает на то, что в питательной среде из агара могли развиваться лишь 8% того числа организмов, которые развились при посеве на желатине в инкубационной температуре, в 20°. Такое явление может быть объяснено лишь тем, что температура отмочных чанов на практике никогда не превышает 15°, а потому организмы, быстрее всего развивающиеся в жидкости отмочных чанов, оказались неспособными развиваться при температуре 37°. Продление периода инкубации не давало никакого эффекта. Среднее число бактерий, полученное из подсчетов, производившихся в течение целого года, дает около 1 млн. при 37° и 12 млн. при 20°.

Опыты с водой, содержавшей до отмочки 44 частижидкого хлора на миллион частей воды, дали следующие подсчеты по пробам, взятым по окончании отмочки: при 20° — 28 600, а при 37° — 33 000. Это указывает, что жидкий хлор оказал большее действие на организмы, развивающиеся при низкой температуре.

Разница подсчетов одной и той же пробы, произведенной при различных температурах или в различных питательных растворах, часто бывает настолько велика, что возникает вопрос, как следует понимать слово «подсчет». По этому поводу надо сказать, что вообще не следует

слишком строго принимать итоги официального подсчета. Например, когда последний дает 1 000, то это не означает, что данная проба содержит *только* 1 000 бактериальных клеток на 1 см³ раствора. Это означает лишь, что она содержит *по крайней мере* 1 000 клеток, но *может* содержать значительно больше. Подсчеты сравнимы, если они произведены при возможно одинаковых условиях. Химик, пользующийся официальным методом при изучении практического процесса, должен понимать условность этого метода, иначе он рискует стать в затруднительное положение. Это иллюстрируется работой Вильсона и Воллмара (Vollmar)²¹ о влиянии соли на численность бактерий в отмочных водах на кожевенных заводах.

Влияние солей

Когда производились подсчеты бактерий в воде, использованной для отмоки мокросоленых опойков, то численность бактерий оказывалась больше, если вместо дистиллированной воды или воды из водопровода для разбавления брали стерилизованную отмочную воду. Вначале это объясняли тем, что пользование отмочной водой создает среду, почти одинаковую с той, в которой первоначально развивались бактерии. Однако дальнейшие исследования обнаружили, что это явление происходит благодаря присутствию соли в воде, которой разбавляется проба, взятая из отмочного чана.

Наличие соли ведет к увеличению или уменьшению численности бактерий в зависимости от рода и концентрации соли, находящейся в питательной среде, и независимо от того, содержалась ли соль в самой пробе или ее специально туда добавляли. В тех случаях, когда подсчет бактерий производят в целях изучения влияния антисептиков на жизнь бактерий в воде с различной концентрацией соли, необходимо знать, до каких пределов соль может изменять численность бактерий. Поэтому было произведено исследование о влиянии добавления различных солей в питательную среду на количество бактерий в воде, использованной для отмоки соленых опойков. Некоторые типичные результаты, полученные при этих исследованиях, приводятся ниже.

Все подсчеты производились по методу Американской ассоциации народного здравоохранения кроме случаев, давших отклонения. Эти случаи в дальнейшем изложении будут выделены. Отмочные воды, численность бактерий в которых приводится ниже, содержали в среднем около 0,03 моля хлористого натрия на литр. Указанное количество было доведено до незначительной величины разбавлением первоначальной пробы до производства посева, стерилизованной водой. Это представлялось необходимым, чтобы довести количество колоний на каждой пластинке до пределов, требуемых данным методом подсчета.

В каждом случае были проведены параллельные опыты с отмочной водой, разбавленной перед производством посевов до концентрации $\frac{1}{10\ 000}$ и $\frac{1}{100\ 000}$.

В качестве основы питательной среды был взят агар марки «Бакто» (продукт «Digestive Ferments Co», Detroit) и не делалось различия между соединенными и несоединенными неограниченными составными частями этой среды. Во всех опытах брался один и тот же образец агара. Соли, предварительно разведенные в воде, непосредственно вводились

в питательную среду до ее стерилизации. Была учтена также вся важность регулирования концентрации водородных ионов, а поэтому каждый раз перед инкубацией и после нее производилось определение величины pH, которая во всех случаях не выходила за пределы 6,9 — 7,10. Очень многие чистые культуры, полученные из проб отмоочных вод, были исследованы под микроскопом, но разнообразие наблюдаемых разновидностей было столь велико, что детальное описание их выходило бы за пределы настоящей работы.

Влияние повышенной концентрации хлористого натрия показано на рис. 29. Все подсчеты бактерий относятся к одному и тому же образцу отмоочной воды; разница заключается только в различных концентрациях соли в питательной среде. Без добавления соли подсчет бактерий по официально принятому методу показал 610 тыс. на 1 см³, но при дальнейшем увеличении концентрации соли эта цифра увеличивалась до максимума в 11 млн. при концентрации соли в 0,05 моля на литр. После этого количество бактерий неуклонно уменьшалось и при концентрации свыше 1 моля доходило почти до нуля. Добавление 0,05 моля хлористого натрия на литр раствора питательной среды имело результатом увеличение числа колоний в 18 раз против среды, не содержащей соли. Что это явление обязано своим происхождением не только ускорению размножения, доказывается тем, что продление инкубационного периода с 48 час. до недели не изменяло численности бактерий. Были также приняты меры против возможных случайностей при производстве посевов большого числа пробы из одного образчика отмоочной воды. Для этого делались попеременно посевы то в среду, содержащую соль, то в среду без соли. В результате повторных посевов из одного и того же образчика наблюдалось постепенное увеличение количества бактерий в среде, не содержащей соли, — от 610 тыс. до 960 тыс. (повышение совершенно незначительное по сравнению с увеличением до 11 100 тыс., наблюдаемым при добавлении 0,05 моля хлористого натрия). Многочисленные повторные опыты показали, что это явление носит общий характер.

Кривые на рис. 30 дают сравнение влияний различных галоидных солей калия на количество бактерий в другом образчике отмоочной воды. При концентрациях в 0,01 моля и менее на литр все соли увеличивали количество бактерий, причем их эффективность распределя-

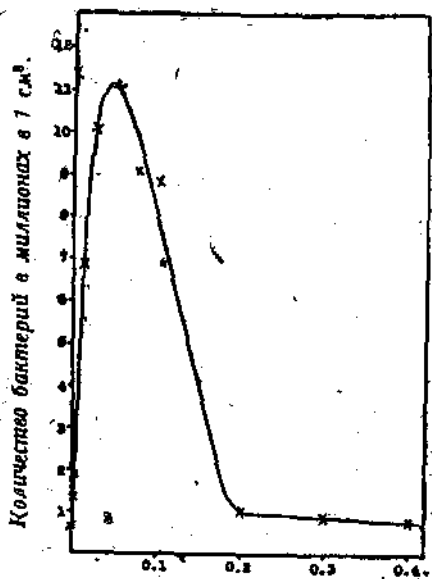


Рис. 29. Влияние концентрации хлористого натрия на количество бактерий в отмоочной воде микросоленого опойка.

лась в следующем порядке: $KF > KI > KBr > KCl$. Точки максимума имеются на всех кривых, а при увеличении концентрации все соли уменьшают количество бактерий. Порядок эффективности в этом направлении в точности совпадает с порядком увеличения численности бактерий при низких концентрациях солей. Там, где первоначальный подъем кривой очень резкий, максимум достигается в более низкой точке и соответствует более слабой концентрации соли.

Третий образчик отмоченной воды был использован для определения влияния сернокислого натрия и хлористого кальция на количество

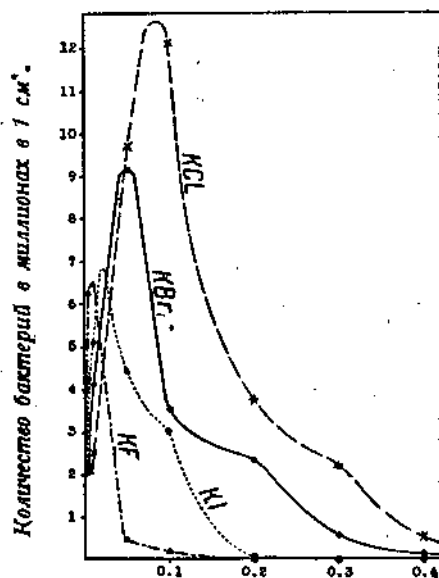


Рис. 30. Влияние концентрации галлоидных солей калия на количество бактерий в отмоченной воде мокросоленого опойка.

Концентрация соли в молях на 1 л питательной среды.

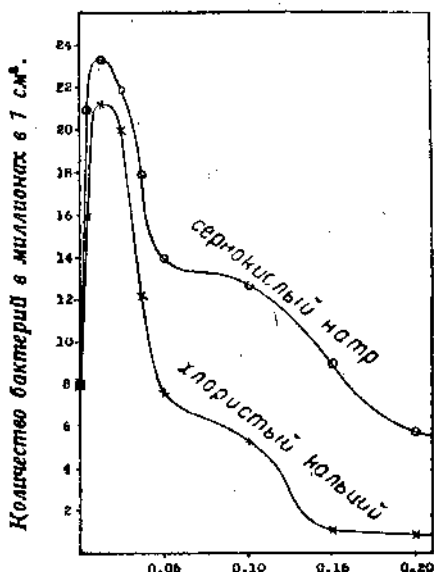


Рис. 31. Влияние концентрации сернокислого натрия и хлористого кальция на количество бактерий в отмоченной воде мокросоленого опойка.

Концентрация соли в питательной среде (в молях на литр).

бактерий. Результаты этого испытания представлены на рис. 31. Общая форма всех кривых остается одинаковой, и все они дают чрезвычайно интересные точки отклонения вправо от точки максимума.

Раньше предполагали, что влияние соли сводится к созданию условий, более или менее благоприятных для размножения известных видов бактерий, но это предположение оказалось несостоятельным при свете вновь замеченных фактов.

1. Когда опыты были повторены для коротких отрезков кривой с небольшим добавлением соли, то обнаружилось, что кривые в сущности идут в горизонтальном направлении и что каждое небольшое добавление соли дает соответствующее увеличение или уменьшение численности бактерий.

2. При удлинении инкубационного периода ни на одной из данных пластинок не наблюдалось изменения в количестве колоний.

3. Сильное взбалтывание разведенной пробы непосредственно перед посевом в питательную среду вызывало большое увеличение числа бактерий. По этому вопросу характерен следующий пример. Взбалтывание пробы в течение 15 сек. дало в результате подсчета колоний 280 тыс. бактерий на 1 см^3 ; взбалтывание в течение 1 мин. — 670 тыс.; 2 мин. — 1 220 тыс.; 3 мин. — 1 790 тыс.; 5 мин. — 2 430 тыс. Таким образом количество бактерий увеличилось более, чем в восемь раз в результате простого энергичного взбалтывания пробы в течение 5 мин. перед производством посева.

Более вероятное объяснение заключается в том, что все бактерии образчика развиваются во время инкубации по крайней мере в более слабых растворах соли. Разница в результатах подсчета происходит от того, что одна колония, наблюдаемая в чашечке Петри, может быть образована различным числом бактерий, первоначально содержащихся в пробе. Бактерии, заключающиеся в пробе, можно таким образом представить в виде групп или сгустков, состоящих из многих самостоятельных клеток. Соль, взятая в малых количествах, увеличивает степень раздробления бактерий, в результате чего в чашечке Петри образуется большее число колоний, хотя бы даже общее число отдельных бактерий не изменялось под влиянием соли. Большие количества соли ведут коагуляциями бактерий и дают меньшее число колоний. При взбалтывании сгустки бактерий, по крайней мере временно, разбиваются на более мелкие группы.

Суспензия бактерий приравняется таким образом к коллоидному раствору простых веществ, как например металлического золота, в присутствии электролитов. Лэб¹¹ изучал влияние концентрации разнородных ионогенов на разность потенциалов на поверхности частиц в различного рода коллоидальных растворах. Так, например, влияние концентрации хлористого натрия на коллоидальное золото выразилось в том, что разность отрицательных потенциалов достигала максимума при концентрации хлористого натрия приблизительно в 0,005 моля на литр, а свыше этого значения разность потенциалов падала. Норсроп и де-Крюиф (de Kruif)¹⁴ показали, что разность потенциалов на поверхности бактерий в значительной степени находится под влиянием изменяющейся концентрации электролита, совершенно так же, как и в случае коллоидальных дисперсий. Лэб нашел, что при падении абсолютного значения разности потенциалов на поверхности частиц золота, графита, коллодия и некоторых других веществ, находящихся в состоянии коллоидальной дисперсии ниже 15 mv, наступает образование хлопьев (*flocculation*). Вместе с тем Норсроп и де-Крюиф нашли, что такая же критическая разность потенциалов для коагуляции известных бактерий находится тоже примерно на уровне 15 mv. Дальнейшее подтверждение правильности той точки зрения, что отношение бактерий к электролитам весьма сходно с обыкновенными коллоидными растворами мы находим в работе Уинслоу (Winslow), Фалька (Falk) и Кольфильда (Caulfield).²²

Повидимому и в бактериальных суспензиях и в коллоидных растворах имеются силы, действующие в противоположных направлениях и стремящиеся урегулировать средние размеры частиц, т. е. группы

бактерий или агрегаты простых молекул. Силы сцепления действуют в сторону увеличения размеров частиц, в то время как однородные электрические заряды и притяжение молекул частиц водою направлены к уменьшению их средних размеров. Поскольку разность потенциалов на поверхности бактерий изменяется в зависимости от рода и концентрации соли, при неизменности прочих условий можно было ожидать, что среднее число бактерий в группе зависит от вида и концентрации соли, находящейся в суспензии. Это предположение полностью подтвердилось. Представляется весьма вероятным, что подсчеты, указанные на кривых, значительно ниже фактической численности бактерий. Вообще подлежит сомнению, можно ли, пользуясь указанным официальным методом, выявить действительное количество бактерий в пробе. При сравнении подсчетов было признано необходимым поддерживать концентрацию водородных ионов в питательной среде на неизменном уровне, но не менее важно, чтобы и состав был постоянным.

Микроскопическое исследование чистых культур

При описанном способе подсчета бактерий невооруженным глазом удастся рассмотреть только относительно крупные колонии, чтобы видеть отдельные бактерии, необходима специальная техника. Обыкновенная пластинка, которой пользуются для подсчетов, может содержать большое разнообразие бактерий, отдельные виды которых не легко определить. Для такого определения поступают обычно следующим образом. Концом тонкой платиновой проволоки слегка касаются поверхности одной колонии в чашечке Петри. Затем тот же конец проволоки погружают в каплю воды на чистой стеклянной пластинке и тщательно размешивают ее, чтобы бактерии ровно распределялись по всей поверхности пластинки. Мазку дают просохнуть на воздухе и затем пластинку быстро проводят несколько раз через пламя, чтобы зафиксировать мазок. Пластинку погружают в раствор выбранной краски, тщательно промывают в струе воды, высушивают и рассматривают при помощи линзы. Последнюю предварительно погружают в масло, которое затем можно смыть ксилолом. Предметное стекло может быть оставлено в качестве постоянного препарата.

Для распознавания отдельных видов бактерий практикуются разнообразные способы окраски. В книге Маллори (Mallory) и Райта (Wright) можно найти детальное описание применения метиленовой синей краски Леффлера, которой окрашены бактерии, показанные на фот. 47, и метод Вильямса, примененный при окраске флагелл (фот. 48).

После окраски и закрепления препарата бактерии можно ясно различить под хорошим микроскопом, оборудованным иммерсионным объективом.

Дрожжи

Дрожжи представляют собою организмы, состоящие каждый из одной клетки, но по своим размерам эти клетки больше, чем клетки бактерий. Обычно они размножаются процессом почкования. Настоящие дрожжи известны под названием *Saccharomycetes*. Клетки их диаметром от 2 до 12 μ и имеют сферическую или эллипсоидную форму.

Все они способны в подходящих условиях производить споры, которые различаются между собою в зависимости от вида грибов. Дрожжи из рода *Schizosaccharomyces* размножаются не почкованием, а процессом деления.

Одно из наиболее известных свойств дрожжей — это их способность обращать сахара в алкоголь и двуокись углерода. Обращение это на-



Фот. 47. Длинные цепи палочкообразных бактерий из оточных вод.

Окраска: синяя метиленовая Леффлера. Фильтр Раттена: оранжевый E_2 . Окуляр: 7,5 X. Объектив: 1,9 мм, масляный. Сила увеличения: 1 600 диаметров.

стует в результате процесса так называемой ферментации. Дрожжи действуют непосредственно только на те виды сахара, которые по своему химическому составу относятся к моносахаридам и содержат четное число атомов углерода, как например гексозы; однако одновременно дрожжи способны выделять энзимы, которые обращают полисахариды в моносахариды. Некоторые виды дрожжей производят также мальтозу, которая гидролизует мальтозу на две молекулы декстрозы; другие производят сукаразу, гидролизующую тростниковый сахар на дек-

строу и левулозу. Другие виды дрожжей производят лактазу, которая гидролизует молочный сахар в декстрозу и галактозу.

Разновидности дрожжей отличаются между собою по их способности ферментировать определенные виды сахара, по влиянию воздуха на их размножение, по развитию спор и по скорости, с которой они могут при определенных условиях вызывать ферментацию.



Фот. 48. Палочкообразные бактерии с флагами из отмо-
ченных вод.

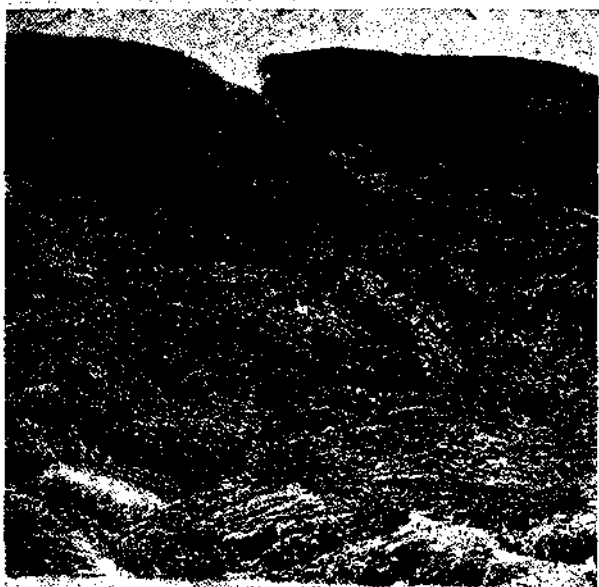
Окраска: по методу Вильямса. Фильтр Раттена: оранжевый Е₂. Окуляр:
25 X. Объектив: 1,9 мм, масляный. Сила увеличения: 2700 диаметров.

В кожевном производстве дрожжи вызывают ферментацию различных видов сахара, содержащихся в дубильных соках, причем образующийся алкоголь окисляется до кислоты, принимающей участие в процессе. Это окисление является, повидимому, результатом деятельности кислотообразующих бактерий.

Плесени

Если пищевые продукты, ткани, кожу и большинство органических веществ нашего повседневного обихода в течение нескольких дней под-

вергнуть воздействию сырого воздуха, они покрываются плесенью, так как воздух постоянно насыщен спорами плесени. На кожевном заводе сока, оставленные в спокойном состоянии на два-три дня, обычно покрываются мягким бархатистым ковром плесеней разных цветов. Кожа через несколько дней обычно тоже покрывается плесенью, которая причиняет кожевникам значительные убытки, так как оставляет на коже пятна, уничтожить которые невозможно без повреждения самой кожи. Поэтому для кожевника необходимо иметь хотя бы некоторое представление об образе жизни плесеней, а также и о том, как предотвратить появление плесневых пятен на коже.



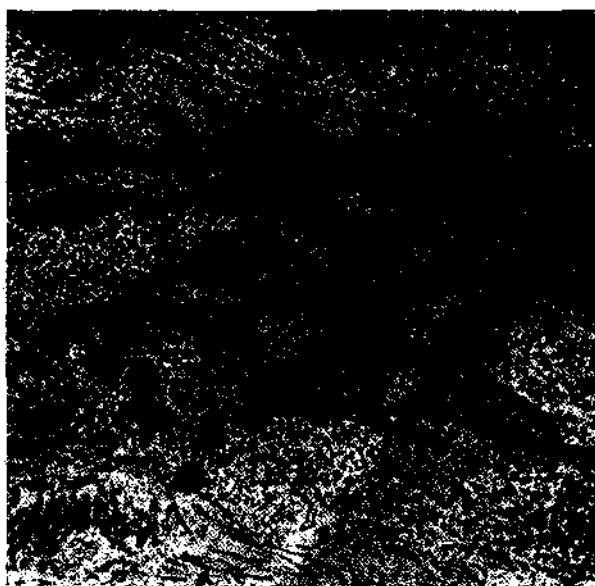
Фот. 49. Вертикальный срез готовой кожи (опоек) (показывающий почернение, причиненное плесенью).

Место: крупон. Толщина среза: 30 мм. Окраски: произведено не было. Дубление: растительными соками. Окуляр: 5X. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: желтый К. Сила увеличения: 90 диаметров.

Риск порчи кожи бактериями особенно велик в период до окончания процесса дубления; пятна же плесени могут появиться на обуви или коже в любое время, если только они будут находиться продолжительное время в сырости. Эти пятна — довольно распространенное явление, а по своей величине, форме и распределению на поверхности они так же разнообразны, как веснушки на человеческом лице. Если влажная кожа была заражена спорами плесени из атмосферы или из водных растворов, применявшихся при ее обработке, то можно ожидать, что впоследствии при увлажнении она снова покроется пятнами. Образовавшись на влажной коже, плесень начинает расти, но может случиться, что кожа будет высушена прежде, чем пятна успеют проступить на ее поверхности. Если такая кожа снова почему-либо от-

сырела, то создадутся благоприятные условия для дальнейшего размножения плесени, и в результате на поверхности кожи проступают пятна.

Вильсон и Добб¹⁹ произвели детальное исследование пятен, вызванных на коже плесенью. На фот. 49 представлен срез опойка, взятый через середину одного из черных пятен, которые тысячами покрывали кожу. Самое вещество кожи не подверглось никаким изменениям, пятно же образовалось благодаря присутствию черной плесени. На фот. 50 показана часть того же пятна при более сильном увеличении, так что можно различить отдельные клетки. Пятна плесени нельзя



Фот. 50. Вертикальный срез готовой кожи (опоек) (показывающий черную плесень, развивающуюся между волокон).

Место: крупин. Толщина среза: 30 μ . Окраски: произведено не было. Дубление: растительными соками. Окуляр: 5X. Объектив: 8 мм. Фильтр Ратгена: желтый К. Сила увеличения: 250 диаметров.

было уничтожить ни одним химическим средством без повреждения самой кожи. Однако при одном из опытов пятна удалось вывести, несмотря на то, что предварительно кожа сохранялась в течение месяца в идеальных для развития плесени условиях и ее поверхность покрылась толстым слоем плесени. Но как только плесень сняли щеткой, пятна исчезли. Этот опыт представляет известный интерес, но вряд ли может иметь практическое значение.

У плесеней более сложная структура, чем у бактерий или дрожжей, так как они представляют собою многоклеточные организмы и размножаются более сложным способом. Плесени состоят из клеток двух видов: ассимилирующих и репродуцирующих. Размножаясь, плесень образует паутинообразную массу разветвляющихся нитей. С их поверх-

ности тянутся крошечные плодоносящие нити, на которых находится та часть растения, где развиваются споры. Основная масса разветвляющихся нитей называется *мицелием*, а отдельные нити — *гифами*. Разновидности плесени обычно можно устанавливать по природе спороносящей или плодоносящей гифы. У большинства плесеней мицелии септатны, т. е. гифы разделены поперечными стенками на септы.

В работе Е. Д. и Р. Е. Бьюкенен перечисляются пять главных семейств обыкновенных плесеней: 1) *Mucoraceae*, споры которых зарождаются часто в споровом мешочке, называемом *Sporangium* и мицелий которых нередко бывает несептатный; 2) *Mucedinaceae*, споры которых, называемые *conidia*, никогда не зарождаются в *Sporangium* и мицелий которых септатны, а их плодоносящие гифы, или *conidio-phores*, не объединяются в определенные тела, причем гифы их нетемные и недымчатые; 3) *Gematiaceae* — сходны с только-что описанным семейством, за исключением того, что их гифы или конидии или же и то и другое имеют темную окраску; 4) *tilbaceae* — у которых конидиофоры объединены в стебли или в пучки, и 5) *Tuberculariaceae* — у которых конидиофоры объединены в определенный слой, или стратум.

Поскольку здесь возможно дать лишь краткое описание плесени и их размножение на коже, отсылаем интересующихся к работе Вильсона и Добба²⁰ по изучению *Aspergillus niger*.

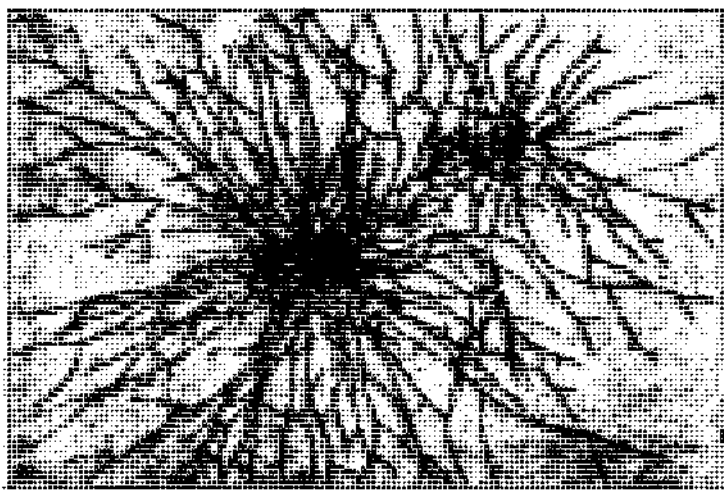
Aspergillus niger принадлежит к семейству *Mucedinaceae* и от остальных членов этого семейства отличается следующими чертами: споры-конидии одноклеточные, образуются в виде цепи, конидиофоры резко отличаются от мицелия и несколько утолщены на концах. Конидиофоры не разветвлены и обычно относительно длинные. На утолщенных их концах имеются многочисленные короткие стебли, называемые *Sterigmata*, расположенные обычно близко друг к другу, что придает конидиофору вид боевой палицы с шипами. Эти стебли *Sterigmata* бывают относительно короткими, почти всегда разветвленными, и с их концов отделяются цепочки спор.

Приготовление культур для наблюдения

Вильсон и Добб брали изучаемые ими культуры с кожи, имевшей черные пятна. Поверхность каждой полоски кожи предварительно была быстро проведена несколько раз через пламя. После того полоска кожи подвешивалась на внутренней стороне пробки, вставленной в бутылку с водой, которая была защищена от постоянного соприкосновения с внешним воздухом. В течение приблизительно недели каждая полоска кожи покрывалась густой порослью черной плесени, которая образовывалась изнутри самой кожи. Поросль эта состояла из многочисленных крошечных нитей, выступавших из кожи; на конце каждой нити находился мешочек с черными спорами.

Некоторое количество этих спор при помощи петли из платиновой проволоки переносилось в пробирку, содержащую питательную среду из картофельной патоки, и помещалось в инкубатор при 37°. Время от времени споры из старых пробирок переносились в пробирки со свежей питательной средой. Чистота получаемой при этом культуры проверялась каждый раз путем пробного посева и подсчетом полученных колоний.

Для изучения плесеней под микроскопом предметные стекла снабжались особыми камерами для культур. В каждую из таких камер



Фот. 51. Плесень *Аспергиллус нигер*, взятая с пораженной ею готовой кожи.

Питательная среда: картофельная патока, агар. Температура: 37°. Период размножения: 16 час. Окраски: произведено не было. Окуляр: 12,5 X. Объектив: 35 мм. Фильтр Раттена: желтый K. Сила увеличения: 37 диаметров.



Фот. 52. Плесень *Аспергиллус нигер*, взятая с пораженной ею части готовой кожи (то же, что на фот. 51, кроме периода размножения).

Питательная среда: картофельная патока, агар. Температура: 37°. Период размножения: 40 час. Окраски: произведено не было. Окуляр: 12,5 X. Объектив: 32 мм. Фильтр Раттена: желтый K. Сила увеличения: 37 диаметров.

опускалось около пяти капель питательной среды из агара. Затем некоторое количество спор переносилось из пробирки с чистой куль-

турой в 10 см³ мясного бульона Бакто, тщательно взбалтывалось, и при помощи иглы незначительное количество этого раствора наносилось на предметное стекло в самом центре камеры для культуры. Самая камера защищалась от действия атмосферного воздуха посредством съемного покровного стекла. Принимались также все обычные предо-



Фот. 53. Плесень *Аспергиллус нигер*, взятая с пораженной ею части готовой кожи (то же, что на фот. 51, кроме силы увеличения)

Питательная среда: картофельная патока, агар. Температура: 37°. Период размножения: 16 час. Окраски: произведено не было. Окуляр: 12,5 X. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: желтый К. Сила увеличения: 280 диаметров.

сторожности против возможного постороннего заражения изучаемой культуры. По мере развития роста культур через известные промежутки времени с них делались фотографические снимки, сохранявшиеся для дальнейших сравнений.

Читателям, интересующимся детальным описанием наилучших современных методов изучения плесеней, рекомендуем недавно опубликованную работу Тома и Чэрча (Church).¹⁷

На фот. 51 представлен сделанный под микроскопом снимок плесени, находящейся в одной из вышеописанных камер предметного стекла, которое после посева культуры было помещено на 16 час. в инкубатор при температуре 37°. На фот. 52 та же плесень показана после 40-часового пребывания при 37°. Фот. 53 ничем не отличается от фот. 51, кроме более сильного увеличения, благодаря чему на ней можно совершенно ясно различить септы мицелия.



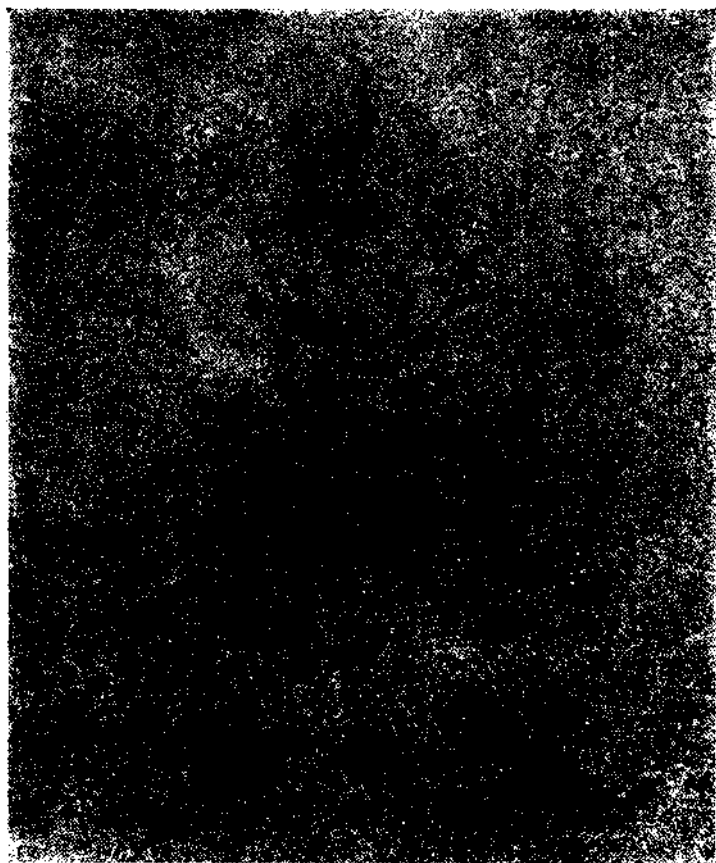
Фот. 54. Плесень *Аспергиллус нигер*, взятая с пораженной ею готовой кожи.

Питательная среда: картофельная патока, агар. Температура: 25°. Период размножения: 24 часа. Окраски: произведено не было. Окуляр: 12,5 X. Объектив: 32 мм. Фильтр Ратгена: желтый К. Сила увеличения: 50 диаметров.

Размножение плесеней

Общая картина развития плесени из спор показана на фот. 51 и 52. На фот. 51 можно видеть разветвляющийся мицелий и отдельные плодоносящие гифы, растущие вверх. Последние уже образовали плоды в виде сферических масс спор, которые можно ясно различить на фот. 52. Каждая такая масса имеет диаметр около 0,15 мм, а каждая отдельная спора обладает диаметром примерно в 0,004 мм.

Фот. 54—58 показывают размножение плесени из отдельных конидий или спор. Споры были перенесены на предметное стекла вышеуказанным способом, после чего они были помещены под объектив микроскопа и находились под непрерывным наблюдением. Необходимость держать все время под микроскопом предметное стекло с



Фот. 55. Плесень *Аспергиллус нигер*, взятая с пораженной ею готовой кожи (то же, что на фот. 54, кроме периода размножения).

Питательная среда: картофельная патока, агар. Температура: 25°. Период размножения: 26 час. Окраска: произведено не было. Окуляр: 12,5 X. Объектив: 32 мм. Фильтр Раттена: желтый K. Сила увеличения: 80 диаметров.

культурой плесени исключала возможность инкубации посева при температуре, оптимальной для размножения плесени, т. е. 33—37°. Температура данного опыта была около 25°, благодаря чему плесень не могла размножаться так быстро, как это показано на фот. 51—53.

На фот. 54 изображено девять спор через 24 часа после посева на предметное стекло. Споры эти уже дали маленькие веточки, — начало образования их мицелия. Дальнейшее развитие плесени в течение немногих последующих часов изображено на фот. 55—58. Можно проек-

тировать изображение плесени на нижнее стекло фотографической камеры и наблюдать ее рост в вертикальном разрезе.

По истечении 48 час. картина по сравнению с предыдущими наблюдениями резко изменилась, как это показано на фот. 58. На поверх-



Фот. 56. Плесень *Аспергиллус нигер*, взятая из пораженной ею готовой кожи (то же, что на фот. 54, кроме периода размножения).

Питательная среда: картофельная патока, агар. Температура: 25°. Период размножения: 28 час. Окраску: произведено не было. Окуляр: 12,5 X. Объектив: 32 мм. Фильтр Ратгена: желтый К. Сила увеличения: 50 диаметров.

ности кожи такая колония плесени представила бы собой черное пятно диаметром около 2 мм.

Если плесени позволить свободно распространяться по предметному стеклу, плодоносящие стебли, или конидиофоры, расположатся в совершенно правильной последовательности, в виде концентрических кругов. На фот. 59 и 60 представлен посев тех же спор, как и на фот. 54. В данном случае для посева была взята чашечка Петри с питательной средой из картофельной декстрозы и агара и споры помещены в самом

центре тарелочки тем же способом, который был указан выше при описании фот. 54. Тарелочка с посевом помещалась на шесть дней в инкубатор при температуре 37°. В течение этого срока колония выростала в диаметре до 5 см. На фот. 59 дан снимок с этой колонии при малом увеличении; часть той же колонии при более сильном увеличении



Фот. 57. Плесень *Аспергиллус нигер*, взятая с пораженной ею готовой кожи (то же, что на фот. 54, кроме периода размножения).

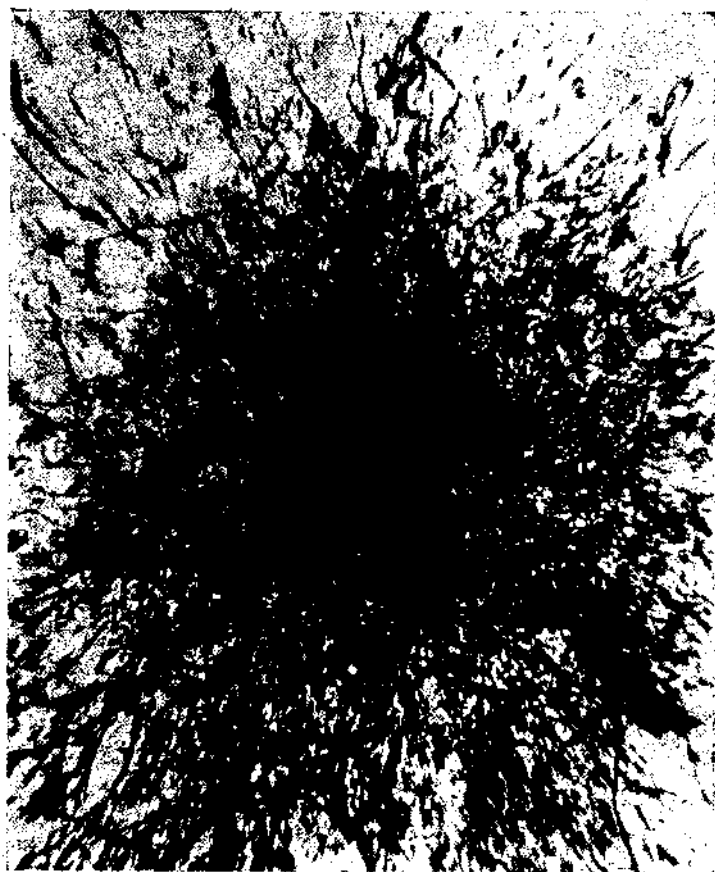
Питательная среда: картофельная патока, агар. Температура: 25°. Период размножения: 32 1/2 часа. Окраска: произведено не было. Окуляр: 12,5 X. Объектив: 32 мм. Фильтр Раттена: желтый K. Сила увеличения: 50 диаметров.

воспроизведена на фот. 60. На последнем снимке мицелия различить нельзя, потому что фокусное расстояние взято с расчетом для более резкого изображения головок спор.

Значение плесеней в кожевнном производстве

Aspergillus niger имеет промышленное значение, так как этот вид плесени ферментирует сахар в галловую и лимонную кислоты. В ана-

эробных условиях он переводит сахар в спирт. В благоприятной для него обстановке *Aspergillus niger* выделяет весьма разнообразные энзимы. Том и Чэрч¹⁷ перечисляют среди них следующее: липаза, амилаза, инулаза, рафиназа, гентианаза, зимаза, мелезитаза, инвертаза, мальтаза, трегалаза, целлобиаза, эмульсин, уреазы, протеазы, нук-



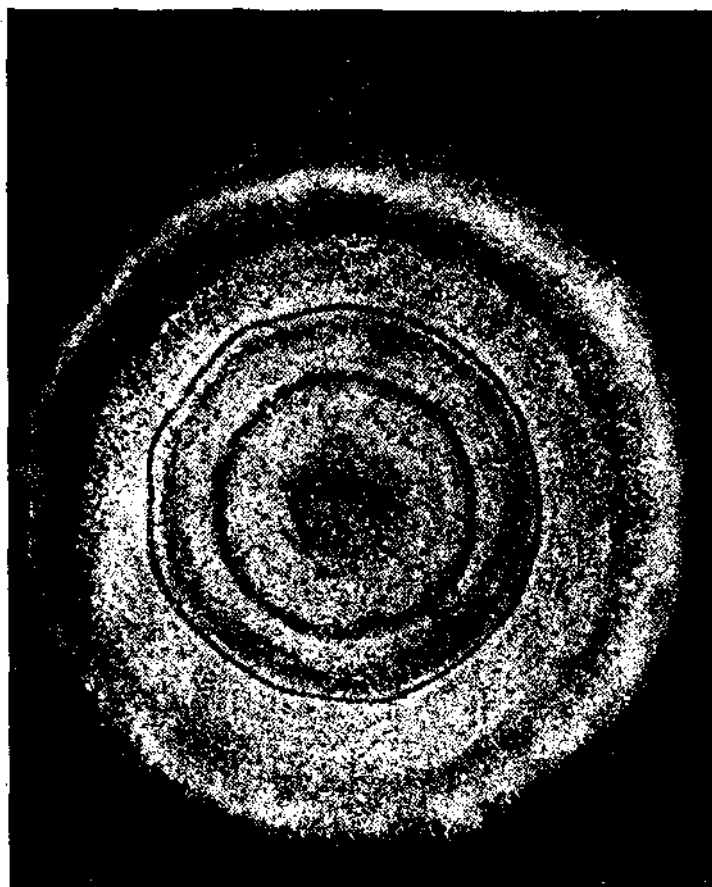
Фот. 58. Плесень *Аспергиллус нигер*, взятая с пораженной ею кожи (то же, что на фот. 54, кроме периода размножения).

Питательная среда: картофельная патока, агар. Температура: 25°. Период размножения: 48 час. Окраски: произведено не было. Окуляр: 12,5 X. Объектив: 32 мм. Фильтр Раттена: желтый K. Сила увеличения: 50 диаметров.

леаза, реннет и наконец энзима танназа, присутствие которой влечет за собой потерю таннида в дубильных соках. Перечисленное внушительное количество энзимов доказывает, что неограниченное распространение *Aspergillus niger* очень вредно отзывается на кожевенных процессах.

Том и Чэрч, исследуя дубильный сок из бродильного чана, нашли, что в нем преобладает *Aspergillus niger* с небольшой примесью плесеней из рода *Penicillium* (*Citromyces*) и дрожжевых грибов. Биохими-

ческое значение *Aspergillus niger* стало очевидным после работы Ван Тигема (Van Tieghem), который описал этот вид плесени, выделив его из соков бродильных чанов. Кнудсон (Knudson),⁸ пользуясь *Aspergillus niger* в качестве фермента, нашел, что при добавлении танина



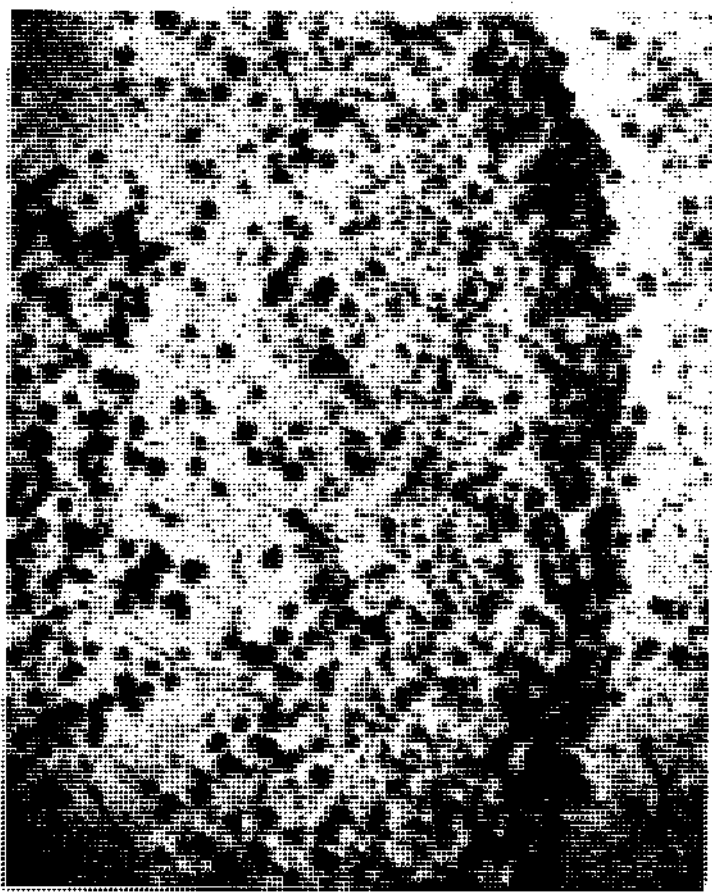
Фот. 59. Плесень *Аспергиллус нигер*, взятая с пораженной ею готовой кожи.

Питательная среда: картофельная патока, агар. Температура: 37°. Период размножения: 6 дней. Окраски: произведено не было. Окуляр: снят. Объектив: линзы Граффлекс. Фильтр Раттена: не применялся. Сила увеличения: 1,8 диаметра.

в раствор Чапека (Czarek) с 10 % сахара наблюдается постепенное повышение содержания танианзы.

Aspergillus niger находит для себя благоприятную среду в кислотных растворах и особенно хорошо размножается на хромовой коже. Автор настоящего труда наблюдал сильный рост этой плесени на хромовой опойке (непропитанном жиром и неокрашенном) после погружения его в раствор серной кислоты любой крепости, до 1,5 N включительно. Плесень не развивалась в 2-нормальном и более сильных

растворах кислоты. Развитие ее быстро останавливалось при погружении в 0,1N раствор едкого натра. Это служит показателем того, что щелочная среда неблагоприятна для развития плесени.



Фот. 60. Плесень *Аспергиллус нигер*, взятая с пораженной ею готовой кожи (то же, что на фот. 59, кроме силы увеличения).

Питательная среда: картофельная патока, агар. Температура: 37°. Период размножения: 6 дней. Окраски: произведено не было. Окуляр: снят. Объектив: 32 мм. Фильтр Раттена: не применялся. Сила увеличения: 14 диаметров.

Средства для предупреждения плесени

Так как плесень в заметных размерах не размножается на сухой коже, то лучшим способом предохранить кожу от пятен плесени является хранение ее в сухом месте. Если же кожа отсырела, то ее следует как можно скорее высушить. Многие пятна, появляющиеся на коже после длительного дождливого периода, обязаны своим происхождением плесени. Плесень почти постоянно содержится в воздухе и заражает кожу, как только последняя отсыреет.

Если соки, которыми должна быть обработана кожа, были сильно заражены плесенью, то опасность порчи кожи значительно увеличивается. В таких случаях нужно применять дезинфицирующие средства.

Из наиболее простых средств, изученных Вильсоном и Доббом, наилучшие результаты против *Aspergillus niger* дает водный раствор хлора. Мицелий и плодоносящие части плесени, содержащиеся в зараженной воде, были убиты в течение 10 мин. после добавления к воде хлора в пропорции 1 ч. на 50 000 ч. воды. Дезинфицирующая способность пара-хлорметакрезола равняется в весовом соотношении приблизительно одной четверти силы хлора. Сулема обладает меньшей дезинфицирующей силой, чем чистый хлор, и для получения одинакового эффекта ее требуется в 10 — 20 раз больше. Формальдегид, который рекомендовался в качестве дезинфицирующего средства против плесени, приходится брать в количестве, в 1 500 раз большем, чем хлор. Во всяком случае помещение, в котором складывается кожа, должно быть чистым, продезинфицированным и сухим.

Различные виды плесени

В настоящее время существуют описания тысяч разновидностей плесеней, но значительное большинство плесеней, обнаруженных на кожевенных заводах, принадлежит к двум группам: *Aspergillus* и *Penicillia*. Вильсон и Добб выделили двенадцать видов плесеней из одной полоски кожи. Том и Чэри из химического бюро департамента земледелия САСШ нашли в этой пробе следующие группы плесеней: пять разновидностей *Aspergillus*, пять — *Penicillium*, одну — *Macrosporium* (или *Alternaria*) и одну разновидность *Brachysporium*. Среди *A. niger* были следующие разновидности: *niger*, *flavus*, *fumigatus*, *terreus* и *nidulans*. Две разновидности *Penicillium* принадлежали к группе под названием *divaricatum* (по Тому: *Paecilomyces varioti Bainier*).

Как *Penicillium*, так и *Aspergillus* принадлежат к семейству *Mucedinaceae*.

Macrosporium и *Brachysporium* принадлежат к семейству *Dematiaceae*. Сюда же относятся разновидности *Dendryphium*, конидии которых размножаются в виде цепей. В одной из неоконченных работ Вильсон и Добб выделили из плесневых пятен на коже разновидности *Dendryphium* и провели ряд предварительных опытов, которые показали, что эти разновидности еще гораздо более вредны для кожи, чем *Aspergillus niger*.

На фот. 61 показаны головки *Aspergillus fumigatus*, на фот. 62 — головки *Aspergillus terreus* и наконец на фот. 63 — споры одной из разновидностей *Macrosporium*.

Для интересующихся вопросом плесеней можно указать источники, содержащие более подробные сведения.^{16, 17, 8}

Если даже виды плесени вполне установлены, то обезвредить ее пока дело далеко не легкое. Плесень, вредная в одном отношении, может быть полезна в другом. В одной неопубликованной работе Вильсон и Добб приводят случай, когда они пытались уничтожить в дубильном соку плесень, которая впоследствии образовала пятна на коже. Им легко удалось получить сок без этой плесени, но такой сок быстро тем-

нел вследствие окисления, и выдубленная им кожа принимала тоже темный оттенок. Повидимому, плесень предохраняла сок от чрез-



Фот. 61. Головки плесени Аспергиллус фумигатус (сила увеличения: 250 диаметров)

Фот. 62. Головки плесени Аспергиллус терреус (сила увеличения: 250 диаметров)

мерно быстрого окисления. Плесени могут конечно также влиять на брожение дубильных соков и образование нужных кислот.



Фот. 63. Споры плесени Макроспорниум или Альтернэриа.

Энзимы

К числу продуктов, выделяемых микроорганизмами, относятся вещества, известные под названием энзимов. Бактерии не могут действовать непосредственно на нерастворимое белковое вещество, как например коллаген. Бактерии поглощают растворимую пищу через свои клеточные стенки. Внутри клетки происходят сложные реакции; среди образуемых и выделяемых продуктов этих реакций находятся энзимы. Энзимы действуют на коллаген, расщепляя его на растворимые ве-

щества, которые диффундируют через стенки бактерии, служа для них пищей. Энзимы являются также продуктом секреции отдельных органов высших организмов. Поджелудочные железы свиней и других животных являются источниками энзима трипсина, применяемого кожевниками для смягчения голья.

Энзим представляет собой химическое вещество, которое образуется в процессе жизнедеятельности живого организма и которое способно увеличивать или уменьшать скорость некоторых химических реакций, причем сам энзим во время реакции заметно не расходуется. Иначе говоря, энзим является катализатором. Несколько миллиграммов энзима могут вызвать химическую реакцию в нескольких килограммах вещества, подвергнутого действию раствора, в котором содержатся энзимы. Хотя энзимы производятся живой материей, сами они не представляют собою живых организмов. Энзимы утрачивают свои каталитические свойства, если их нагреть во влажном состоянии до температуры выше 60° . Химический состав и строение энзимов неизвестны, до сих пор еще не удалось выделить их в чистом виде.

Наши современные познания об энзимах получены от изучения действия веществ, содержащих энзимы, в химических реакциях, в которых они участвуют в качестве катализаторов.

Химические реакции, происходящие во время пищеварения в животном организме, представляют собой одно из явлений катализа, вызываемого энзимами. Слюна, желудочный сок и прочие соки пищеварительного канала содержат энзимы. Эти энзимы разлагают отдельные составные части на более простые вещества, которые могут быть усвоены организмом. Вещество, на которое действует энзим, называется его *субстратом*. Энзим носит название того субстрата, на который она действует. Так например энзимы, обладающие способностью расщеплять жиры, называются *липазами*, гидролизующие белки — *протеазами*, гидролизующие крахмал — *амилазами*. Некоторые энзимы настолько ограничены в своем действии, что могут влиять только на один субстрат, даже делая выбор в отношении оптических изомеров. Другие энзимы распространяют, правда, в различной степени, свое действие на все вещества, входящие в состав данного класса.

Наиболее существенными в кожевенном деле энзимами являются протеазы. Два энзима этого вида — *пепсин* и *трипсин* — характеризуются скорее не субстратами, на которые они действуют, а различием величины рН, при которых они создают явления катализа. Пепсин, находящийся в желудочном соке, действует только в кислой среде, при значениях рН от 1 до 4. Трипсин, находящийся в поджелудочной железе, действует в нейтральных или слабощелочных растворах, при значениях рН от 5 до 10. Наивысшая активность каждого энзима для каждого субстрата обуславливается определенной величиной рН. Оптимальная величина рН для трипсина обычно равна 8. Это обстоятельство очень важно в кожевенном производстве, потому что отточные воды, мягчительные соки и жидкое содержимое шкуры во время процесса консервировки имеют рН, равное приблизительно 8.

Поджелудочные железы животных после высушивания, размола и удаления жиров известны под названием *панкреатина*. Они содержат *амилазы*, *липазы* и *трипсин*. Различные виды энзимов могут быть концентрированы или отделены от других видов осаждением при помощи

органических растворителей, а также и другими способами, о которых упоминается в работах Эйлера (Euler),⁵ Оппенгеймера (Oppenheimer)¹⁵ и монографиях Фалька (Falk)⁶ и Бейлиса (Bayliss).⁷ Протеазы панкреатической железы, концентрированные одним из вышеупомянутых способов, поступают в продажу под названием трипсина. Это название служит отличием от менее чистого препарата — панкреатина. Однако даже наиболее сильные трипсины, обращающиеся на рынке, далеко не представляют собой чистого энзима. Различие между трипсином и панкреатином указывает лишь на относительную чистоту препарата энзима.

Так как трипсин действует на большинство белков: желатину, казеин, эластин и пр., то многие ученые рассматривают его как сложный энзимный препарат, состоящий из нескольких энзимов, называемых, желатазой, казеиназой, эластазой и т. п. Возможно, что это предположение правильно. Различие между отдельными образчиками трипсина и панкреатина по силе их действия на разные виды белков прекрасно иллюстрируется данными табл. 19, помещенной в гл. X.

Анализ препарата энзимы сводится к измерению силы его действия на различные субстраты. В гл. X приводятся методы этих измерений и оценки препаратов энзим.

О механизме действия энзима преобладает мнение, что энзим предварительно химически соединяется с одним из веществ, входящих в реакцию. Он образует с ним сложное вещество, обладающее большей способностью к данной реакции, благодаря чему ускоряется весь процесс.

В ходе реакции энзимы освобождаются и могут соединиться с новым количеством вещества. Кинетика таких реакций подчинена, повидному, тем же законам, что и обычно простые химические реакции.

Сила действия энзима может всецело или частично зависеть от присутствия другого вещества. Так например при добавлении небольшого количества хлористого аммония действие трипсина на эластин повышается, а при добавлении большого количества — понижается. Энзимы в растворе постепенно теряют свою силу, причем повышение температуры ускоряет это явление. Скорость реакции, ускоряемой данным энзимом, возрастает с повышением температуры, как это бывает и в других химических реакциях. Однако развитие этого явления задерживается тем обстоятельством что при каждом повышении температуры энзим теряет часть своей силы. В конечном итоге для каждой реакции имеется своя определенная максимальная температура, при которой достигается оптимальное действие энзима. Для большинства энзимов, как показали наблюдения, такой температурой будет 40°. Быстрота реакции, ускоряемой энзимом, возрастает по мере увеличения концентрации энзима в растворе. Однако прямая зависимость в этом отношении имеет ограниченный предел.

Свойства энзимов описаны ниже, в гл. IX—X, при изложении процессов сгонки волоса и мягчения.

ЛИТЕРАТУРА

1. American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and sewage. Fifth edition. 1923. American Public Health Association. New York.

2. Bayliss W. M., The nature of enzyme action. Fifth edition, 1925, Longmans, Green & Co, New York.
3. Buchanan E. D. and R. E., Bacteriology. Second edition, 1924, Macmillan Co, New York.
4. Buchanan R. E., Agricultural and industrial bacteriology. 1921, D. Appleton & Co, New York.
5. Euler H. V. Chemie der enzyme. Third edition, 1925. J. F. Bermann, Munich.
6. Falk K. G., The chemistry of enzyme action. Second edition, 1924, A. C. S. monograph, Chemical Catalog Co, New York.
7. Guilliermond A. and Tanner F. W., The yeasts. 1920. John Wiley & Sons, New York.
8. Knudson L., Tannic acid fermentation. «J. Biol. Chem.», 14, 159, 1913.
9. Laffar F., Handbuch der technischen Mykologie. Second edition, 1904 — 1914, 5 vols. Gustav Fischer, Jena.
10. Lindau G., Die mikroskopischen Pilze. Second volume, second Abteilung of Kryptogamenflora für Anfänger. 1922, Julius Springer, Berlin.
11. Loeb, Jacques. Influence of the chemical nature of solid particles on their cataphoretic p. d. in aqueous solution. «J. General Physiol.», 6, 215, 1923.
12. Mallory F. B. and Wright J. H., Pathological tecnie. Eighth edition, 1924, W. B. Saunders Co, Philadelphia.
13. Marshall C. E., Microbiology. Third edition, 1921, P. Blakiston's Son & Co, Philadelphia.
14. Northrop J. H. and de Kruif P. H., Stability of bacterial suspensions. «J. General Physiol.», 4, 639, 1922.
15. Oppenheimer C. and Kuhn R., Lehrbuch der Enzyme. Fifth edition, 1927, George Thieme, Leipzig.
16. Thom C., Cultural studies of species of penicillium. U. S. Dept. Agriculture, Bureau of Animal Industry, Bulletin 118, 1910.
17. Thom C. and Church M. B., The aspergill. 1926, Williams and Wilkins Co, Baltimore.
18. Waksman S. A. and Davison W. C., Enzymes. 1926, Williams & Wilkins Co, Baltimore.
19. Wilson J. A. and Daub G., Imperfections in leather caused by microorganism. «Ind. Eng. Chem.», 17, 700, 1925.
20. Wilson J. A. and Daub G., Imperfections in leather caused by microorganism. «Ind. Eng. Chem.», 17, 700, 1925.
21. Wilson J. A. and Vollmar C. J. Bacteria in tannery soak waters. «Ind. Eng. Chem.», 16, 367, 1924.
22. Winslow C. E., Falk I. S. and Caulfield M. F., Electrophoresis of bacteria as influenced by hydrogen-ion concentration and the presence of sodium and calcium salts. «J. General Physiol.», 177, 1923.

VII

КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ДЕЗИНФЕКЦИЯ СЫРЬЯ

Кожевенное сырье имеется во всех странах мира. Шкуры от крупных взрослых животных называются обычно **крупным сырьем** (*hides*), шкуры полувзрослого крупного скота — **кипсами** (*kips*), шкуры от мелких или очень молодых животных, а также шкуры для выделки мехов называются **мелким сырьем** (*skins*). Например, телячья шкура относится к мелкому сырью, если она весит в парном виде не более 68 кг, если она тяжелее этого веса, ее уже причисляют к кипсам, а при весе в 136 кг ее относят к крупному сырью. Указанные весовые данные довольно произвольны, но дают общую схему классификации сырья по его весу. Бугаявая шкура может весить более 454 кг. Овчина всегда останется мелким сырьем, так как она никогда не бывает больших размеров. Шкуру взрослого восточно-индийского буйвола называют кипсом, так как она меньше обыкновенной яловки.

Для удобства в настоящей книге термин шкура применяется для общего обозначения как крупных шкур, так и кипсов, исключая отдельные специфические случаи.

Название шкур, которые поступают на рынок, зависит от того места, где шкуры были сняты. На бойнях при консервных фабриках обычно имеются специалисты, которые наблюдают за съемкой, сортировкой и консервировкой шкур, что несомненно повышает качество сырья. Интересное изложение методов сортировки и отбора сырья можно найти в работе Стуббе (Stubbe) и Леви (Levi).¹⁷

Тот факт, что скот выращивают и забивают для продовольственных целей, а не специально для кожевенного производства, превращает шкуру, важнейший для кожевника материал, в побочный продукт (by product) скотобойной промышленности. Поэтому уменьшение спроса на сырье имеет очень небольшое влияние на его предложение, хотя понизившийся спрос снижает рыночную цену сырья. С другой стороны, оживленный спрос на кожу, как правило, не служит стимулом для разведения и забоя скота и только лишь усиливает борьбу с порчей сырья, которая возможна от гниения, от плохого ухода за ним или от повреждений насекомыми. Сырая шкура легко подвергается загниванию и поскольку между убоем скота и замочкой сырья на заводе обычно проходит большой промежуток времени, необходимо подвергать сырье по возможности немедленно после съемки процессу консервирования.

Трудно сказать, как долго отдельные части шкуры после съемки продолжают жить и функционировать. Мы знаем лишь, что шкура претерпевает те или иные изменения с первого момента съемки. Мак Лафлин¹⁸ считает, что степень набухания шкуры в насыщенном известковом растворе уменьшается в течение первых двух или трех ча-

сов непосредственно после убоя животного. Полоса шкуры, погруженная в известковое молоко спустя 30 мин. после съемки, набухла в 120 час., примерно, на 30% более, чем такая же полоса, погруженная в известковую воду через 3 ч. 30 м. после съемки.

Сказанному, конечно, не следует удивляться, если учесть, что в шкуре после убоя животного происходит много изменений, причем эти изменения могут задержать набухание шкуры в известковом молоке. Свертывание крови, во время которого фибриноген превращается в фибрин, задерживает проникновение извести в шкуру; частичное высыхание некоторых тканей действует в том же направлении. Разложение некоторых белков шкуры дает более простые тела, способные образовывать с известью соли, которые в свою очередь понижают степень набухания. Возможно также, что некоторые белки, способные к набуханию, превращаются постепенно в более простые тела, не обладающие этой способностью.

Если консервирование шкуры было произведено достаточно осторожно и со знанием дела, то указанные изменения не имеют вредного влияния на готовую кожу. Автор доказал это сравнением дубленой шкуры, хорошо законсервированной, хотя и долго пролежавшей в таком виде, с дубленой кожей из шкуры, пущенной в производство спустя час после убоя животного. При химическом, физическом и микроскопическом анализах готового товара кожа, выделанная из парной шкуры, не имела никаких особых достоинств в сравнении с хорошо консервированной. Но при небрежном консервировании шкура сильно портится еще до отмоки.

Бактериологическое действие плохого консервирования проявляется прежде всего в ослаблении волоса, или, как говорят кожевники, «волос идет». Это вызывается бактериями или выделяемыми энзимами. Бактерии и энзимы действуют на нежные эпителиальные клетки мальпигиевого слоя эпидермиса, которые растворяются и вызывают, таким образом, отделение всего эпидермиса и волоса от остальной части шкуры. Этот процесс сам по себе не так, однако вреден; опасность заключается в том, что бактерии начинают быстро развиваться и влиять на волокна лицевого слоя, вследствие чего шкура портится. Порча затем обнаруживается в готовой коже в форме матовых пятен, известных под названием безлицинь. Случается, что бактерии разрушают более плотные коллагеновые волокна, не повреждая волокон лицевого слоя. Когда же бактерии повреждают волокна термостатического слоя, они ослабляют связь между волокнами лицевого и ретикулярного слоев. В этом случае в готовой коже лицевой слой слегка лущится, а его слабая связь с основной массой шкуры вызывает недостаток, известный под именем отдушистости.

Засолка

Наиболее распространенным методом консервирования сырья является засолка, особенно в тех случаях когда не требуется перевозить сырье на далекие расстояния и когда имеется в достаточном количестве дешевая соль. Соль противодействует вредному влиянию бактерий. В работе Вильсона и Фольмара, описанной в гл. VI, было указано, что бактерии в 6% соляном растворе не развиваются даже при

самых благоприятных для их развития условиях. Шкуры, хорошо за-консервированные, не подвергаются вредному влиянию бактерий, но не следует думать, что концентрированные соляные растворы задерживают активность всех без исключения бактерий. Гаррисон (Harrison) и Кэннеди (Kennedy) * исследовали покраснения консервированной трески; они нашли, что изменение цвета вызывается развитием особой красной бактерии (*Pseudomonas salinaria*), находящейся в морской соли и способной развиваться в насыщенном соляном растворе. Для того чтобы сырье при продолжительном хранении не портилось, необходимо при его консервировании соблюдать ряд предосторожностей, значение которых еще не вполне изучено. Со времени появления первого издания настоящей книги Мак Лафлин и его сотрудники сделали многое для прогресса наших знаний о консервировании шкур как в теоретическом, так и в практическом отношении.

На крупных бойнях шкуры после съемки обычно оставляют лежать в холодильнике. Затем их расстилают на полу мездрой кверху, одну на другую, покрывая каждую шкуру слоем обыкновенной соли, пока не получится штабель определенного размера. Соль извлекает из шкуры воду, образуя рассол, которому дают стекать. По истечении нескольких недель шкуры можно считать хорошо просоленными, и их можно упаковать для отправки. Кожевенные заводы имеют обыкновенно свои собственные склады, где они производят консервирование городского боенского и провинциального сырья.

Тузлучный метод консервирования

Другой способ консервирования сырья, известный под именем тузлучного, состоит в следующем. Шкуры промывают водой, погружают их на день в концентрированный раствор соли, дают им обтекать в течение нескольких минут и затем засаливают свежей солью в штабелях. Этот способ применяется южноамериканскими фермерами. Такое консервирование дает хорошую готовую кожу.

Преимущества тузлучного метода перед засолкой

Мак Лафлин и Тейс ¹⁶ провели чрезвычайно интересную серию опытов, доказывающих безусловное преимущество тузлучного метода перед обычным способом засолки. Снятые шкуры разрезались на две половины. Одна засаливалась спустя час после съемки чистой солью; другая, предварительно промытая в проточной воде, погружалась на 24 часа в 25% раствор поваренной соли, а затем раствору давали стечь и шкуру засаливали чистой солью. Так поступали попеременно с рядом кож. После шести-восьминедельного консервирования отдельные партии такого сырья направлялись на различные заводы, причем обе половинки каждой шкуры шли на один и тот же завод. Партии вместе поступали в производство, чтобы избежать возможных изменений в зависимости от тех или иных заводских условий. Из этого сырья вырабатывалась подошвенная кожа растительного дубления.

Сырье, консервированное тузлучным способом, давало большой выход, а также более плотную и прочную кожу, чем сырье, консервированное обычным способом. Более того, тузлучные шкуры имели лишь

одну десятую того числа солевых пятен, которые были на шкурах обычной консервировки. Тузлучная консервировка дает кроме того возможность лучше стандартизировать самые операции по консервированию.

Диффузия соли и воды при консервировании

Мак Лафлин и Тейс¹⁵ провели также интересные исследования диффузии соли в шкуры и удаления воды из них при процессе консервирования.

Они нашли, что парная шкура непосредственно после съёмки содержит около 62% воды. В опыте содержание воды уменьшалось в течение 24 час. до 41%. 100 г шкуры, содержавшей 62 г воды, потеряли 35 г воды, но впитали в себя 6 г соли.

Опытами доказано, что шкура пропитывается солью со стороны мездры в 25 раз скорее, чем с волосистой. Это легко объяснить, если принять во внимание строение эпидермиса. Одновременно было установлено, что диффузия соли в шкуру задерживается, если консервирование не происходит немедленно вслед за убоем. Отсрочка консервирования на один час имела результатом диффузию в шкуру лишь 69% того количества соли, которое поглощает шкура в течение первого часа. Отсрочка на 6 час. уменьшила скорость диффузии до 26%. Разумеется, в конечном итоге содержание соли в шкурах в обоих случаях одинаково, но там, где диффузионный процесс происходит с замедлением, больше возможности для развития процессов гниения, что влияет на выход готовой кожи. Кровь на шкурах также замедляет проникновение в них соли. Диффузионный процесс изменяется, если при консервировании употребляется грязная соль. Все те факторы, которые замедляют процесс проникновения соли в шкуру, одновременно замедляют обезвоживание шкур.

Антисептическое значение соли при консервировании

Мак Лафлин и Роквел (Rockwell)¹⁶ произвели целый ряд бактериологических исследований при консервировании. В табл. 19 показано влияние кровяной сыворотки на концентрацию поваренной соли, необходимой для прекращения дальнейшего размножения смешанной культуры бактерий в питательном бульоне при 72-часовой инкубации при 20°. Без добавления сыворотки размножение было приостановлено 12% соли, но при введении 10% сыворотки размножение нельзя было приостановить даже 18% соли.

В присутствии крови бактерии гораздо меньше поддаются антисептическому действию соли. Цифры таблицы представляют число колоний бактерий, развившихся из 1 см³ отмокнутой воды.

Даже в 30% растворе соли присутствие крови вызывает увеличение численности бактерий. Одна часть парной бычины, взятая с 4 частями 30% раствора соли, была помещена в инкубаторе при 22° на 24 часа. Оказалось, что там, где не было крови, число бактерий выражалось в 630 000, но там, где было прибавлено 10% крови, число бактерий доходило до 2 380 000. Мак Лафлин и Роквелл доказывают, как велико присутствие крови в заводской практике. При засолке парной

бычины обычным способом рассол, образующийся в первый час, содержит 40% крови, а рассол, стекающий со штабеля после 4 недель консервировки, содержит лишь 8%.

Таблица 19

Влияние концентрации соли и кровяной сыворотки на размножение смешанной культуры бактерий, полученной из парной бычины в питательном бульоне при 72-часовой инкубации при 20°

Процент NaCl в соляном растворе	Без кровяной сыворотки	С 30% кровяной сыворотки	С 50% кровяной сыворотки	С 100% кровяной сыворотки
2	+	+	+	+
6	++	++	++	++
10	++	++	++	++
12	—	+	++	++
14	—	—	+	++
18	—	—	—	+

(Плюс означает размножение, минус — отсутствие размножения в 72 час.)

Таблица 20

Влияние концентрации соли и телячьей крови на численность бактерий в смеси, состоящей из 4 ч. тузлукного рассола на 1 ч. парного опойка. Период инкубации — 24 час. и 168 час. при 20°

	Инкубация	24 час.	Инкубация	168 час.
	без крови	100% крови	без крови	100% крови
0	68 000 000	149 000 000	1 000 000 000	2 500 000 000
2	14 950 000	57 000 000	260 000 000	2 200 000 000
6	7 900 000	15 000 000	310 000 000	633 000 000
10	830 000	11 990 000	179 000 000	191 000 000
14	60 500	470 000	33 900 000	48 000 000
18	37 100	630 000	8 900 000	21 000 000
25	21 300	50 500	700 000	310 000

Мак Лафлин и Роквелл пришли к выводу, что численность бактерий в отмочной воде при 20° увеличивается с увеличением соотношения между шкурой и водой, а также в зависимости от того, сколько раз отмочная вода была в употреблении. Одновременно они доказали, что соль лучше проявляет свои консервирующие свойства при слабой кислотности (при значении pH менее 6), чем в нейтральном растворе. Это вполне согласуется с выводами Меррилла и Флеминга, о которых было сказано в гл. VI. Они нашли, что опасная зона вредного влияния бактерий лежит между значениями pH, равными 6,5 и 8,0.

В одной из своих недавних работ Мак Лафлин и Роквелл¹⁸ описали бактериологию парной бычины и получаемые с нее культуры бактерий. Их работа освещает в интересном разрезе проблему консервировки шкур.

Весьма распространенным недостатком мокросоленого сырья являются особые солевые пятна, обычно ржаво-коричневого или зеленовато-голубого цвета, которые часто очень трудно удалить. Цвет этих пятен становится более темным при обработке их сульфидно-известковыми растворами или растительными дубильными соками. Солевые пятна значительно понижают рыночную ценность кожи. Так как этот дефект наносит большие убытки для кожевника, то одновременно были сделаны попытки выяснить причины солевых пятен и найти способ для их устранения. Некоторые пятна исчезают, когда голье обрабатывается раствором из серной кислоты и соли; другие же пятна противостоят такому процессу обработки. Пятна эти получили название солевых пятен ввиду общераспространенного мнения, что причиной их образования является соль, употребляемая при засолке. Во всяком случае установлено, что количество пятен обуславливается составом соли и способом применения ее при консервировании.

Процент сырья с солевыми пятнами особенно высок в тех странах Европы, где существует акциз на столовую соль и где поэтому соль, потребляемая при консервировании, денатурируется. Употребление для денатурирования алюминиевых солей, особенно таких, которые содержат железо, вызывает в этом отношении известное опасение. Поэтому научные работники кожевенной промышленности стали искать другие денатурирующие средства, которые не содействовали бы, а, наоборот, препятствовали появлению солевых пятен.

Некоторые исследователи выделили главную причину образования солевых пятен в бактериальном процессе; они считали, что денатурирующие вещества способны помешать размножению бактерий. Песслер (Paessler)¹⁹ считал, что можно значительно уменьшить появление солевых пятен, если пользоваться при консервировании солью, денатурированной на 3% от ее веса безводным углекислым натрием. Это открытие нашло всеобщее применение и оказало большое влияние на снижение процента сырья с солевыми пятнами.

Шмидт (Schmidt)²⁰ указал, что действие бактерий можно значительно ослабить, применяя соль, предварительно смоченную 12% раствором хлористого цинка. Этим способом в известной мере пользовались для предотвращения солевых пятен. Однако после целого ряда сравнительных опытов Песслер²⁰ показал, что хлористый цинк не предохраняет шкуры от солевых пятен не в большей степени, чем углекислый натрий.

Романа (Romana) и Бальдрако (Baldracco)²⁷ высказали предположение, что источником солевых пятен являются кровь и лимфа. Поэтому они пробовали самым тщательным образом промывать шкуру до засолки. Оказалось, что при этом шкуры совершенно не имели пятен. Эти двое ученых пришли также к заключению, что можно полностью избежать солевых пятен, прибавляя к соли, употребляемой для консервирования, 1% фтористого натрия.

Эйтнер (Eitner)⁶ высказал предположение, что большинство солевых пятен образуется вследствие того, что консервировать начинают с опозданием, когда бактерии успели уже проявить свое действие. Поэтому он предложил более тщательно удалять воду, обильно посыпать

шкур сылью, дать рассолу стечь, а затем засаливать шкуры вторично. Стекающий рассол уносит с собою белок, легко поддающийся гниению.

Йокум (Yocum)⁴¹ нашел, что солевые пятна встречаются больше летом, чем зимою, и что количество их увеличивается, если шкуры продолжительно находились на воздухе или же были долгое время в консервированном виде. Реакция при испытании на железо при посредстве фильтровальной бумаги, предварительно смоченной уксусной кислотой и приложенной к пятну, дала положительный результат. Оказалось, что пятна, выступавшие на готовой коже, содержали железо, но оно отсутствовало в тех частях, где не было пятен. Однако железо часто находится в золе парной шкуры, не имеющей солевых пятен и вообще не подвергавшейся засолке после съемки. Повидимому, солевые пятна появляются в результате тех изменений, которые произошли с железом, благодаря чему последнее приобрело способность соединяться со шкурой. Йокум удалось получить пятна на шкурах после обработки их гемоглобином. Поэтому он выразил предположение, что источником образования солевых пятен возможно, является гемоглобин крови.

Беккер (Becker)⁸ проделал подробные исследования над желтыми, оранжевыми и красными пятнами на шкурах. Он изолировал из них бактерии, которые в виде чистых культур оказались в состоянии образовывать соответствующие пятна. Беккер также нашел, что прибавление соли в количестве 10% от веса шкуры благоприятствует жизнедеятельности бактерий, а больший процент ослабляет их действие. Беккер предостерегал от употребления недостаточных количеств соли при консервировании, против хранения сырья в теплом помещении, при влажной атмосфере, а также против оставления на шкурах грязи и навоза. Средством, предупреждающим образование солевых пятен, Беккер считал погружение шкур в 0,25% раствор горчичного масла с последующим применением обильного количества чистой соли, денатурированной углекислым натрием. Так как ему не удалось получить голубые пятна одним действием бактерий, то он допускает, что пятна эти, повидимому, образуются вследствие химических изменений, отличных от тех, которые вызывают действие бактерий.

Новую страницу в вопросе о роли бактерий в образовании солевых пятен открыли работы Абта (Abt)¹⁻⁴. Абт утверждает, что большинство пятен, исследованных им во Франции, вызваны не действиями бактерий. Особенно вредные пятна образовались вследствие присутствия в соли кристаллов сернокислого кальция. Пятна эти всегда содержали значительные количества фосфорнокислого кальция, а также железа. Пораженные части постоянно давали качественно более интенсивную реакцию на железо, чем места без пятен, хотя анализ этих частей шкуры показывал одинаковое количество железа.

Абт рисовал себе образование пятен следующим образом. Сернокислый кальций, находящийся в соли, употребляемой для консервирования оседает в виде фосфорнокислого кальция при соприкосновении с фосфорнокислым аммонием, который содержится в нуклеиновых кислотах шкуры. Образующийся при этом сернокислый аммоний реагирует с нерастворимым карбонатом железа, естественной составной частью шкуры. При этом образуется растворимое серно-

кислое железо. Последнее в соединении с белком шкуры и вызывает пятна.

Абт пытался проследить под микроскопом процесс образования пятен и нашел, что при появлении пятен исчезают нуклеиновые клетки. Соединительная ткань при этом постепенно разрушалась, но Абту не удалось открыть самых бактерий среди измененных волокон, а характер разрушения ткани также не указывал на тип бактериального процесса. Абт считал, что железо, возможно, происходит или из хроматина нуклеиновых клеток или из крови. Второй вид пятен не содержал фосфорнокислого кальция, но эпителиальные клетки изобиливали пигментом. Абт считал причиной этих пятен такую фиксацию пигмента минеральными веществами, которая затем не разлагалась при обработке шкур растворами извести. Абт также рекомендовал при консервировании шкур прибавление к соли углекислого натрия, так как последний осаждает находящиеся там кальциевые соли и оказывает антисептическое действие, обезвреживая шкуру.

Хотя Абт считал, что большинство исследованных им пятен вызваны не действием бактерий, однако соглашался с тем, что бактерии могут играть видную роль в образовании некоторых видов пятен. Из одного вида пятен он выделил организм, способный вызвать коричневою окраску желатины в присутствии следов фосфорнокислого кальция и железа.

Для определения действия углекислого натрия и его способности препятствовать образованию солевых пятен было предложено три различных объяснения. Абт объясняет влияние углекислого натрия осаждением солей кальция, которые содержатся в соли, идущей для консервирования. Песслер и другие исследователи полагают, что щелочность неблагоприятно действует на бактерии, образующие пятна. Меллер (Moeller)¹⁸ предполагает, что образование пятен вызывается дубящим действием меланина или железа и сернистых бактерий. Такая реакция не может происходить в щелочном растворе. Во всяком случае вполне очевидно, что углекислый натрий сильно противодействует переходу солей железа в раствор, что в свою очередь препятствует образованию солевых пятен.

Суммируя данные работ различных исследователей в этой области, можно заключить, что существует много видов солевых пятен. Одни образуются под действием бактерий, как например организмами, открытыми Беккером; другие же вызываются солями железа. Эти соли железа могут быть введены вместе с солью, употребляемой для засолки, или же могут образоваться из нерастворимых солей железа, уже находящихся в самой шкуре чисто химическим путем, как то описал Абт, или под действием бактерий. Кровь и лимфа шкуры образуют прекрасную среду для размножения бактерий и содержат соединения как железа, так и фосфора.

Идеальное консервирование

Первым шагом по пути получения идеально консервированной шкуры является полная промывка шкур от крови и растворимых белковых веществ. Кровь и белковые вещества оказывают противодействие антисептическим свойствам соли, и присутствие их увеличивает опасность

вредного влияния бактерий на шкуру и вызывает солевые пятна. Второй шаг — это характер засолки. Работами Мак Лафлина и Тейса доказана желательность до консервировки погружения шкур на ночь в 25% раствор соли. Затем засолка шкуры должна производиться равномерно по всей поверхности шкуры вполне чистой солью, не содержащей железа. Соли для засолки нужно брать по крайней мере в количестве одной четверти от веса шкуры и затем дать стекать образующемуся рассолу с растворенными белками. Автор этого труда считает желательным прибавить к соли 4% углекислого натрия. Это влияет на уменьшение солевых пятен и повышает значение pH жидкости шкуры примерно до 11, т. е. до такого уровня, который, по мнению Мерилла и Флеминга, гарантирует шкуру от вредного действия бактерий. Во время консервирования сырье следует сохранять в прохладном месте. Автор этой книги не знает случая, чтобы на сырье, законсервированном таким путем, были те повреждения, которые обычно вызываются действием бактерий.

Действие различных солей на белки шкуры

Из различных опытов, произведенных на кожевенных заводах в течение последних пятнадцати лет, автору пришлось убедиться в разрушительном действии некоторых видов нейтральных солей как на шкуру, так и на готовую кожу. Например, в опыте, с известковым молоком, в котором бучащее действие извести было снижено прибавлением постепенно повышающихся количеств хлористого кальция, взятые для опыта шкуры были совершенно повреждены при высокой концентрации соли. В другом опыте, где концентрация хлористого аммония в мягчительном растворе была увеличена до 50 г на литр, шкуры оказались сильно поврежденными. Когда отдельные полосы готовой кожи хромовой или растительной дубки были погружены в концентрированный раствор хлористого кальция или магния, то они уменьшались более чем на половину своей первоначальной площади.

Томас и Фостер⁸⁸ исследовали это разрушающее действие некоторых нейтральных солей на гольевое вещество, рассчитывая выяснить таким путем сущность консервирования. Вследствие исключительного значения результатов их исследования мы подробно останавливаемся на этих опытах.

50 г американского стандартного гольевого порошка смешивали в закрытых склянках с 1 л химически чистого раствора соли. Для того чтобы избежать действия бактерий в соляном растворе, последний был покрыт слоем толуола. Толуол был прибавлен к концентрированным растворам солей исключительно в целях создания одинаковых условий. Склянки были поставлены в темное место при комнатной температуре. В течение первых четырех недель их встряхивали ежедневно, а затем два или три раза в неделю. Температура комнаты была $19 \pm 2^\circ$. В промежутках времени, указанных в таблице, раствор отбирался пипеткой, пропускался через обыкновенный бумажный фильтр, и фильтраты подвергались анализу по методу Кьельдаля для определения азота. По полученным таким путем данным определяли процент гидролиза гольевого порошка. В последующих вычислениях вносились кор-

реактивы на уменьшение объема, учитывая выемки пипеткой. Действия бактерий ни в одном случае обнаружено не было.

Результаты показаны на рис. 32, 33 и 34.

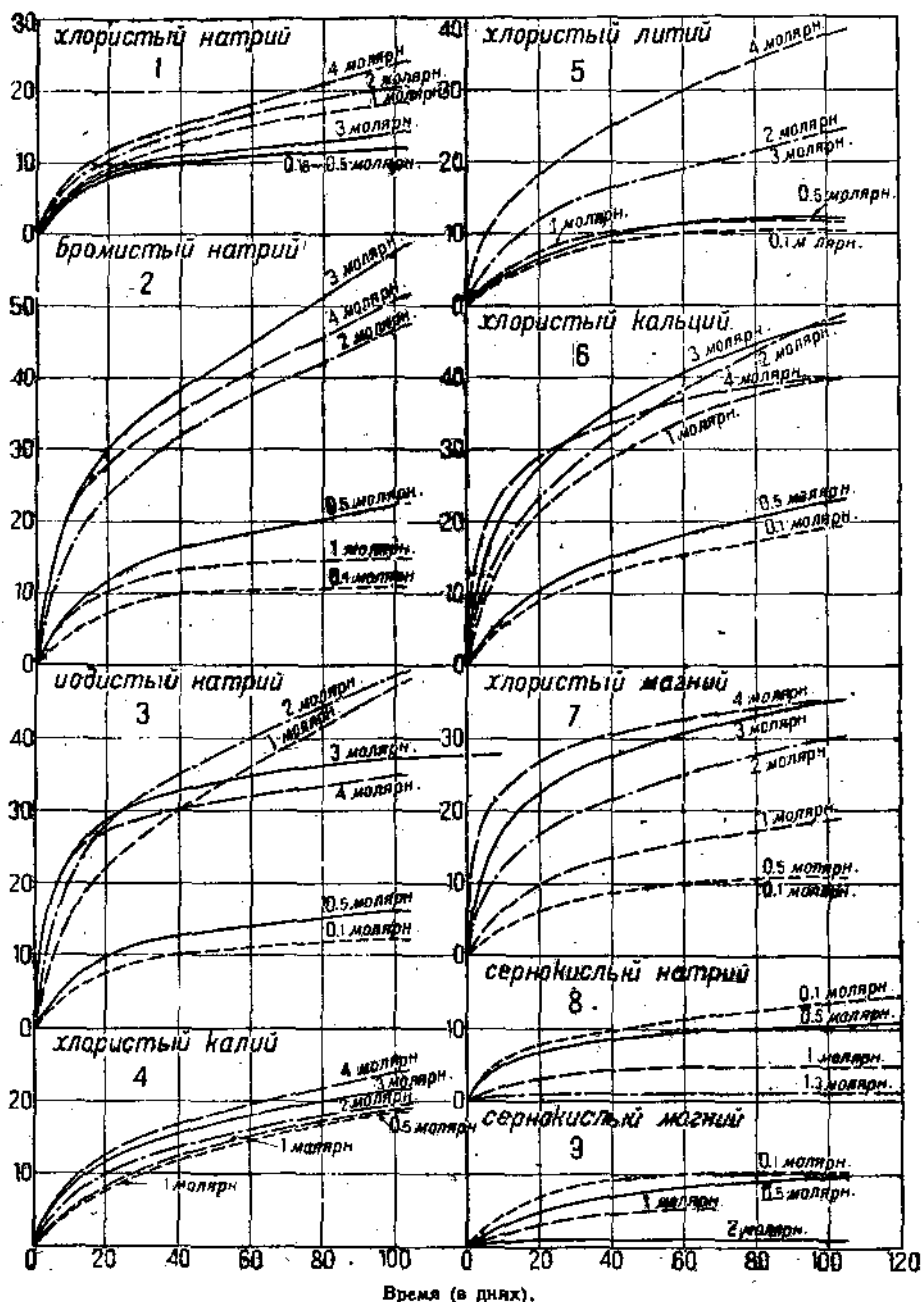


Рис. 32. Гидролиз вещества шкуры растворами различных солей.

В этих опытах обращает на себя внимание тот факт, что все соли галлоидов увеличивали гидролиз гольевого вещества, тогда как сульфаты препятствовали гидролизу, и последний становился меньше, чем в чистой воде. Кривые на рис. 33 весьма интересны; они выполнены так, что исключают возможность какой-либо ошибки в опыте. Они не могут быть приписаны и изменениям значения pH, которое измерялось электрометрически. В конце исследования значения pH большинства растворов оказались следующими:

Хлористый натрий 4-молярный	pH = 5,1
Иодистый	pH = 6,0
Хлористый литий	pH = 4,9
Хлористый магний	pH = 3,8
Сернистый натрий 1,3-молярный	pH = 5,3
Бромистый натрий 4-молярный	pH = 5,4
Хлористый калий 4-молярный	pH = 5,6
Хлористый кальций 4-молярный	pH = 4,3
Сернистый магний 2-молярный	pH = 4,7

Рис. 33. Действие концентрации соли на гидролиз шкуры. Продолжительность 70 дней.

Естественным выводом из этой работы является то положение, что в качестве консервирующего вещества следует предпочесть сернистый натрий хлористому натрию. Однако в своей неопубликованной работе Вильсон и Керн брали для опытов половинки парного опойка; одни из них консервировали хлористым натрием, а другие — сернистым натрием и выдерживали их в таком виде в течение 6 мес. Кожи, изготовленные из этих половинок, по выходу и качеству ничем не отличались одна от другой. Это показывает, что консервирование в обоих случаях велось правильно, если не считать незначительного гидролиза, вызванного солью. Мак Лафлин и Тейс¹⁷ подтвердили выводы Томаса и Фостера, что сернистый

натрий хлористому натрию. Однако в своей неопубликованной работе Вильсон и Керн брали для опытов половинки парного опойка; одни из них консервировали хлористым натрием, а другие — сернистым натрием и выдерживали их в таком виде в течение 6 мес. Кожи, изготовленные из этих половинок, по выходу и качеству ничем не отличались одна от другой. Это показывает, что консервирование в обоих случаях велось правильно, если не считать незначительного гидролиза, вызванного солью. Мак Лафлин и Тейс¹⁷ подтвердили выводы Томаса и Фостера, что сернистый

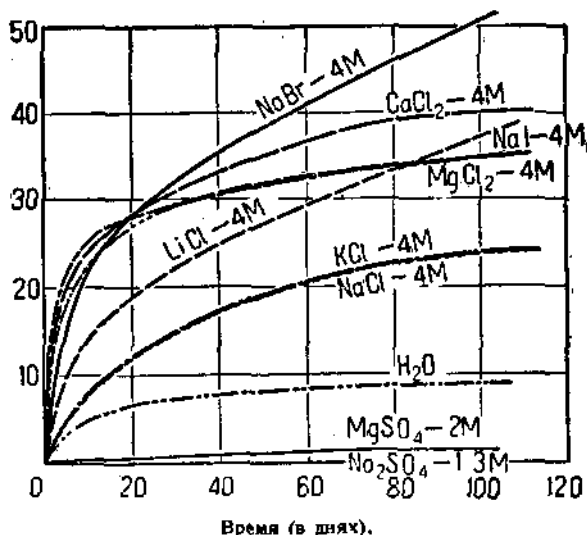


Рис. 34. Влияние времени на гидролиз шкуры в различных солях.

натрий гидролизует вещество шкуры в меньшей степени, чем хлористый натрий. Они нашли, что сернокислый натрий оказывает большее обезвреживающее действие, но возражают против предложения, чтобы сернокислый натрий надо применять для консервирования, так как он не обладает достаточными антисептическими свойствами. Томас и Фостер доказали, что бактерии в присутствии гольевого вещества могут развиваться даже в насыщенных растворах сернокислого натрия при 20°. В настоящее время у нас есть доказательства, что некоторые виды бактерий могут развиваться в насыщенных растворах как хлористого, так и сернокислого натрия.

Опыты были продолжены Томасом и Келли⁸⁰ и дали очень интересные результаты. Методологически они следовали Томасу и Фостеру с той лишь разницей, что толуол употреблялся ими лишь для контрольной бутылки с чистой водой, так как они были убеждены, что во взятых ими сильных соляных растворах бактерии нежизнеспособны.

На рис. 35 показано влияние насыщенных соляных растворов на гидролиз гольевого порошка, как функция времени и температуры. Гидролиз сильно ускоряется при повышении температуры в хлористых растворах или в чистой воде, но замедляется в растворе сернокислого натрия. С повышением температуры до 37,5° консервирующее свойство сернокислого натрия усиливается. Объяснение этому можно найти на рис. 33, который показывает, что консервирующее свойство сернокислого натрия усиливается по мере увеличения концентрации. При температуре 7° 100 г воды в состоянии растворить около 7 г Na_2SO_4 , при 20° — 19 г, при 37,5° — уже 50 г. После 170 дней пребывания в теплом растворе сернокислого натрия в гольевом веществе шкуры не было обнаружено абсолютно

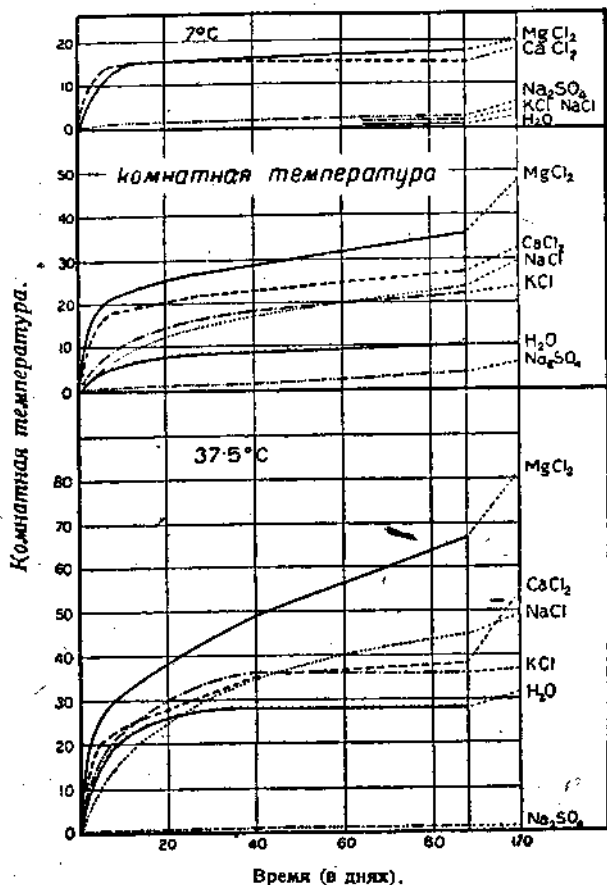


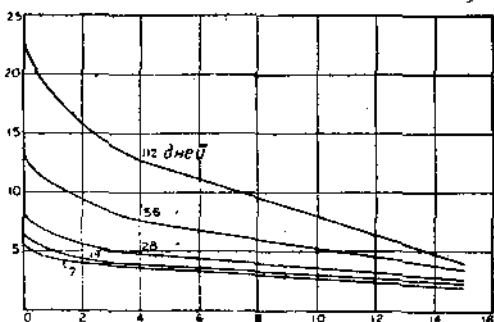
Рис. 35. Гидролиз гольевого порошка в насыщенных солевых растворах при различных температурах.

никакого гидролиза, причем в качестве антисептического средства применялась одна лишь соль. Автор этого труда в своей лаборатории установил, что насыщенные растворы сернистого натрия при комнатной температуре оказались лучшим консервирующим средством для образцов шкур, чем насыщенные растворы хлористого натрия.

Из всех испытанных солей хлористый магний действует наиболее разрушающе: в течение 170 дней при температуре $37,5^{\circ}$ свыше 80% гольевого порошка было гидролизовано. Несколько меньшая сила действия хлористого кальция вполне совпадает с выводами Гау (Howe)¹⁰ о том, что хлористый кальций для белков кровяной сыворотки является лучшим осаждающим средством, чем хлористый магний.

Действие смеси солей

К поваренной соли, применяемой при консервировании, нередко прибавляют другие соли, которые задерживают много влаги, что искусственно утяжеляет сырье. На



Гидролиз гольевого порошка в разбавленных растворах.

Рис. 36. Действие хлористого кальция на гидролиз гольевого порошка в насыщенных растворах хлористого натрия.

первый взгляд может казаться, что применение для этой цели хлористого кальция могло бы увеличить гидролиз кожного вещества, но Томас и Келли³⁰ сделали важное открытие, что смесь поваренной соли и хлористого кальция оказывает на кожное вещество меньшее гидролизующее действие, чем любая из этих солей, взятая в отдельности. Эти ученые брали при комнатной температуре насыщенные растворы поваренной соли и к каждому раствору прибавляли концен-

трированный раствор хлористого кальция в количествах, необходимых для получения желаемых концентраций.

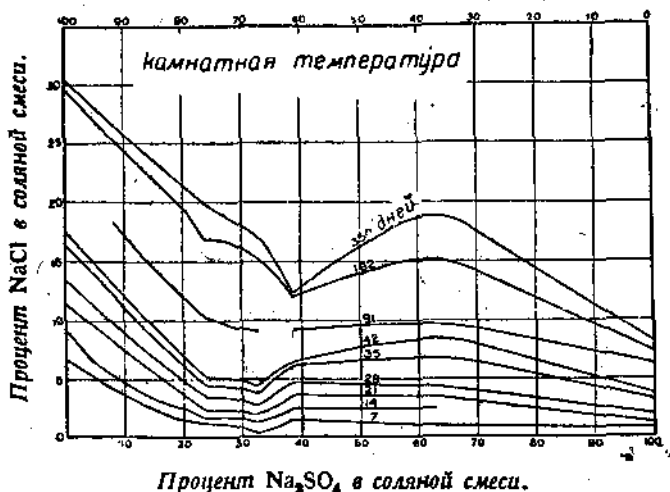
Так как хлористый натрий в насыщенных растворах действием хлористого кальция осаждается, то предполагалось, что в отношении хлористого натрия конечные растворы будут насыщенными. Был сделан анализ насыщенных растворов на содержание в них кальция и хлора. Затем действие этих растворов было испробовано на гольевом порошке. Результаты представлены на рис. 36. Состав смешанных сухих солей колебался от 100% NaCl и 0% CaCl₂ до 84,8% NaCl, а молярная концентрация растворов — от 5,41 моля NaCl CaCl₂ до 15,2% CaCl₂, 4,01 моля NaCl и 0,38 моля CaCl₂.

Хлористый кальций, взятый в отдельности, действует более разрушительно, чем хлористый натрий, но добавление его в насыщенный раствор хлористого натрия значительно уменьшает его разрушительное действие. Это может служить примером того, что биологи называют «противодействующим влиянием соли». Фени (Fenn)⁷ нашел, что количество спирта, необходимое для осаждения желатинизированного водного

раствора, значительно увеличивается, если прибавить хлористый кальций или натрий и наоборот — уменьшается при добавлении смеси из 100 молей NaCl и 8 молей CaCl_2 . Отсюда ясно, что содержание в соли, взятой для консервирования шкур, небольшого количества хлористого кальция препятствует гидролизу, который вызывает соль.

На рис. 37 изображено гидролизующее действие насыщенных растворов смеси хлористого натрия и сернокислого натрия на гольевое вещество. Результаты нанесены графически, как функция процентного содержания сернокислого натрия в смеси соли и как функция длительности опыта в течение почти года при комнатной температуре.

Рис. 38 показывает то же действие при температуре $37,5^\circ$. При комнатной температуре концентрация раствора колебалась от 5,29 моля



Гидролиз гольевого порошка в насыщенных растворах хлористого натрия.

Рис. 37. Действие сернокислого натрия на гидролиз гольевого порошка в насыщенных растворах хлористого натрия при комнатной температуре.

хлористого натрия без следов сернокислого натрия до 1,46 моля сернокислого натрия без следов хлористого натрия. При $37,5^\circ$ колебания были от 5,46 моля хлористого натрия без следов сернокислого натрия до 2,91 моля сернокислого натрия без следов хлористого натрия.

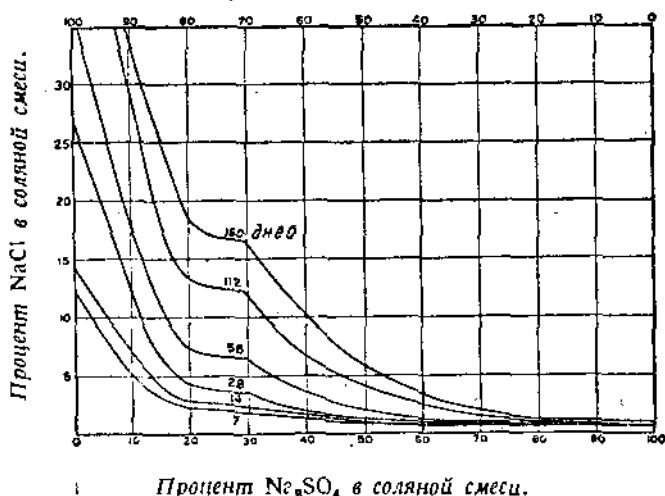
Все смеси обеих солей оказывают меньшее гидролизующее действие, чем хлористый натрий, взятый в отдельности; это особенно проявляется при высоких температурах. Действие бактерий не наблюдалось ни разу даже при годичном опыте.

Изучая развитие гидролиза в период от 7 до 42 дней, можно видеть, что оптимальное консервирующее действие получается при употреблении смеси из 5 молей хлористого натрия и 1 моля сернокислого натрия. Фенн⁷ нашел, что количество спирта, которое потребуется для осаждения желатины из водного раствора в присутствии хлористого натрия и сернокислого натрия, будет наименьшим при соотношении этих солей как 5:1 (в молях). При таком соотношении эти соли оказы-

вают оптимальное действие, препятствуя гидролизу гольевого вещества или желатины.

На рис. 39 показано влияние концентрации водородных ионов на гидролиз гольевого вещества насыщенными растворами поваренной соли. При повышении значения pH от 0,76 до 10,0 гидролиз усиливается. Это обстоятельство как будто заставляет сомневаться в практической прибавления к соли углекислого натрия. Настоящий вопрос следует рассмотреть с различных точек зрения.

Не подлежит никакому сомнению, что главной целью консервирования сырья является понижение активности бактерий и предохранение сырья от бактерий и энзимов, разлагающих белковые вещества. В последних большую роль играют кровь и другие вещества шкуры.



Гидролиз гольевого порошка в растворах, насыщенных NaCl и Na_2SO_4 .
Температура $37,5^\circ$.

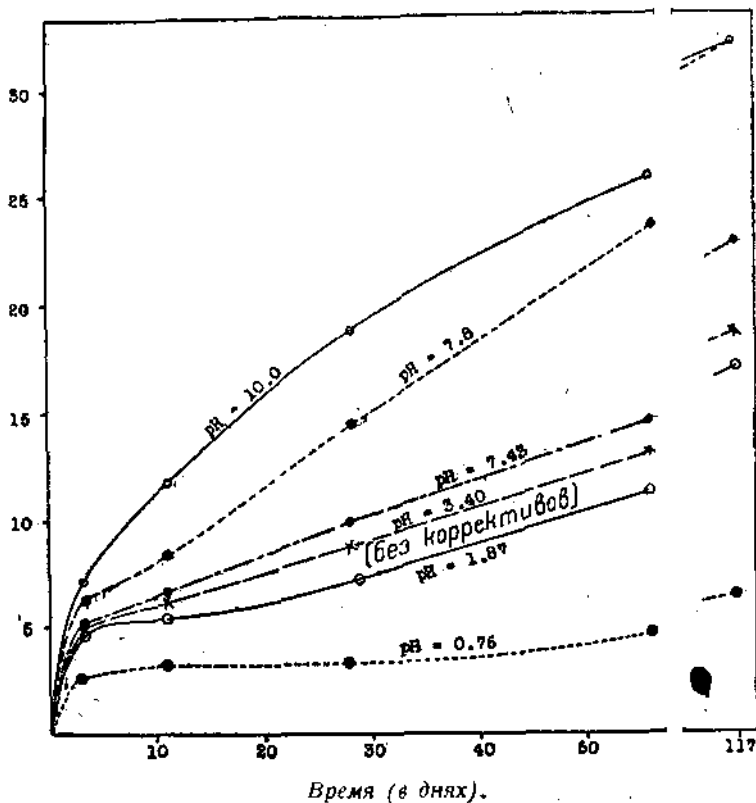
Рис. 38. Действие сернокислого натрия на гидролиз гольевого порошка в насыщенных растворах при $37,5^\circ$.

Томас и Келли проводили свои опыты на гольевом порошке. Однако при опытах в заводской обстановке резкой разницы в действии различных солей не обнаружено. Это можно объяснить тем, что большая активность бактерий в одном случае уравнивается большим гидролизующим действием солей в другом.

Густавсон (Gustavson)⁸ предложил свое собственное объяснение действия нейтральных солей на гольевое вещество, основываясь на исследованиях Пфейффера (Pfeiffer)^{22,23} Стиасни,^{34,35,36} Томаса, Фостера³⁸ и др. Пфейффер нашел, что между галоидными солями и аминокислотами образуются весьма стойкие сложные соединения, причем растворимость и оптическая активность аминокислот значительно увеличиваются. Понижение точки замерзания образующихся сложных соединений меньше, чем средне-арифметическая сумма элементов, входящих в его состав. Так, например, одна молекула хлористого кальция может соединяться с одной, двумя, тремя молекулами аминокислоты. Сложные соединения этого типа изолированы в кристаллической

форме. Подобные же сложные соединения образуются также между галоидными солями, ангидридами и двойными ангидридами аминокислот, включая и диоксипиперазины. Происхождение этих соединений, повидимому, объясняется силами вторичной валентности.

Согласно теории Стиасии, изложенной в гл. III, белковое вещество состоит из полипептидов, связанных вместе силами вторичной валентности. Из этого Густавсон делает вывод, что там, где нейтраль-



25 : гольевого порошка в 500 см³ раствора соля при комнатной температуре от 18 до 24°.
HCl прибавлялось для того, чтобы значение pH было ниже 3,40. NaHCO₃ и Na₂CO₃ прибавлялись для того, чтобы значение pH было выше 3,4.

Рис. 39. Гидролиз гольевого порошка в насыщенных растворах хлористого натрия в зависимости от времени и величины pH.

ная соль проявляет тенденцию разрушить молекулу белка, она прежде всего соединяется с полипептидными и диоксипиперазиновыми связями. Такое присоединение не только увеличивает тенденцию полипептидов к гидролизу, усиливая их притяжение водой, но оно одновременно ослабляет взаимную связь частиц между собою, ослабляя и силу вторичной валентности. Порядок действия нейтральных солей в отношении их влияния на гольевое вещество, установленный Томасом и Фостером, совпадает с порядком, установленным Пфейффером для более простых систем. Значение теории Густавсона для различных

процессов кожевенного производства будет освещено в следующих главах.

Теория Густавсона одновременно объясняет, почему смесь хлористого кальция и поваренной соли действует на белковое вещество шкуры менее разрушительно, чем любая из упомянутых солей, взятая в отдельности. Эти соли могут образовывать между собою сложные соединения, более стойкие, чем соединения, которые они образовали бы с белком. Этим уменьшается стремление солей соединяться с белком и действовать разрушительно на последний.

Сушка

В тропических странах, как например на Яве или в Индии, откуда шкуры часто перевозятся на очень далекие расстояния, сушка является наиболее простым и экономным способом консервирования. Этот способ наиболее правильный для всех стран, где соль и антисептики дефицитны. Помимо того сушка уменьшает вес шкуры почти на 55%. При отсутствии влаги бактерии мало действуют на белок шкуры, хотя, с другой стороны, консервирование не всегда убивает бактерии. Если сушка ведется разумно, то шкура не испытывает почти никакого повреждения. В очень жарком климате нужно заботиться, чтобы не перегревать влажных частей шкуры, так как иначе может произойти разложение белка. Иногда сушка шкур производится так быстро, что наружный слой успеет просохнуть, а в то время как внутренний еще влажен. Сырье, отправленное в таком виде, может испортиться, и получившиеся дефекты обычно нельзя обнаружить до тех пор, пока сырье не поступит в отмоку. Тогда шкура расслаивается вдоль на два слоя вследствие гидролиза белкового вещества внутреннего слоя. Долгая сушка шкуры при высокой температуре чрезвычайно затрудняет приведение ее в нормальное состояние.

Ткани шкуры продолжают жить некоторое время после убоя животного, и в этом своем состоянии шкура поддается процессу гниения нескоро. Поэтому желательно сушить шкуру по возможности немедленно после съемки. Сначала нужно тщательно обмыть шкуру от крови и лимфы и затем развесить ее для сушки в таком месте, где имеется ток прохладного воздуха. В тех случаях, когда условия не позволяют вести процесс сушки шкур настолько быстро, чтобы предупредить их загнивание, как например в местностях с сырым климатом, иногда посыпают их нафталином; последний служит защитой против повреждения шкур насекомыми во время сушки, но антисептическое действие его ничтожно.

Преимущество сушки как метода консервирования — это простота и быстрота операции, независимость от наличия консервирующих материалов, а также более низкие транспортные расходы. Недостатками этого метода являются последующая трудность приведения шкур в нормальное состояние, почти полная невозможность распознать повреждения до полной отмоки шкур, а также тот факт, что пресносухие шкуры могут занести бактерии и их споры и вызвать распространение заразных болезней. Сухие шкуры в процессе обработки не набухают до такой степени, как парные или мокросоленные шкуры; они труднее поддаются гидролизу и дают более прочную кожу.

Сушосоление

Часто успешно применяется комбинация посолки и сушки. Вначале шкуры засаливают обычным образом, дают стечь рассолу и затем медленно их высушивают. Соль препятствует процессу гниения во время сушки.

Этот способ консервировки широко распространен в отдельных областях Индии, где потребляется природная соль, которая, как показал Проктер, ²⁵ большей частью состоит из сернокислого натрия, смешанного с песком, содержащим нерастворимые соединения железа и алюминия. Материал этот замешивается в пасту, которой намазывается мездряная сторона шкуры. На следующий день паста тщательно растирается по мездряной стороне шкуры при помощи пористого кирпича. После трех-четырех пересолок шкуры высушиваются под навесом, и уже вполне готовы для экспорта. Если шкуры, консервированные таким образом, хранятся долгое время во влажной атмосфере, то железо, находящееся в пасте, часто образует солевые пятна.

Пиклевание

Сырье можно консервировать также путем пиклевания в растворе серной или соляной кислоты и хлористого натрия. Для этого достаточен $1/10$ N раствор кислоты и 2 N раствор соли. Этот способ для парных шкур мало применяется ввиду сложности подготовительных работ для последующей золки и сгонки волоса. Но для овчины-голяка способ этот широко применим и очень удобен, так как овчины при этом способе готовы для хромового дубления без дальнейшей обработки. Ценность этого способа консервирования увеличивается еще тем, что шерсть часто более ценна, чем самая шкура. Овчины часто покупаются шерстопромышленниками (wool pullers), которые удаляют шерсть способом, описанным в гл. IX, а затем подвергают шкуры золке, мягчению и пиклеванию и в таком виде складывают их или перепродают кожзаводчикам. Этот метод консервирования позволяет непосредственное использование шерсти без разрушения шкуры или немедленного пуска ее в обработку.

Пиклевание шкур обычно производится в гашилях. Пикель состоит из крепкого соляного раствора с большим избытком серной кислоты, количество которой контролируется анализом раствора. Шкуры остаются в пикеле до тех пор, пока не наступит равновесие. Оно определяется прекращением уменьшения концентрации кислоты. Описываемый процесс может продолжаться от 4 до 24 час., в зависимости от толщины и состояния шкуры, а также от характера и концентрации кислоты. Процесс пиклевания происходит быстрее, если употребляются более концентрированные растворы; но при слишком концентрированном растворе перед дублением приходится удалять избыток кислоты промыванием шкур в концентрированном растворе нейтральной соли. После пиклевания шкурам дают обтечь и складывают их во влажном состоянии до тех пор, пока они не пойдут в производство.

Дезинфекция

Во многих странах, особенно в Азии, среди скота весьма распространены инфекционные болезни. Поэтому необходимо производить

дезинфекцию сырья, поступающего из эпидемических мест, для предупреждения дальнейшего распространения эпидемий. Особенно следует стараться предупредить распространение чумы, ящура и весьма опасной сибирской язвы, которой может случайно заразиться и человек. Правительством изданы постановления об обязательной дезинфекции сырья, поступающего из районов, не благополучных в эпизоотическом отношении. Особенно серьезные меры предпринимаются против сибирской язвы в виду ее исключительной опасности для человека, тем более что меры, действительные против сибирской язвы, одновременно действительны и против других бактерий.

Сибирская язва вызывается бактерией *Bacillus anthracis*. Бактерия эта имеет короткую палочкообразную форму и, как доказал Сеймур Джонс,⁸¹ легко погибает при простом высушивании шкуры. Но, с другой стороны, обыкновенная дезинфекция, которая не влечет за собой порчи шкуры, не в состоянии убить спор сибирской язвы. Поэтому проблема дезинфекции сырья, зараженного сибирской язвой, становится весьма трудной. Споры сибирской язвы можно найти в пресносухих шкурах, в застывшей крови, в волосах, шерсти и, в меньшей мере, в мокросоленом сырье.

Практические методы дезинфекции сырья ограничены, потому что большая часть дезинфицирующих средств повреждает самую шкуру и понижает ее производственную ценность. Поэтому заслуживают внимания лишь несколько методов, уже проверенных опытом. Из них наиболее известен метод Сеймура Джонса.⁸¹ Он рекомендует применять его в пунктах не импорта, а экспорта сырья, чтобы избежать распространения эпидемии в пути. Самый метод Сеймура Джонса состоит в отмачивании сухого сырья в течение 1—3 дней в 1% растворе муравьиной кислоты, содержащей 0,02% сулемы. Затем шкуры погружают на час в насыщенный раствор поваренной соли, дают им обтечь и укладывают в тюки для отправки.

Проктер и Сеймур Джонс⁸² изучали степень поглощения муравьиной кислоты и сулемы во время погружения шкур в растворах различной концентрации. Они употребляли 1 л раствора на 100 г сухой шкуры. Оказалось, что концентрация кислоты в растворе медленно падает в первые 20 час. опыта, а концентрация соли сначала возрастает и затем уменьшается, доходя под конец до предельной концентрации. Первоначальное увеличение концентрации сулемы представляет собою результат более быстрого поглощения шкурой воды и кислоты, чем соли. Результаты одного из опытов этих ученых изображены на рис. 40. Поглощение воды, вызываемое кислотой, приводит шкуру в состояние, близкое к парному, а последующее погружение ее в насыщенный раствор хлористого натрия превращает ее в состояние, близкое к сырому. Сеймур Джонс утверждает, что при применении указанного способа шкуры не только хорошо дезинфицируются, но кожевник получает большой плюс, так как в таком сырье легче обнаружить все дефекты, которые в сухом сырье часто остаются скрытыми.

Иоахимоглу (Joachimoglu)¹¹ изучал влияние значения pH на стерилизующее действие сулемы на культурах бактерии коли. Употребляя одну часть сулемы на 600 тыс. буферного раствора, он нашел, что стерилизующее действие сулемы повышается при значении pH между 5,0—6,6, но понижается при 7,8—10,1.

Шаттенфро (Schattenfroh)³⁸ предложил следующий метод дезинфекции сырья: шкуры в течение трех дней при 40° отмачивают в растворе, содержащем 10% хлористого натрия и 2% соляной кислоты. Много споров вызвал вопрос об относительных преимуществах методов Сеймур Джонса и Шаттенфро. Тилли (Tilley)⁴⁰ после испытания обоих методов пришел к заключению, что метод Сеймур Джонса более действительный, но при условии, чтобы концентрация сулемы была 0,04% и чтобы шкуры, подвергшиеся дезинфекции, не обрабатывались в течение недели сернистым натрием или другим веществом, нейтрализующим сулему. Следовательно, эффективность метода будет более действительна, если дезинфекция будет производиться в иностранном порту перед погрузкой. Сеймур Джонс,³⁸ возражая, указывал, что нейтрализация сулемы сернистым натрием будет происходить лишь во время процесса обезволаживания, к тому же при условиях, в которых протекает этот процесс, сам сернистый натрий вполне убивает споры сибирской язвы. По его мнению, нет никакой опасности заражения сибирской язвой как от сырья, так и от готовой кожи, которые подвергались обезволаживанию посредством извести и сернистого натрия.

Тилли считает, что метод Шаттенфро действителен, если шкуры остаются в растворе кислоты сорок восемь и более часов. Шнурер (Schnurer) и Севчик (Sevcik)³⁹ пользовались методом Шаттенфро для очень тяжелых шкур и из 11 случаев инфекции получили четыре положительных случая, после того как шкуры в течение 72 час. находились в растворе, содержащем 2% соляной кислоты и 10% соли. Более благоприятные результаты, полученные самим Шаттенфро, они приписали тому, что он производил опыты с очень легкими шкурами.

Пользуясь методом Сеймур Джонса для очень тяжелых шкур, они нашли, что для полной стерилизации шкуры в течение 24 час. необходимо повысить концентрацию сулемы до 0,2%. Но, как доказал Эйтнер, шкуры, обработанные таким путем, не годны для дубления. Шнурер и Севчик нашли также при применении метода Сеймур Джонса необходимым обезжиривать тяжелые овчины, так как в противном случае для дезинфекции требуется в десять раз более сулемы.

Сеймур Джонс выступает против метода Шаттенфро на том основании, что метод этот выполним только в лабораторных условиях и что время, температура и общие условия его применения не подходят для заводской практики. Пондер (Ponder),²⁴ исследовав методы дезинфекции для компании кожевенных торговцев Лондона, и Абт³ из Пастеровского института в Париже, работавший для синдиката французских

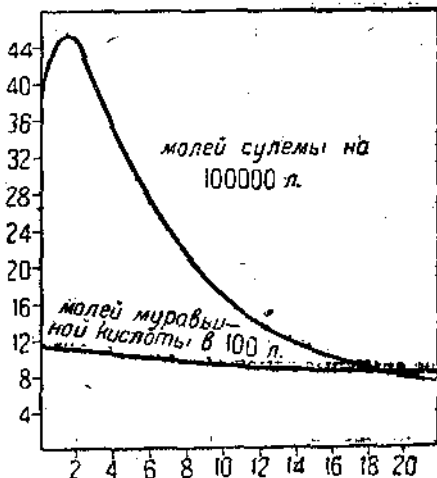


Рис. 40. Изменение состава раствора в зависимости от концентрации кислоты при дезинфекции шкуры.

Пользуясь методом Сеймур Джонса для очень тяжелых шкур, они нашли, что для полной стерилизации шкуры в течение 24 час. необходимо повысить концентрацию сулемы до 0,2%. Но, как доказал Эйтнер, шкуры, обработанные таким путем, не годны для дубления. Шнурер и Севчик нашли также при применении метода Сеймур Джонса необходимым обезжиривать тяжелые овчины, так как в противном случае для дезинфекции требуется в десять раз более сулемы.

Сеймур Джонс выступает против метода Шаттенфро на том основании, что метод этот выполним только в лабораторных условиях и что время, температура и общие условия его применения не подходят для заводской практики. Пондер (Ponder),²⁴ исследовав методы дезинфекции для компании кожевенных торговцев Лондона, и Абт³ из Пастеровского института в Париже, работавший для синдиката французских

кожевников, высказались в благоприятном смысле за метод Сеймур Джонса. Повидимому, если учесть произведенные опыты и многочисленные исследования, ни один из перечисленных методов не будет особенно вредным для шкуры и не отразится на готовой коже.

Абт, однако, утверждал, что сырье будет совершенно свободно от спор сибирской язвы, если его сушить на солнце немедленно после съемки. Взгляд этот разделяет также Сеймур Джонс.

ЛИТЕРАТУРА

1. A b t G., Origin of salt stains. *Collegium*, n. 508, 388, 1921.
2. A b t G., Role played by bacteria in the production of salt stains. *Ibid.*, n. 517, 204, 1913.
3. A b t G., Disinfection of anthrax infected hides and skins. *Pasteur Institute Report*, 1913.
4. A b t G., Microscopical examination of skin and leather applied to the study of salt stains. *Collegium*, n. 527, 130, 1914.
5. Becker H., Salt stains. *Ibid.*, n. 508, 408, 1912.
6. E i t h e r W., Theory of salt stains. *Gerber*, serially, 1913.
7. F e n n W. O., The effects of electrolytes on gelatin and their biological significance. «*J. Biol. Chem.*», 34, 141, 1918.
8. Gustavson K. H. A possible explanation of the antagonistic action of neutral salts upon hide substances. «*J. Am. Leather Chem. Assoc.*», 21, 206, 1926.
9. Harrison F. C. and Kennedy M. E., The red discoloration of cured codfish. *Research Council of Canada, Report* n. 11, 1922.
10. Howe P. E., The relative precipitating capacity of certain salts when applied to blood serum or plasma and the influence of the cation in the precipitation of proteins. «*J. Biol. Chem.*», 57, 241, 1923.
11. Joachimoglu G., The influence of hydrogen-ion concentration on the antiseptic action of sublimate. «*Biochem-Z.*», 134, 498, 1923.
12. Mc Laughlin O. D., Post-mortem changes in hide. «*J. Am. Leather Chem. Assoc.*», 16, 435, 1921.
13. Mc Laughlin G. D. and Rockwell G. E., The bacteriology of fresh steer hide. *Ibid.*, 17, 325, 1922.
14. Mc Laughlin G. D. and Rockwell G. E., On the bacteriology of the curing of animal skin *Ibid.*, 18, 233, 1923.
15. Mc Laughlin G. D. and Theis E. R., Science of hide curing. *Ibid.*, 17, 376, 1922.
16. Mc Laughlin G. D. and Theis E. R., Practice of heavy hide curing. *Ibid.*, 17, 399, 1922.
17. Mc Laughlin G. D. and Theis E. R., Action of neutral salts upon hide substance. *Collegium*, n. 678, 431, 1926.
18. Moeller W., Origin of salt stains. *Collegium*, serially, 1917.
19. Paessler J., Salting of hides and skins. «*Ledertech. Rundschau*», 137, 1912.
20. Paessler J., Soda as a denaturant for hide salt. *Ibid.*, 169, 1921.
21. P., Organische Molekülverbindungen. 1922, F. Enke, Stuttgart.
22. Pfeiffer P. and Würgler J., Influence of neutral salts on the solubility of amino acids. «*Z. physiol. Chem.*», 97, 128, 1916.
23. Pfeiffer P., Würgler J. and Witka F., Behavior of amino acids towards neutral salts in aqueous solution. *Ber.* 48, 1938, 1915.
24. Ponder C., A report to the Worshipful Company of Leathersellers, 1911.
25. Procter H. R., The principles of leather manufacture. Second edition, 1922, D. Van. Nostrand C, New York.
26. Procter H. R. and Seymour-Jones Arnold. Seymour-Jones anthrax sterilization method. «*Leather Trades Rev.*» through «*J. Am. Leather Chem. Assoc.*», 6, 85, 1911.
27. Romana C. and Baldracco G., Salting of hides and avoidance of so-called salt stains. *Collegium*, n. 510, 533, 1912.
28. Schattentroh A., A harmless method for the disinfection of skins against anthrax. *Collegium*, n. 467, 248, 1911.

29. Schmidt C. E., Depreciation of skins in process. «Shoe & Leather Rep.» March 6, 1911.

30. Schnurer J. and Seycik F., Anthrax disinfection of hides, «Tierärztliches Zentralbl», through «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 8, 174, 1913.

31. Seymour-Jones Alfred, Formic-mercury anthrax sterilization method, 1910, London.

32. Seymour-Jones Alfred, The formic-mercury process for sterilizing and curing dried hides. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 12, 68, 1917.

33. Seymour-Jones, Alfred, Anthrax prophylaxis in the leather industry. Ibid., 17, 55, 1922.

34. Stiasny E., Some problems in the study of leather chemistry. Collegium, n. 602, 255, 1920.

35. Stiasny E. and Ackermann W., The action of trypsin on collagen and the influence of neutral salts upon this action. Kolloidchem. Beihefte, 17, 219, 1923.

36. Stiasny E., Das Gupta S. R. and Tresser P., The influence of neutral salts upon gelatin. Collegium, n. 657, 13, 23; n. 658, 57, 1925.

37. Stubbe J. J. and Levi L. E. Selection and grading of hides and skins. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 19, 130, 1924.

38. Thomas A. W. and Foster S. B., The destructive and preservative effect of neutral salts upon hide substance. «Ind. Eng. Chem.», 17, 1162, 1925.

39. Thomas A. W. and Kelly M. W., The destructive and preservative effect of neutral salts upon hide substance. II. Ibid., 19, 477, 1927.

40. Tilley F. W., Bacteriological study of methods for the disinfection with anthrax spores. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 11, 131, 1916.

41. Yocum J. H., Salt stains. Ibid., 8, 22, 1913.

VIII

ОТМОКА И МЕЗДРЕНИЕ

Сырье, поступающее на завод, содержит много веществ, совершенно ненужных для производства; более того, присутствие их серьезно затрудняет производственный процесс. Поэтому приходится принимать меры, чтобы возможно полно и быстро удалить эти нежелательные вещества. Подготовка шкур к дублению производится в особом отделении завода. Здесь происходит не только удаление непригодных для производства частей, но также и подготовка ткани шкур к дальнейшим операциям.

Прежде всего производится обрядка шкур: отрезаются уши, копыта, хвост. Затем при помощи мездрильной машины срезают жировой слой, пропуская шкуру бахтармой перед вращающимся валом с острыми лезвиями.

Обрезки и мездра являются для завода побочным продуктом и идут на приготовление клея и желатины.

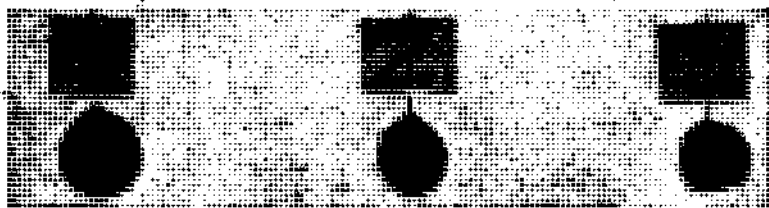
С волосистой стороны шкуры эпидермис состоит из целой сети перепон, образующих стенки эпителиальных клеток. Последние непроницаемы для растворимых белков и других частей шкуры, состоящих из больших молекул или агрегатов этих молекул. Бахтарма шкуры состоит из слоев жировых клеток, соединенных между собою многочисленными полупроницаемыми перегородками. Из сказанного становится понятным, почему прежде всего следует удалить жировой слой, — необходимо полностью отмыть и освободить шкуру от растворимых белковых веществ.

Коллагеновые волокна шкуры образуют на нижней границе дермы тесное переплетение, благодаря чему шкура получает большую прочность. При мездрении важно полностью удалить весь жировой слой, не затрагивая, однако, дермы, так как это ослабило бы кожу и понизило бы выход готового товара.

Из фот. 8 можно видеть, что при нормальном состоянии шкуры операция эта не представляет особого труда. Нижняя граница дермы резко отделена от жирового слоя; последний же связан с дермой далеко не во всех точках. Но если шкура подвергалась частичной или полной сушке, то процесс мездрения представляется очень трудной операцией.

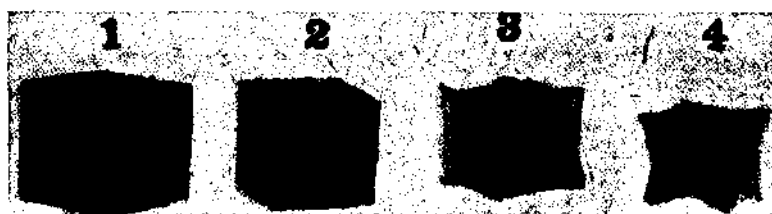
При обыкновенном способе сушки форма и объем белкового студня испытывают изменения. Характер этих изменений зависит от первоначальной формы студня, от степени сопротивляемости его сжатию в различных направлениях, быстроты сушки и от других факторов. Эти изменения прекрасно иллюстрировали Шеппер и Эллиот¹⁸ на кусках желатинных студней. Снимки на фот. 64—67 были любезно

предоставлены автору этого труда д-ром С. Е. Шеппером и Истменской фотографической компанией. Фот. 65 показывает четыре стадии сушки куба 20% желатинового студня, свободно висящего в воздухе. № 1 представляет собою первоначальный вид куса студня, № 2 и 3 — промежуточные стадии сушки и № 4 — вполне высушенный кусок. В начале процесса сушка вполне естественно идет более быстро на



Фот. 64. Три стадии сушки шара из желатинового студня.

треугольных углах: грани куба, как это можно видеть на № 2, образуют частично выпуклую поверхность. Затем быстро идет сушка и отверждение краев, образующих твердый остоу, так что основная масса студня как бы висит внутри этого остоу. Грани постепенно отходят; края при этом искривляются, пока не образуется внутренний куб, окаймленный ребрами. При поперечном разрезе куса получается нечто напоминающее поперечный разрез тавровой балки, так что процесс сушки как бы происходит при сильнейшем внешнем давлении. Окаймляющие ребра образуют нечто вроде сечений гиперболоидов, общий фокус которых лежит в центре куба. Фот. 64 изображает три стадии сушки шара из желатинового студня. Даже здесь сушка про-



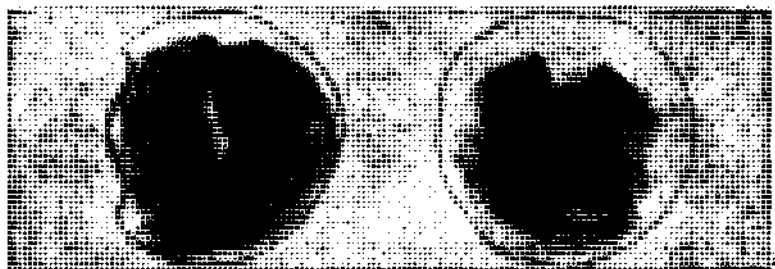
Фот. 65. Четыре стадии сушки куба из желатинового студня.

ходит неравномерно, поверхность шара получается сильно сморщенной и растрескивается.

Два цилиндра из желатинового студня в высушенном виде изображены на фот. 67, а на фот. 66 даны их поперечные разрезы. Одно основание первого цилиндра и оба основания второго цилиндра во время сушки были прижаты к твердой поверхности. Сжатие поверхности этих оснований было затруднено, а уменьшение объема компенсировалось большим сжатием по другим направлениям. При сушке тонкого слоя желатинового студня на стеклянной пластинке сжатие почти полностью происходит в перпендикулярном направлении к поверхности стеклянной пластинки.

Если размочить в воде высушенные куски желатины, то набухание будет происходить в направлении, обратном тому, при котором происходила сушка. Куски желатины будут стремиться принять те формы и размеры, которые они имели до сушки.

При сушке шкуры изменение формы, которое претерпели нерастворимые белковые части, осложняется взаимным притяжением волокон.



Фот. 66. Виды концов высушенных цилиндров из желатинового студня.

Для того чтобы мездрение шкуры происходило удовлетворительно, необходимо достаточное время отмачивать ее в воде, пока все нерастворимые белки не примут нормальной формы и нормального размера. Если шкура набухла неравномерно, то трудно расположить границу между дермой и жировым слоем в одной плоскости. В таком случае мездрильная машина, сделав бахтарму по внешности гладкой, или оставит на шкуре значительную часть жирового слоя или же срежет часть дермы.

Из мездрильной машины мездряная сторона шкуры выйдет по виду совершенно гладкой, но после дальнейшей отмоки или набухания ока-



Фот. 67. Два цилиндра из желатинового студня, высушенные соответственно на одной и двух твердых поверхностях, к которым прижаты основания.

жется шероховатой и неравномерной по толщине. Сеймур Джоис указывает, что в Европе принято производить мездрение по крайней мере после предварительной золки. В Америке только заводы, вырабатывающие козлину, обыкновенно производят мездрение после золки.

Тяжелое пресносухое сырье требует более сильной обработки при отмоке, чем легкое парное, но зато оно меньше подвергается порче в отмочных операциях.

Чтобы равномернее вести производственный процесс, заводчик обычно сортирует поступающее на завод сырье по весу и качеству. Известное количество — по возможности однородных шкур отсортировывается в отдельную партию, которая, как одно целое, проходит затем весь производственный процесс. Характер производственного процесса зависит как от размера и качества данной партии сырья, так и от вида вырабатываемой готовой кожи. Очень тяжелые шкуры для удобства работы часто разрезаются по хребту на две половинки.

Если сырье поступает на завод в парном виде, то операции отмоки и мездрения очень просты. После обрядки сырье очищается от прилипшей крови и грязи в промывном барабане с проточной водой. Затем следует мездрение, после чего шкуры поступают в отмоку в чистую холодную воду, которая несколько раз меняется. В воду прибавляют соль или небольшое количество щелочи. Назначение последних — освободить шкуры от растворимых белковых веществ, которые в противном случае загрязнили бы жидкости, применяемые для ослабления волоса и эпидермиса. Назначение соли или щелочей заключается в том, чтобы содействовать растворению глобулинов. После этого последние легко удаляются вместе с альбуминами.

Пресносухое и сухосоленое сырье необходимо размачивать как перед операцией мездрения, так и после нее. Назначение первой отмоки состоит в том, чтобы дать нерастворимым белкам возможность набухнуть до нормального состояния и объема и провести таким образом удовлетворительное мездрение. Целью второй отмоки является удаление из шкуры растворимых белков. Продолжительность первой отмоки зависит от степени сухости шкуры. Очень сухие шкуры поглощают холодную воду чрезвычайно медленно. Поскольку поступающее на кожевенные заводы сырье почти без исключения заражено протеолитическими бактериями, пользоваться для отмоки теплой водой несколько рискованно, если только за процессом нет самого тщательного наблюдения. Поэтому обыкновенно предпочитают ускорить процесс отмоки сухих шкур, прибавив в отмочную воду небольшое количество кислоты или щелочи.

Вследствие того интереса, который вызвал к себе способ дезинфекции сырья, предложенный Сеймуром Джонсом (гл. VII), в качестве обострителя при отмоке стали часто пользоваться муравьиной кислотой. Но с одинаковым успехом можно было бы пользоваться для этой цели и другими кислотами при простом химическом контроле. Лучше, однако, применять в качестве обострителей щелочи, но тогда для обезволаживания шкур необходимо применять щелочные жидкости.

Наиболее употребительным обострителем сушья является сернистый натр, так как он требует меньше контроля, чем другие щелочи, например едкий натр.

Расход воды для отмоки: 4,5 л воды на 0,43 кг парной шкуры или на 0,09 кг абсолютно сухой шкуры.

Если первоначальная концентрация щелочи равна приблизительно 0,02 N, то процесс отмоки происходит без повреждения как шкуры, так и волоса. Вода после отмоки оказывается лишь слегка щелочной, так как большая часть щелочи соединилась с белком. Щелочь прибавляют лишь для первой отмоки, после чего шкуры в течение нескольких дней мокут в чистой воде для доведения их до нормального состояния.

Иногда для ускорения отмоки сухие шкуры в промежутках между отдельными отмоками валяют в барабанах. Это обычно применяется для отмоки тяжелых сухих шкур цельных или в половинках.

Как правило, мездрение мокросоленых шкур следует производить после однодневной или даже менее продолжительной отмоки. После мездрения принято вторично давать отмоку, меняя часто воду, пока не будет вымыта вся соль. Соль диффундирует гораздо быстрее из шкуры, чем растворимые белковые вещества. Поэтому, продолжая отмоку до полного вымывания соли из шкуры, мы несколько не затягиваем процесса, целью которого является полное удаление растворимых белковых веществ. Создался весьма распространенный, но тем не менее ошибочный взгляд об опасности прибавления соли в зольник. Наоборот, небольшая доза соли содействует процессу обезволивания шкуры и нажору их в обыкновенных зольниках. Действие соли, повидимому, объясняется тем, что она вообще усиливает концентрацию ионов гидроксила в щелочных растворах.²

Теория отмоки

В благоустроенных кожевенных заводах, вырабатывающих тонкие сорта кожи, операция отмоки на практике представляется весьма простой. Однако при попытках определения количественных показателей оптимальных условий, необходимых для выделки определенного сорта кожи, нередко возникает ряд непредвиденных осложнений.

Эффективность мероприятий по очистке шкуры от крови, свертывающихся белков и от других нежелательных растворимых веществ шкуры, а также поглощение воды нерастворимыми белками зависит от многих факторов, обуславливающих повреждение шкуры бактериями, энзимами, а также и другими гидролизующими агентами. Иногда самые незаметные изменения в ведении процесса отмоки вызывают большие изменения в качестве готовой кожи. Поэтому разумный контроль отмочных операций и внимательное изучение различных факторов представляются крайне желательными.

Среди факторов, обуславливающих характер отмоки, наиболее важными представляются: состав воды, пропорция между весом шкуры и количеством воды, продолжительность отмоки, частота перемены воды, частота переборки шкур, температура воды, значение pH, концентрация соли, происхождение сырья, род и количество бактерий.

Поглощение воды

Одна из главных целей, к которой стремятся при отмоке, состоит в том, чтобы волокна шкуры поглотили столько воды, сколько шкура содержит ее в парном состоянии. Если шкура поглотила воды больше или меньше, то она меняет свою форму и теряет свойственную ей эластичность. При хранении сырья количество испаряющейся воды зависит от условий хранения сырья. Мак Лафлин и Тейс³ доказали, что количество воды, поглощаемой шкурой при отмоке, значительно уменьшается в зависимости от предварительной сушки. Если сырье просушено неравномерно, то представляется затруднительным вести самый процесс отмоки, так как более влажные части шкуры ока-

жуются вполне отмоченными, в то время как более сухие едва успели отмокнуть.

Количество поглощенной волокнами шкуры воды в значительной степени зависит от значения pH раствора (см. гл. V о набухании белкового студня). Иногда для ускорения поглощения воды сухими шкурами прибегают к прибавлению кислоты или щелочи в отмочную воду. В общем при постепенно увеличивающихся количествах кислоты поглощение воды будет увеличиваться, пока значение pH не достигнет 2,4. При дальнейшем увеличении кислоты или соли в отмочной воде, наоборот, поглощение воды будет уменьшаться. Как правило можно принять следующее. При значении pH между 2,4 и 5,0 степень поглощения воды будет при данном значении pH почти в два раза больше при одноосновной кислоте, чем при двухосновной. В отношении прибавления щелочи к отмочной воде скорость поглощения воды волокнами шкуры увеличивается до тех пор, пока значение pH не дойдет до 11,0; когда же pH превышает эту величину, — скорость поглощения воды уменьшается. При значении pH между 8,0 и 11,6 одноосновная щелочь обычно вызывает поглощение воды почти вдвое большее, чем двухосновная при том же значении pH и при прочих одинаковых условиях.

При значении pH между 2,4 и 11,6 сырье поглощает так много воды, что излишне набухает, по крайней мере, когда применяются одноосновные кислоты или щелочь.

Если кислоты и щелочь применяются в качестве обострителей, то их следует брать лишь в таком количестве, чтобы привести шкуру в нормальное состояние влажности. Применение обострителей в большем количестве может, наоборот, вызвать порчу шкуры и низкое качество готовой кожи. Пределами могут служить $pH = 4$ при кислоте и $pH = 9$ при щелочах. Следует избегать каких-либо экспериментов, когда приходится иметь дело с большими партиями сырья.

Для сушья, содержащего меньше 30% влажности, вообще излишне прибавлять к отмочной воде кислоту или щелочь. В практике автора величина pH в отмочных водах обычно колебалась между 7,0 и 8,0.

Обыкновенно для отмоки пользуются холодной водой, чтобы препятствовать развитию деятельности бактерий, однако повышение температуры, которое нередко случается в практике, благоприятствует скорости поглощения воды. На поглощение воды шкурой имеют еще влияние сорт и концентрация соли, а именно: низкая концентрация содействует, а высокая — противодействует поглощению.

При отмоке очень важно уметь определить момент, когда шкура достигла своей нормальной влажности. Обычно это определяется прощупыванием шкуры при вынимании из отмоки. Правильность определения затем устанавливается по внешнему виду шкуры и по тому, как она обрабатывается в последующих операциях. Вполне отмоченная шкура содержит около 65% воды.

Потеря белков

При отмоке чрезвычайно важно удалить растворимые белки, которые могли бы затруднить дальнейшее ведение производственного процесса. Альбумины растворяются в чистой воде, а глобулины — в

разбавленном соленом растворе. При нагревании эти белки свертываются; но не все азотистые вещества, извлекаемые из шкуры водой или разбавленные соляным раствором, свертываются при нагревании. Из этого можно сделать заключение, что отмочная вода также содержит продукты разложения как растворимых, так и нерастворимых белков шкуры.

Мак Лафлин и Тейс¹⁰ нашли, что несвертывающиеся азотистые вещества извлекаются главным образом водой, а не соляным раствором, и что последний извлекает большую часть свертывающегося белка. Повидимому, соль противодействует жизнедеятельности бактерий, которые вызывают гидролиз нерастворимых белков, а также растворимых свертывающихся белков. Мерилл¹¹ исследовал влияние растворов соли на извлечение азотистых веществ парного и консервированного опойка. Опоек сохранялся под толуолом, чтобы предохранить его от действия бактерий. Мерилл установил, что при усилении концентрации соли количество извлеченных белков возрастало. Таким образом характер кривой Мак Лафлина и Тейса объясняется тем противодействием, которое соляной раствор оказывает на бактерии. Остановимся подробнее на изучении результатов опытов Мерилла.

Он взял голову парного мездренного опойка и разрезал ее на две половинки; затем каждую половинку разрезал на четырехугольники размером 2,5 см². Левая половинка была немедленно использована для опытов. Правая — была смешана с солью в количестве одной четвертой веса и затем высушена в рефрижераторе. Высушенную половинку стали затем обрабатывать таким же образом, как и парную. Таким путем выяснили влияние соли при консервировании.

Содержание азота в парных и сухих шкурах было установлено до опыта. Впоследствии всякий раз пользовались образцами, содержащими одинаковое весовое количество азота. 10 г парной шкуры и соответственный вес сухой отмачивались в 200 см³ следующих растворов: дистиллированная вода и $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ и 1N хлористого натрия, причем поддерживалась температура в 15°. Растворы покрывались толуолом, чтобы устранить действие бактерий. По истечении 24 час. растворы были пропущены через сухой фильтр. Пробу каждого фильтра анализировали на содержание азота способом Кьельдаля, и затем вычисляли общее количество белка, перешедшего в раствор, принимая его за коллаген. Каждый образец опойка обрабатывался новым раствором в продолжение вторых 24 час. Тем же путем определяли азот, растворившийся в течение второго дня. Работа велась до тех пор, пока не прекращался процесс растворения белков.

Объем каждого фильтра измерялся, и по нему исчислялся объем раствора, поглощенного опойком. В течение всего времени опыта, кроме первого дня, в вычисления вносились поправки на переходящий на следующий день остаток от растворенного азота.

Результаты опытов изображены на рис. 41 и 42. Общий вес азота, извлеченного из 10 г парной шкуры, был принят за коллаген ($N \times 5,6$) и представлен на рисунке в качестве функции времени растворения.

На рис. 43 конечный вес поддающегося извлечению азота представлен как функция концентрации соли. Количество азотистого вещества, извлеченного за день, после первых пяти дней оказалось до того незначительным, что его нельзя было измерить применяемым выше методом.

Это указывает, что извлеченное вещество не являлось коллагеном, а представляло, вероятно, смесь альбумина, глобулина и других, так называемых, растворимых белков шкуры. Вполне очевидно, что влияние воды и разбавленного раствора хлористого натрия на парную и сухую кожу неодинаково.

На рис. 41 представлены результаты опытов с парной шкурой. Нижняя кривая была получена при пользовании дистиллированной водой. При усилении концентрации соли увеличивается количество извлеченного азотистого вещества. Верхние кривые стремятся сойтись

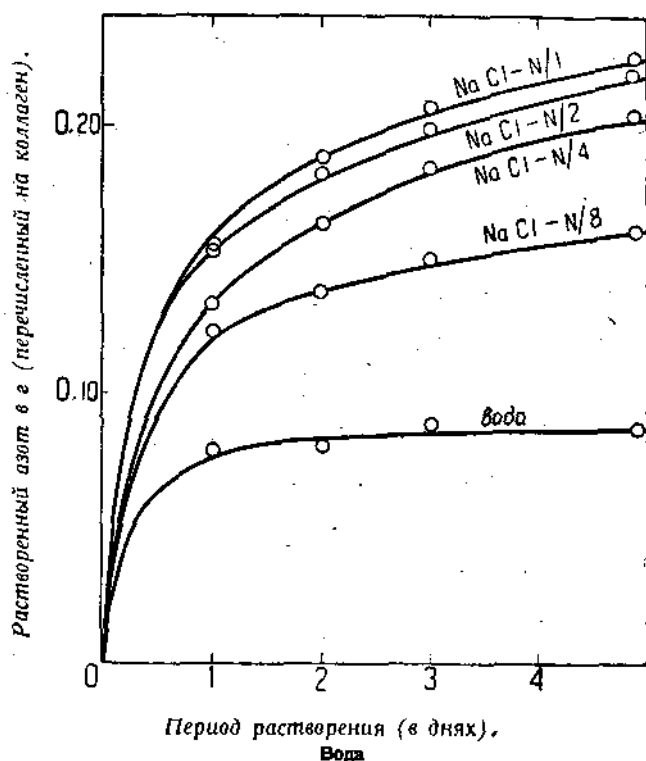


Рис. 41. Действие соляного раствора на парной опоек.

в одну точку, показывая этим, что количество извлеченного вещества приближается к определенному пределу при увеличении концентрации соли. Это еще яснее видно на непрерывной линии рис. 43.

При применении соляного раствора из парного опойка извлекаются некоторые вещества, которые не экстрагируются дистиллированной водой. Можно предполагать, что это вещество состоит из глобулинов. Дистиллированной водой из 10 г парной шкуры было извлечено около 0,09 г азотистого вещества, пересчитанного на коллаген, а нормальным раствором хлористого натрия — около 0,23 г. Парная шкура содержит 63% воды. Таким образом из всего сухого вещества около 3% представляло азотистое вещество, растворимое в дистиллированной воде, 7% — растворимое в нормальном соляном растворе и 4% — растворимое в соляном растворе, но не растворимое в дистиллированной воде.

Как можно видеть на рис. 42, из сухой шкуры после первого дня извлечено очень мало азота. Наиболее заметное различие между этими результатами и результатами, полученными от парной шкуры, состоит в том, что концентрация соли имеет небольшое влияние на количество извлеченного азотистого вещества. На рис. 42 направление кривых от оси x ни в какой степени не связано с концентрацией соли, а на рис. 43 можно видеть, что количество экстрагированного вещества не зависит от концентрации соляного раствора. Водой было извлечено ровно

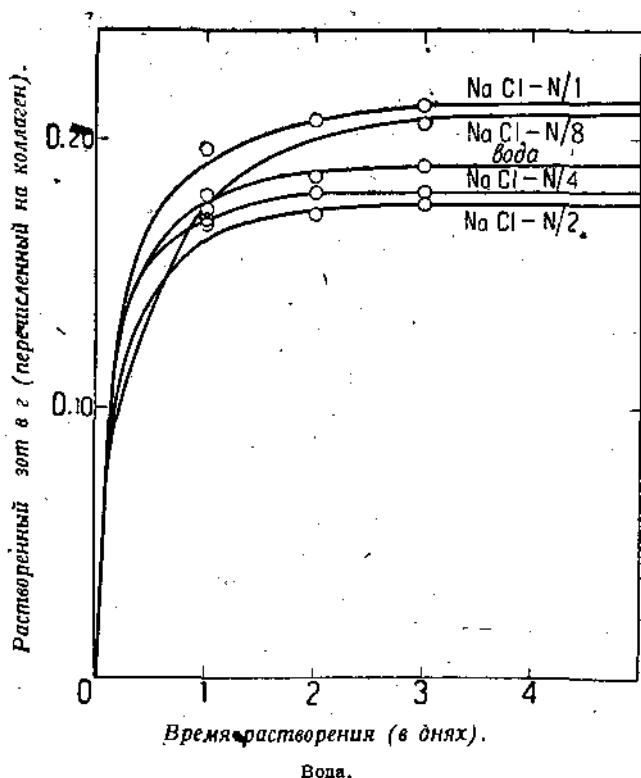


Рис. 42. Действие соляного раствора на сухой опоек.

столько же азота, как и нормальным соляным раствором. Количество вещества, извлеченного соляным раствором из консервированной шкуры, наоборот, было немного меньше, чем количество, извлеченное из парной шкуры.

При выяснении причин такого различия между парной и консервированной шкурой нужно учесть, что сухая шкура во время отмоки отдает раствору известное количество соли. Поэтому концентрация соли, потребляемой для первой отмоки, немного больше, чем указанная выше. Это обстоятельство, однако, не вполне объясняет экстрагирующее действие слабых растворов на консервирование шкуры. Возможно, большое значение имеет тот факт, что во время консервирования белки шкуры находятся под влиянием действия насыщенных

соляных растворов. Возможно так же, что благодаря этому многие вещества, которые растворялись бы лишь в крепких соляных растворах, становятся растворимыми в воде.

Допустимое объяснение лежит также во влиянии бактерий на консервированную шкуру. При консервировании мокросолением, сушкой, замораживанием или даже всеми тремя способами действие бактерий происходит во все время консервирования. В результате образуется большое количество азотистого вещества, растворимого в воде. Данные опытов с сухим опойком отличаются очевидной неравно-

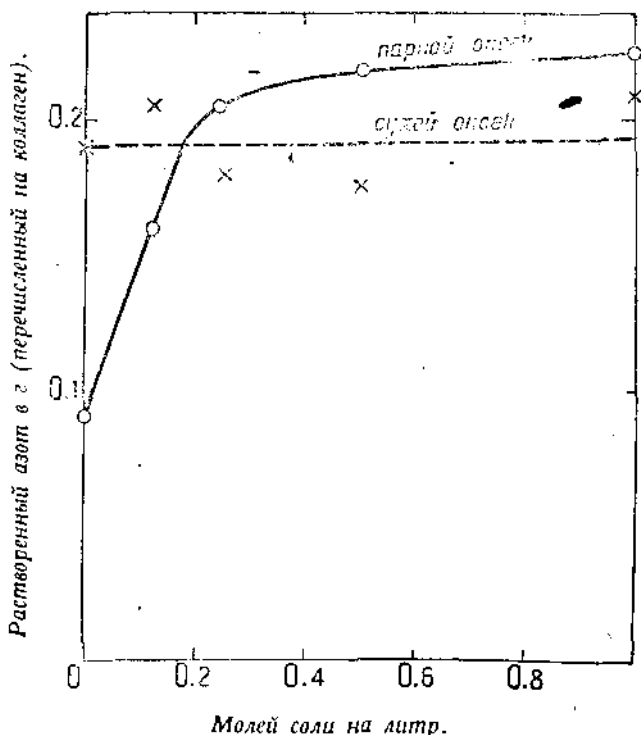


Рис. 43. Действие раствора соли на парной и консервированный опойки.

мерностью. Происходит это потому, что содержащееся в консервированной шкуре большое количество вещества, растворимого в воде, происходит от действия бактерий, различно повреждающих отдельные части шкуры. Уменьшение при консервировании веществ, растворимых солью, вероятно объясняется свертыванием части глобулинов в процессе сушки.

Научное значение опытов Мерилла состоит в том, что он элиминировал действие бактерий при отмоке и, таким образом, выяснил чистое влияние одной соли. Но в заводской практике добиться таких стерильных условий не всегда представляется возможным.

Изменения в значении pH, концентрации соли или в температуре отмочной воды могут существенно изменить вид и количество извле-

каемых белков. Это изменение может сказаться или на составных частях шкуры или же на изменениях степени активности бактерий.

Мак Лафлин и Тейс^{8,9,10} изучали действие времени, температуры, концентрации соли, значения рН и соотношение воды и шкуры при отмоке в заводской обстановке.

Действие бактерий

Деятельность бактерий представляет главную опасность при отмоке. Если даже внутренний слой шкуры на живом животном не был заражен бактериями, то уже очень скоро после съемки бактерии проникают в шкуру из атмосферы воздуха, причем шкура представляет собой идеальную среду для размножения разного рода бактерий.



Фот. 68. Засолка и обрядка.

Когда шкура поступает в отмочный чан, она обычно кишит миллионами бактерий. Некоторые виды этих бактерий выделяют энзимы, которые гидролизуют коллаген шкуры.

Главная цель исследования бактерий отмочных вод заключается в том, чтобы найти средство для их уничтожения или хотя бы их обезвреживания.

Андреаш (Andreassch)¹ выделил некоторые виды бактерий из отмочных вод, а именно:

Bacillus fluorescens liquefaciens (Флюре) (Flügge), *B. megaterium* (де-Барн) (de Bary), *B. subtilis*, *B. mesentericus vulgaris* (Флюре), *B. liquidus* (Франкланд) (Frankland), *B. gasoformans* (Эйзенберг) (Eisenberg), *White bacillus* (Машек) (Maschek), *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis*, *B. butyricus* (Генне) (Hueppe), *White Streptococcus* (Машек), *Worm-shaped Streptococcus* (Машек), *Grey coccus* (Машек).

Все эти виды бактерий можно отнести к гниlostным бактериям выделяющим энзимы, из которых некоторые сильно влияют на гольеое вещество.

Райдеал (Rideal) и Орчард (Orchard)¹⁸ исследовали действие бацилл *fluorescens liquefaciens* на желатину, к которой в качестве питательной среды был прибавлен 10% раствор Пастера. Желатина была полностью растворена в 3,5 дня. Затем было доказано, что растворение желатины обусловлено энзимом, выделяемым этой бактерией. Растворенная желатина давала щелочную реакцию и имела слегка гнилостный запах, но не содержала сероводорода. Следует отметить характерное явление — образование небольшого количества аммиака и летучих оснований. После 16 инкубационных дней было найдено 0,2 г аммиака на 100 см³.

Вуду (Wood) принадлежит большая заслуга в изучении бактерий и энзимов жидкостей кожевенного производства. Фот. 72, заимствованная из одной работы Вуда,¹⁵ изображает типичную культуру



Фот. 69. Мездрение и обрядка.

бактерий из отмочной воды на желатине после отмочки пресносухих овчин, овчин без обострителя. Развитие колоний было приостановлено применением паров формалина, иначе вся пластинка желатины растворилась бы. Мак Лафлин и Роквелл⁹ произвели интересное исследование микроорганизмов, находящихся в парной овчине. Они нашли там кокки, стафилококки, стрептококки, бациллы больших и малых размеров, подвижные и неподвижные, спираллы, спирохеты, дрожжевые грибки, оидии, плесени и протозоа. Из всех этих бацилл они выбрали для специального исследования двадцать четыре преобладающих вида бактерий. Лафлин и Роквелл конечно понимали, что выделить и классифицировать все бактерии, которые можно найти в сырье или жидкостях кожзавода, представляло бы собой невыполнимую и, вероятно, бесполезную задачу. Поэтому они считали временно достаточным разделить все бактерии на две группы — протеолитическую и непротеолитическую — и изучать действие каждой группы на шкуру.

Лафлин и Роквелл выяснили, что факторы, способствующие разло-

жению шкуры бактериями, состоит в наличии протеолитических бактерий, некоторых белковых веществ (как например крови), далее — легкой щелочной реакции, высокой температуры в присутствии кислорода и следов двуокиси углерода. Факторы, задерживающие разложе-



Фот. 70. Аналитическая лаборатория дубильни.

ние: отсутствие протеолитических бактерий и, наоборот, присутствие непротеолитических бактерий, кислотность, ферментирующиеся углеводы, отсутствие белковых веществ, низкая температура, отсутствие кислорода и наличие большого количества двуокиси углерода.

При благоприятных условиях скорость размножения колоний бактерий зависит от времени. Так, например, в отмочной воде численность



Фот. 71. Экспериментальная лаборатория дубильни.

бактерий быстро растет, достигая угрожающей цифры. Поскольку численность бактерий обуславливается временем, их размножение можно представить кривой, медленно поднимающейся в начале и дающей затем резкий скачок вверх. Часть кривой от начала до пункта резкого подъема можно назвать «периодом замедления». Лафлин и Роквелл⁷ считали, что максимальная длительность отмочного процесса не должна превышать минимального периода замедления. При отмочке опойка в пропорции 1 часть шкуры на 4 части воды они опре-

деляли период замедления в 36 час. при 10°, в 18 час. — при 15°, в 10 час. — при 20°, в 4 часа — при 25° и лишь в 2 часа — при 30°.



Фот. 72. Типичная культура бактерий из отмочной воды на желатине после отмочки пресно-сухих овчин.

Период замедления сократился в 10 час. при пропорции воды к шкуре 4:1 до 6 час. при пропорции 10:1. Период замедления удлиняется по мере повышения концентрации соли.

Антисептики.

Можно значительно уменьшить действие бактерий в отмочной воде путем прибавления антисептических средств. Если до отмочки сырье промывалось в проточной воде и затем несколько раз меняли чистую холодную воду, то применение антисептических средств становится почти излишним; но производить отмочку в холодной воде не всегда практично.

Автор этого труда исследовал вопрос о влиянии различных антисептиков на численность бактерий в отмочной воде. При этих опытах опойки замачивались в гашпиле в пропорции 1:8 (0,45 кг шкуры на 3,6 кг воды). При этом автор пользовался стерильной колодезной

водой при температуре в 12° при значении pH, равном 7,8, щелочности 250 частей на миллион, считая углекислый кальций и при прочих составных частях в пропорции (на миллион): CaO — 72, MgO — 50, Fe_2O_3 и Al_2O_3 — 3, SO_3 — 66, Cl — 11 и SO_4 — 8. Вода менялась каждые 24 часа в течение трех дней. В среднем количество бактерий в 1 см^3 в инкубаторе при 20° в первой отмочной воде составляло 1 млн., во второй отмочной воде — около 2 млн., а в третьей 4 млн. Представляется чрезвычайно странным, что численность бактерий увеличивалась, в то время как вода делалась все чище и чище вследствие постоянной смены.

Но таков факт. Повышение температуры в продолжение 24 час. отмоки составляло в среднем только 2%. Численность бактерий увеличивалась при частых переборках, что, вероятно, объясняется распадением больших колоний на мелкие. Если к отмочной воде антисептики не прибавлялись, то конечное значение pH воды выражалось в среднем 7,4. При таком значении pH, как доказали Мерилл и Флеминг (гл. VI), активность бактерий наибольшая. Из всех антисептиков наиболее экономичным оказывается хлор. Последний вводится в водопроводную трубу, которая вела в гашпиль при помощи хлоринатора Уоллеса и Тирнана.

В каждом опыте 700 одинаковых шкур разделялись на две партии. Отмока одной из этих партий производилась в чистой колодезной воде, а другой — с добавлением хлора. В чистой воде численность бактерий после первого дня отмоки достигала 873 000, после второго — 2 240 000, а после третьего — 3 490 000. Если же к отмочной воде прибавлялось 10:1 000 000 части хлора, то численность бактерий доходила до 43 000, 191 000 и 372 000, что означало уменьшение на 95% в первой отмочной воде, 91% — во второй и 89% — в третьей. Конечно значение pH во всех случаях лежит между 6,9 и 7,5, причем влияние хлора в этом отношении столь незначительно, что оно не поддается измерению. Выход и качество готовой кожи были во всех партиях одинаковы, независимо от того, применялся хлор или не применялся. Это указывает на то, что бактерии не произвели вредного влияния и при операциях, где не было хлора. Объясняется это более низкой температурой и чистотой, с которой велись операции. При одном опыте температура была повышена до 25° , и процесс отмоки длился 3 дня. Шкура оказалась совершенно испорченной, и готовая кожа вышла очень рыхлой и в пятнах.

Можно считать, что применение хлора особенно полезно там, где проявляется вредное действие бактерий, или там, где при отмоке приходится пользоваться исключительно теплой водой. Если хлор применяется только в первой отмочной воде, то это ни в какой мере не влияет на уменьшение количества бактерий во второй и третьей отмоках, если последние ведутся без прибавления хлора. Установлено, что для уменьшения количества бактерий при отмочных операциях необходимо прибавлять хлор во все воды.

Сернистый газ заметно снижает количество бактерий лишь в том случае, если он берется в больших количествах, но тогда портится лицо готового товара. Фтористый натрий, повидимому, увеличивает численность бактерий, но, как оказалось, это объясняется неточностью метода подсчета бактерий (см. гл. VI). Для того чтобы при применении сулемы уменьшить численность бактерий на 95% в первой отмочной

воде, необходимо брать 50 частей на миллион. Это указывает, что сулема по своему действию в пять раз слабее, чем хлор. Насыщая отмоченную воду известью, получаем примерно такое же действие, как при употреблении 10/1 000 000 частей хлора.

В качестве антисептика в отмоченной воде с успехом применяется пара-хлорметакрезол. Концентрация 500/1 000 000 частей дала удовлетворительный результат даже при таких условиях отмоки, когда шкуры, отмоченные без добавления этого препарата, были окончательно испорчены. Стиасни¹⁴ рекомендовал применение хлористого цинка в теплых отмочных водах или при отмоке сырья плохого консервирования. Он считал, что при употреблении 1 000/1 000 000 частей можно оставить шкуру в отмоченной воде в продолжение шести и более недель, причем это ни в какой мере не скажется в дальнейших производственных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andreash F., «Gerbers» (1895 — 6); «J. Soc. Chem. Ind.», 1896 — 7.
2. Harned H. S., The hydrogen-ion and hydrogen-ion activities of solution of hydrochloric acid, sodium and potassium hydroxides in the presence of neutral salts. «J. Am. Chem. Soc.», 37, 2460, 1915.
3. Mc Laughlin G. D. and Hightberger J. H., On the bacteriology of goat skin soaking. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 21, 280, 1926.
4. Mc Laughlin G. D. and Moore E. K., On the preparation of sheep skins. Ibid., 21, 274, 1926.
5. Mc Laughlin G. D. and Rockwell G. E., The bacteriology of fresh steer hide. Ibid., 17, 325, 1922.
6. Mc Laughlin G. D. and Rockwell G. E., On the bacteriology of heavy hide soaking. Ibid., 19, 325, 1924.
7. Mc Laughlin G. D. and Rockwell O. E., On the bacteriology of calf skin soaking. Ibid., 20, 312, 1925.
8. Mc Laughlin G. D. and Theis E. R., On the science of soaking. Ibid., 18, 324, 1923.
9. Mc Laughlin G. D. and Theis E. R., On the chemistry of goat skin soaking. Ibid., 19, 286, 1924.
10. Mc Laughlin G. D. and Theis E. R., On the chemistry of calf skin soaking. Ibid., 19, 2129, 1924.
11. Merrill H. B., Extraction of nitrogenous matter from calf skin by salt water. «Ind. Eng. Chem.», 19, 249, 1927.
12. Rideal E. K. and Orchard, «Analyst», Oct., 1897.
13. Sheppard S. E. and Elliott F. A., The drying and swelling of gelatin. «J. Am. Chem. Soc.», 44, 373, 1922.
14. Stiasny E., Report of work in progress at the Darmstadt Institute for Leather Chemistry. «Gerbers», n. 1217, 165; n. 1218, 178, 1925.
15. Wood J. T., Properties and action of enzymes in relation to leather manufacture. «Ind. Eng. Chem.», 13, 1135, 1921.

IX

ОБЕЗВОЛАШИВАНИЕ И ЧИСТКА

После того как шкуры обряжены, очищены, освобождены от жировых тканей и растворимых веществ, а также обводнены до нормального содержания в них воды, они готовы для ряда последующих операций, связанных с удалением системы эпидермиса. Как было упомянуто, эта система включает в себе собственно эпидермис, волос и железы — сальные и потовые. Эпидермис отличается от дермы как по своему происхождению, структуре и характеру роста, так и по своему химическому составу.

Некоторые части системы эпидермиса существенно различаются по их сопротивляемости химическим реактивам, и лишь мальпигиев слой, к счастью для кожевников, является наиболее легко растворимой частью системы эпидермиса. Когда клетки эпителия этого слоя разрушены, остальной эпидермис и волос становятся совершенно отделенными от дермы и могут быть легко удалены механическим путем.

Швицевание

Наиболее старый из методов обезволашивания шкуры — швицевание (Sweeting, по-английски, потение) получил свое название от характера процесса. Процесс этот заключается в гнилостном разложении клеточек мальпигиева слоя. Можно предполагать, что этот способ обезволашивания был открыт еще в глубокой древности, так как парной шкуре достаточно пробыть день или два в теплом сыром месте, чтобы начался процесс ослабления волоса. Нет ничего невероятного, что случайное открытие этого явления впервые натолкнуло первобытного человека на мысль о преимуществах обезволашенной шкуры. Так как в швицкамерах шкурам угрожала опасность серьезной порчи, если только в течение процесса не соблюдались тщательная предосторожность и действительный контроль, то этот метод перестали применять для более дорогих сортов кожи, как только были разработаны другие, более надежные способы обезволашивания. На некоторых кожевенных заводах этот метод все еще применяется для второсортных шкур, как, например, более дешевые сорта сушья и овчины, где шерсть расценивается выше, чем сама дерма.

Процесс обезволашивания заключается в том, что шкуры развешиваются на шестах в закрытом помещении, где поддерживается теплый и влажный воздух. Необходимо держать тщательный контроль за температурой, влажностью и вентиляцией помещения. Во время процесса швицевания выделяется значительное количество аммиака и аминов, которые способствуют обезволашиванию шкуры. Как только

волос ослаб, шкуры вынимают из швицкамеры и погружают в известковое молоко. Последнее задерживает дальнейшее влияние бактерий и придает коже благодаря поглощению ее воды некоторый нажор. После выхода из швицкамеры шкура на-ощупь кажется слабой и липкой.

Вильсон и Доббс²³ изучали под микроскопом действие процесса швицевания. Куски парной овчины клались в закрытый сосуд, где атмосфера была насыщена водяным паром при температуре в 38°. Через короткий промежуток времени полоски шкуры вынимались, производились срезы для исследования и ставились под микроскоп. По истечении 42 час. шерсть можно было легко снять без повреждения шкуры.



Фот. 73. Выемка шкур из известкового молока.

Уже на второй день после начала опыта из сосуда, в котором лежала шкура, шел сильный запах аммиака.

Первым признаком начавшегося процесса, который можно было рассмотреть под микроскопом, явилось отделение клеточек мальпигиева слоя друг от друга и от поверхности дермы. Этот процесс постепенно распространялся на внешний слой клеточек сальных и потовых желез. На второй день процесс настолько развился, что эпидермис, железы и шерсть отделились от дермы, и многие клеточки эпителия оказались совершенно разрушенными. На фот. 75 показан срез шкуры после 42-часового ее пребывания в швицкамере. Верхняя часть среза в гораздо более сильном увеличении представлена на фот. 76.

Можно заметить, что роговой слой остается еще нетронутым, тогда как мальпигиев слой почти совершенно разрушен. Оболочки волосных сумок лопнули, и все железы отделены от дермы. Фот. 75 следует сравнить с фот. 30, на которой представлен срез той же шкуры, зафиксированный в жидкости Эрлики спустя час после убоя животного.

В заводской практике представляется необходимой систематическая чистка швицкамер для предотвращения размножения нежелательных организмов.

IX

ОБЕЗВОЛАШИВАНИЕ И ЧИСТКА

После того как шкуры обряжены, очищены, освобождены от жировых тканей и растворимых веществ, а также обводнены до нормального содержания в них воды, они готовы для ряда последующих операций, связанных с удалением системы эпидермиса. Как было упомянуто, эта система включает в себе собственно эпидермис, волос и железы — сальные и потовые. Эпидермис отличается от дермы как по своему происхождению, структуре и характеру роста, так и по своему химическому составу.

Некоторые части системы эпидермиса существенно различаются по их сопротивляемости химическим реактивам, и лишь мальпигиев слой, к счастью для кожевников, является наиболее легко растворимой частью системы эпидермиса. Когда клетки эпителия этого слоя разрушены, остальной эпидермис и волос становятся совершенно отделенными от дермы и могут быть легко удалены механическим путем.

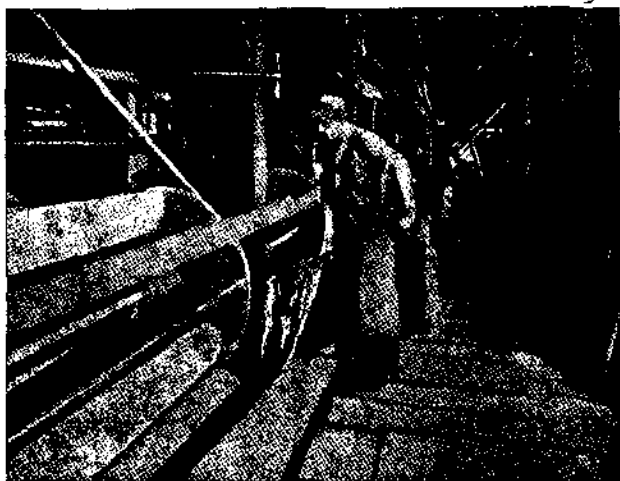
Швицевание

Наиболее старый из методов обезволашивания шкуры — швицевание (Sweeting, по-английски, потение) получил свое название от характера процесса. Процесс этот заключается в гнилостном разложении клеточек мальпигиева слоя. Можно предполагать, что этот способ обезволашивания был открыт еще в глубокой древности, так как парной шкуре достаточно пробыть день или два в теплом сыром месте, чтобы начался процесс ослабления волоса. Нет ничего невероятного, что случайное открытие этого явления впервые натолкнуло первобытного человека на мысль о преимуществах обезволашенной шкуры. Так как в швицкамерах шкурам угрожала опасность серьезной порчи, если только в течение процесса не соблюдались тщательная предосторожность и действительный контроль, то этот метод перестали применять для более дорогих сортов кожи, как только были разработаны другие, более надежные способы обезволашивания. На некоторых кожевенных заводах этот метод все еще применяется для второсортных шкур, как, например, более дешевые сорта сушья и овчины, где шерсть расценивается выше, чем сама дерма.

Процесс обезволашивания заключается в том, что шкуры развешиваются на шестах в закрытом помещении, где поддерживается теплый и влажный воздух. Необходимо держать тщательный контроль за температурой, влажностью и вентиляцией помещения. Во время процесса швицевания выделяется значительное количество аммиака и аминов, которые способствуют обезволашиванию шкуры. Как только

волос ослаб, шкуры вынимают из швицамеры и погружают в известковое молоко. Последнее задерживает дальнейшее влияние бактерий и придает шкуре благодаря поглощению ее воды некоторый нажор. После выхода из швицамеры шкура на-ощупь кажется слабой и липкой.

Вильсон и Добб³³ изучали под микроскопом действие процесса швицеования. Куски парной овчины клались в закрытый сосуд, где атмосфера была насыщена водяным паром при температуре в 38°. Через короткий промежуток времени полоски шкуры вынимались, производились срезы для исследования и ставились под микроскоп. По истечении 42 час. шерсть можно было легко снять без повреждения шкуры.



Фот. 73. Выемка шкур из известкового молока.

Уже на второй день после начала опыта из сосуда, в котором лежала шкура, шел сильный запах аммиака.

Первым признаком начавшегося процесса, который можно было рассмотреть под микроскопом, явилось отделение клеточек мальпигиева слоя друг от друга и от поверхности дермы. Этот процесс постепенно распространялся на внешний слой клеточек сальных и потовых желез. На второй день процесс настолько развился, что эпидермис, железы и шерсть отделились от дермы, и многие клеточки эпителия оказались совершенно разрушенными. На фот. 75 показан срез шкуры после 42-часового ее пребывания в швицамере. Верхняя часть среза в гораздо более сильном увеличении представлена на фот. 76.

Можно заметить, что роговой слой остается еще нетронутым, тогда как мальпигиев слой почти совершенно разрушен. Оболочки волосных сумок лопнули, и все железы отделены от дермы. Фот. 75 следует сравнить с фот. 30, на которой представлен срез той же шкуры, зафиксированный в жидкости Эрлики спустя час после убоя животного.

В заводской практике представляется необходимой систематическая чистка швицамер для предотвращения размножения нежелательных организмов.

Темпшайер (Hampshire)⁸ исследовал причины, вызывающие пороки кожсырья, известные на американских кожевенных заводах под названием *gun pelts*. Дефект этот состоит в том, что на мездровой и лицевой стороне овчин появляются в результате размягчения дермы особые ямки. Он нашел, что это повреждение причиняется разнообразностью особых, червеобразных организмов, принадлежащих к семейству *Nemathelminthes*, достигающих в длину до 1 мм. Они, повидимому, могут быть уничтожены простым высушиванием. Организмы эти были обнаружены в большом числе в швицамерах, но в шкурах, не загруженных в камеру, их еще не было. При лабораторных опытах выяснилось, что в присутствии небольшого количества аммиака, которое обычно бывает в швицамерах, эти организмы способны производить разрушение ткани. Вместе с тем было установлено, что шкура не имеет



Фот. 74. Чистка опойка на колоде.

этого дефекта и шерсть с нее сходит равномерно, если она швицевалась в чистом закрытом сосуде, недоступном для посторонних организмов, кроме тех бактерий, которые находятся на самой шкуре. Итак, риск порчи сырья может быть совершенно устранен при абсолютной чистоте швицакамеры.

По выходе из швицакамеры шкуры обычно погружаются в известковое молоко, которое прекращает действие бактерий. После того как шкуры пробыли в известковом молоке несколько часов, но не более одного дня, их вынимают и приступают к сгонке волоса. Дальнейшая обработка в основном сходна с процессом обезволачивания посредством золки.

Золка

В настоящее время наиболее распространенным способом для отделения системы эпидермиса от дермы является золка. Процесс этот такого же давнего происхождения, как и швицевание. Он получил

свое название вследствие применения в нем известкового молока. Прежде шкуры клались в свежеприготовленное известковое молоко



Фот. 75. Вертикальный срез овчины (после 42 час. пребывания в швицамере).

Место: круп. Толщина среза: 20 ф. Окраска: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк—коричневая Дооба. Окуляр: снят. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: синне-зеленый Н. Сила увеличения: 45 диаметров.

после отмоки. Они оставались в нем до тех пор, пока волос и эпидермис не ослабевали настолько, что их можно было удалить без особого

усилия. Обычно для ускорения процесса золки производилась ежедневная переборка шкур и добавлялась свежая известь. При све-



Фот. 76. Вертикальный срез термостатического слоя овчины (после 42 час. пребывания в швицамере).

Место: крупон, Толщина среза: 20 μ . Окраска: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк-коричневая, Дюба. Окуляр 5X. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: сине-зеленый Н. Сила увеличения: 135 диаметров.

жем известковым растворе обычно для полного ослабления волоса требовалось семь и более дней. Было установлено, что в старом зольнике процесс обезволашивания шкур происходит быстрее. Чем дольше

используется зольник, тем больше он насыщается аммиаком, аминами и другими продуктами распада белков, бактериями и энзимами. Действие этих факторов служило предметом длительных исследований. Более старые зольники вызывают так же меньшее набухание белковых веществ шкуры, чем свежие.

Чем больше изучалось действие зольников, тем шире стали практиковать последовательное применение нескольких зольников для золки одной партии сырья. Прежде всего шкуры клались в самый старый зольник для того, чтобы начать процесс ослабления волоса. Ежедневно они перегружались в более свежий зольник и наконец попадали в свежее известковое молоко. Эта система золки применяется еще и сейчас на многих заводах, вырабатывающих тяжелые кожи, но там, где выделяются легкие кожи, изыскиваются более быстрые методы золки.

Когда зольник состоит только из извести, то обычно для ослабления волоса требуется, в зависимости от температуры, около недели или более. В течение этого времени гидролизуются значительное количество коллагена, особенно в старых зольниках или в зольниках с небольшим избытком извести. Бактерии очень чувствительны к изменению рН зольников; многие бактерии, расщепляющие белки шкуры, которые относительно активны при значении рН, равном 12,5, т. е. нормальном для зольника, становятся очень активными, как только уменьшается величина рН. В целях предупреждения порчи сырья в результате неполной насыщенности раствора известью были сконструированы механические мешалки. Одна из самых простейших представляет колесо с лопастями, помещаемое в чане (фот. 73). Путем непрерывного размешивания нерастворившейся извести раствор поддерживается почти все время в насыщенном состоянии.

В связи с необходимостью ускорения операции золки и сохранения коллагена шкуры широкое применение получили обострители. Главнейшие из них: сернистый мышьяк, сернистый натрий и едкий натр. Умелое применение этих веществ в смеси с известью значительно сокращает время, необходимое для сгонки волоса. Так же стали обращать внимание на температуру зольников. На некоторых старых кожевенных заводах, не имевших оборудования для подогревания зольников, на обезволашивание шкур зимой уходило гораздо больше времени, чем в летний период. В настоящее время принято поддерживать температуру зольника в течение всего года на уровне 20—25°.

Двусернистый мышьяк (реальгар) был одним из первых обострителей, употреблявшихся для этой цели. Он примешивался к извести в пропорции 1 : 25. Из этой смеси делался раствор такой концентрации, чтобы, не портя волоса, он вызвал ослабление последнего через два-три дня.

В настоящее время более распространено применение не реальгара, а сернистого натрия, так как последний дешевле и несколько более эффективен по своему волосяногонному действию. Его добавляют в известковый раствор в концентрации 0,01 моля.

Действие известкового раствора с добавлением сернистого натрия на шкуру онойка показано на фот. 77. Парная шкура онойка была помещена в раствор, содержащий 0,7 г Na_2S на литр и известь в значительном избытке. Раствор часто перемешивали и держали при тем-

пературе в 25°. Полоски шкуры исследовались через определенные промежутки времени так же, как и при изучении процесса швицева-



Фот. 77. Вертикальный срез опойка (после 48 час. пребывания в зольнике).

Место: крупон. Толщина среза: 40 μ . Окраска: резорцин-фуксин Вейгерта и пикро-красная. Окуляр: снят. Объектив: 32 м.м. Фильтры Ратгена: зеленый В, оранжевый Е. Сила увеличений: 25 диаметров.

ния. Шкура после швицевания получалась вялой и размягченной, тогда как при обработке в известковом растворе она приобрела нажор

и упругость, при этом состояние эпителиальных клеток мальпигиева слоя в обоих случаях было одинаковое. Срезы образчиков, взятых из



Фот. 78. Вертикальный срез термостатического слоя опойка (после 48 час. пребывания в зольнике).

Место: крупон. Толщина среза: 40 μ . Окраска: резорцин-фуксин Вейгерта и пикро-красная. Окуляр: 5X. Объектив: 16 мм. Фильтры Ратгена: зеленый В, оранжевый Е. Сила увеличения: 135 диаметров.

определенных стадий процесса, показали, что эти клетки медленно распадались, а роговой слой, волос и железы отделялись от дермы. На фот. 77 показан срез, взятый после того как шкура пробыла в извест-

ковом растворе в течение 48 час. Верхняя часть этого же среза дается в большом увеличении на фот. 78. Срез этот взят от той же самой шкуры, что и на фот. 28.

Под действием извести мальпигиев слой эпидермиса совершенно распался, и роговой слой представляется почти в виде непрерывной линии, несколько отделенной от дермы шкуры. Клеточки эпителия волосяных сумок совершенно распались, и сгонку волоса вместе с пристающими клочками рогового слоя можно произвести посредством соответствующей машины. Сальные железы распались, и вместо них образовались пустые места. На фотографии можно различить потовые железы, размещенные в складках, открывающихся в волосяных сумках. Поднимающие мускулы пока не претерпели изменений, и на срезе видно, как они проходят влево и вверх из области волосяных лукович. В термостатическом слое, так же как и в самом глубоком слое шкуры, волокна эластина представляются в виде тонких темных нитей.

Хотя облавление волоса может быть легко достигнуто в одном зольнике при оставлении в нем шкур на 1—3 дня, некоторые кожевники все же предпочитают пользоваться несколькими зольниками, считая, что они этим достигают лучших результатов при выделке нужных им сортов готовой кожи. Расход рабочей силы на переборку шкур из одного зольника в другой сокращается посредством перематывания из одного чана в другой. Шкуры сцепляются или связываются одна с другой, хвост с головой, и вся партия может быть таким образом перемотана через мотовило из одного чана в другой, причем шкура, бывшая последней в одном зольнике, оказывается первой в последующем, и т. д. Шкуры кладутся сначала в самый старый зольник и затем ежедневно перематываются в более свежий, до тех пор пока они не будут готовы для сгонки волоса.

Когда шкуры пробыли в зольнике столько времени, что эпидермис совершенно ослаб, их вынимают из зольника и снимают волос и эпидермис. Шкуры помещаются на резиновые валы специальной машины для сгонки волоса и протаскиваются между вращающимися валами, снабженными тупыми ножевыми лезвиями, которые снимают со шкур ослабленный волос и эпидермис. Машина, изображенная на фот. 86, устроена таким образом, что подающие шкуру резиновые валы сами находятся во вращательном движении и соприкасаются с валом, который можно видеть в нижней части машины. Типы машин, применяемых для сгонки волоса, весьма разнообразны, но большинство их основано на принципе скобления шерстной поверхности шкуры тупыми ножевыми лезвиями.

По выходе из машины каждая шкура в отдельности кладется на колоду (*beat*) и подчищается. Колода представляет собою бревно длиною около 180 см, установленное на полу под углом в 30° на высоту приблизительно 90 см. Колодним (*beamster*) проводит по шкуре книзу, вправо и влево тупиком, имеющим две рукоятки, и таким образом удаляет остатки желез, известкового мыла и оставшиеся волосы после сгонки машиной. Эта операция известна под названием чистки лица.

Сильно ослабляя волос и эпидермис, возможно привести шкуру в такое состояние, которое позволит производить чистку механическим путем, но это не всегда желательно. Чистка обыкновенно лучше удается вручную, чем на машине, потому что волосяные сумки расположены

наклонно в различных направлениях. Если тупик ведется в направлении откорня к концу волоса, грязь, заключающаяся в волосяной сумке, выдавливается, тогда как если вести тупик в обратном направлении, грязь, наоборот, закупоривается в волосяной сумке. Состояние шкуры после зольника дает возможность колоднику легко заметить грязь и пигменты в волосяных сумках и направить тупик сначала в одном и затем в другом направлении, пока шкура не окажется совершенно чистой. Колодник также должен следить за тем, чтобы не осталось подседа, не удаленного машиной. Луковица молодого волоса сидит так же глубоко, как и старого, но молодой волос мало возвышается над поверхностью шкуры, так что нож машины для сгонки не всегда в состоянии его удалить.

После операции чистки шкуры тщательно промываются, чтобы возможно лучше удалить известь. Эта промывка представляется весьма важной, потому что всякий избыток извести, оставшейся от золки, мешает последующим процессам. Обычно принято промывать шкуры во вращающемся барабане, через который непрерывно пропускается чистая вода. Вуд²⁹ наблюдал за удалением извести в процессе промывки и доказал, что продление его свыше двух часов бесцельно. На практике однако стремятся производить промывку в еще более короткий срок, а остатки извести удалять иными способами. На рис. 44 показана степень удаления извести в отдельные моменты промывочной операции. Известь, оставшаяся в шкуре, повидимому, приближается к некоторому определенному пределу, обусловливаемому присутствием углекислого кальция, а также извести, находящейся в химическом соединении с самой шкурой.

Изучение процесса золки в значительной степени осложняется рядом взаимно связанных факторов, к которым относятся структура и химический состав шкуры, значение pH, температура, время нахождения шкуры в зольнике, род солей и их концентрация, продукты разложения белков, ферменты и бактерии.

Нажор и опадание

Когда шкура погружается в разбавленный раствор кислоты или щелочи, ее белковое вещество набухает, поглощая воду. Волокна коллагена, разбухая, стремятся заполнить все промежутки. Заметить увеличение объема белкового вещества по наружному виду шкуры нельзя. Когда шкура не разбухает, она может содержать столько же

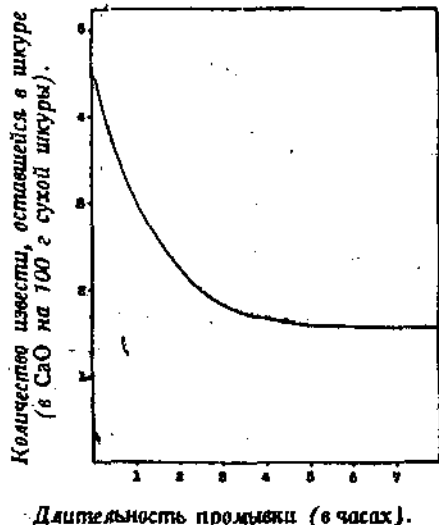


Рис. 44. Удаление извести из обезвоженной шкуры посредством промывания.

воды, сколько и шкура, у которой волокна разбухли в известковом растворе. Разница в том, что вся масса воды в первом случае находится в свободном состоянии между волокнами и может быть отжата легким давлением, тогда как во втором случае вода находится внутри вещества волокон в таком же состоянии, как в цельном куске желатинового студня. Из разбухенной шкуры воду можно отжать лишь под большим давлением. В набухшем состоянии шкура имеет повышенную упругость. Это свойство шкуры носит название *нажора*; явление обратного порядка называется *опаданием*.

Вуд, Сэнд (*Sand*) и Лоу (*Low*)¹⁹ для определения опадания шкуры в результате процесса мягчения сконструировали особый аппарат. Он состоит из чувствительного толщмера, в котором давление, оказываемое на 1 см² шкуры, можно регулировать посредством гирь. За момент полного опадания был принят тот, при котором после снятия груза толщина шкуры не принимала прежних размеров. Этот аппарат применялся также для измерения модуля упругости шкуры, который считается показателем степени нажора.

Этот метод навел Вильсона и Галлена²⁰ на идею конструкции другого аппарата, более подходящего для некоторых целей. Последний аппарат состоит из толщмера Рендолля (*Randall*) и Стикней с плоским металлическим основанием, на которое помещаются образчики шкуры, и стержня, имеющего круглое основание размером в 1 см². Стержень этот, находясь под постоянным давлением, нажимает на поверхность шкуры. Видимая толщина шкуры, отмечавшаяся стрелкой прибора, определяется положением стержня. Она уменьшается по мере увеличения давления стержня. В целях получения сравнимых показаний аппарата записи производятся в течение известного промежутка времени после того, как стержень коснулся поверхности шкуры. Для того чтобы измерить степень нажора шкуры, сначала измеряют сопротивление образчика шкуры сжатию при стандартных условиях. Тот же самый образчик подвергается затем обработке в условиях задания опыта, и его сопротивление на сжатие измеряется снова. В обоих случаях показания толщмера принимаются как показатели сопротивления на сжатие. Соотношение между первым и последним показаниями толщмера является показателем степени нажора шкуры. Измерения степени нажора голья опойка, рассматриваемые как функция величины рН, приводятся в главе X.

Если шкура в щелочном состоянии представляется излишне набухшей и обладает избыточным нажором, она портится, так как не все белковые составные части ее набухают одинаково. Это сильно понижает ценность готовой кожи.

Аткин²¹, на основании работ Проткера, Вильсона и Лэба (гл. V) о набухании белковых студней, пришел к заключению, что сернистый мышьяк в качестве обострителя следует предпочесть сернистому натрию для некоторых видов кожсырья, где нежность лица готовой кожи играет большую роль.

Лэб доказал, что двухосновная щелочь дает лишь 50% максимума набухания желатинового студня против одноосновной щелочи. Аткин подтвердил это положение на опытах с набуханием гольевого порошка. Он доказал, что при одинаковом значении рН слабая щелочь, как аммиак, дает такой же нажор, как и едкий натр. Если в зольнике в ка-

честве обострителя пользуются реальгаром, то раствор состоит лишь из гидрата окиси кальция, сульфогидрата кальция и сульфомышьяковистого кальция. Когда же в качестве обострителя применяется сернистый натрий, то в растворе будут содержаться едкий натр и сульфогидрат натрия.

Поэтому следовало бы ожидать, что сернистый натрий даст большой нажор шкуры, чем сернистый мышьяк, который дает лишь двувалентные катионы. Действительно, когда в заводской практике для обезволашивания козлины, идущей на выработку лаковой кожи, применялся в качестве обострителя сернистый мышьяк, у готового товара было более гладкое лицо, чем при применении сернистого натрия. Возможно, это вызывается не только присутствием одних двувалентных катионов: всякое понижение растворимости гидрата окиси кальция, вызванное наличием сульфогидрата кальция или другой известковой соли, должно понизить величину рН зольника и соответственно нажор шкуры.

Стиасни и Вуртенбергер (Wurtenberger)³⁰ полагают, что сульфогидрат кальция является активным агентом в мышьяковистых известковых растворах, и рекомендуют готовить эти растворы так, чтобы в них было максимальное количество сульфогидрата кальция; чему способствуют следующие условия: наиболее тщательное измельчение извести и двусернистого мышьяка, полное отсутствие мышьяковистого пентасульфида и окиси мышьяка и низкая температура. Аткин, Уотсон (Watson) и Ноуль (Knowles)³ рекомендуют превращать двусернистый мышьяк в порошок, обрабатывать его аммиаком и смешивать в пропорции 1 часть не менее чем на 5 частей гидрата окиси кальция в порошке в холодном состоянии. К этой смеси добавляется достаточное количество воды для получения пасты. Можно еще отметить, что предпочтительнее пользоваться сернистым мышьяком, когда желают получить готовый товар с гладким лицом, однако это отнюдь не обязательно. Но все шкуры в равной степени теряют в качестве от нажора. Нажор, чрезмерный для козлины, может оказаться совсем не вредным для опойка. Опоек одного сорта и качества может лучше противостоять нажору, чем другие виды и сорта опойка.

Быстрота действия и низкая стоимость натрия дают ему преимущество во всех тех случаях, когда он не вредит шкуре.

Изменения шкуры в зависимости от времени пребывания ее в стерильном известковом молоке

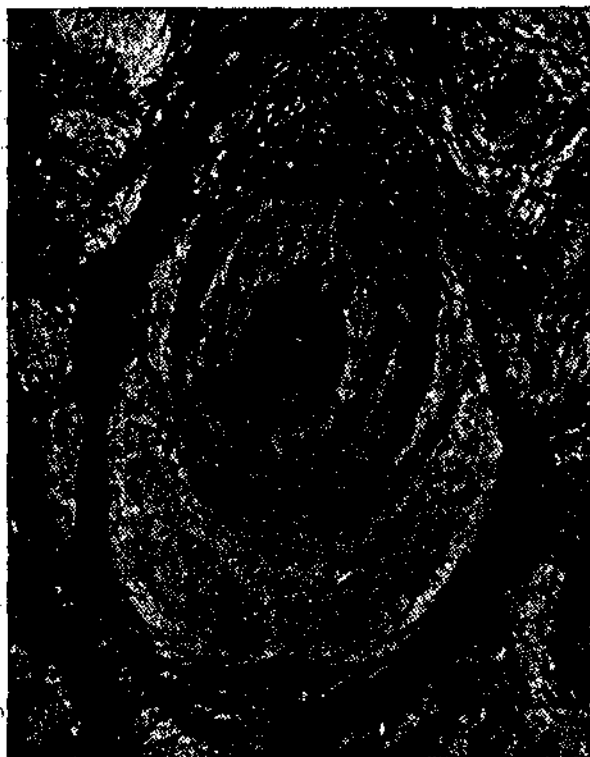
Вильсон и Добб³⁴ изучали под микроскопом структуру опойка в течение семи месяцев пребывания его в известковом молоке. Они разрезали крупон парной шкуры опойка на полоски размером 12 × 36 мм, отмачивали их в воде в течение 1 дня при температуре в 7° и затем поместили в закрытый стеклянный сосуд, содержащий 1 л воды и 27 г гидрата окиси кальция, — количество, достаточное для постоянного поддержания раствора в насыщенном состоянии. Сосуд держали в инкубаторе при 20° и через определенные промежутки времени вынимали из него образцы шкуры для исследования под микроскопом. Образцы предварительно обмывали, высушивали, парафинировали, делали вертикальные и горизонтальные срезы, которые окрашивались

и монтировались на предметное стекло; затем результаты микроскопического исследования фотографировались. Параллельно с этой серией опытов проводилась другая, где известковая вода покрывалась слоем толуола. Обе серии дали совершенно тождественные результаты, и оба раствора были стерильны по крайней мере в течение 6 мес. После 7 мес. из 1 см³ раствора, не покрытого толуолом, в течение четырех дней инкубации на агар-агаре удалось получить только одну колонию бактерий.

Таким образом, мы можем заключить, что изменения, происшедшие в шкуре за период длительного ее пребывания в известковой воде, нельзя приписать действию бактерий.

Первым изменением, обнаруженным под микроскопом, было медленное разрушение клеточек мальпигиева слоя эпидермиса. Через 5 дней действие извести настолько развилось, что волос и эпидермис легко удалялись соскабливанием тупым ножом. В последующий период, в конце третьей недели никаких значительных изменений заметно не было.

Для большей показательности брали горизонтальные срезы через сальные железы, которые окрашивались кампешем Ван



Фот. 79. Горизонтальный срез опойка через потовые железы (перед золкой).

Место: крупон. Толщина среза: 30 μ . Окраска: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк — коричневая Дობба. Окуляр: 5X. Объектив: 8 мм. Фильтр Раттена: сине-зеленый Н. Сила увеличения: 190 диаметров.

Герка и Бисмарк — коричневой краской Дობба. Фот. 79 представляет срез парной шкуры опойка после отмоки ее в течение одного дня в холодной воде. В центре виден поперечный разрез волоса, проходящего почти под прямым углом к плоскости предметного стекла. Непосредственно под этим волосом, вправо и влево, расположены две сальные железы, снабжающие жиром волосяную сумку. Волос и железы окружены тонкой сеткой волокон эластина. Окрашенные ядра эпителия выделяются в виде точек.

На фот. 80 представлен такой же срез шкуры после трехнедельного пребывания в известковой воде. Железы разрушились; почти все

клетки эпидермиса, окружающие волос, исчезли, а волос остался в пустой волосяной сумке. Волокна эластина по прошествии трех недель все еще ясно выступали, но приблизительно на четвертой неделе начали быстро распадаться. На фот. 81 остатки эластиновых волокон представляются неясными. Фот. 82 показывает, что через пять недель волокна эластина совершенно исчезли.

После 5 недель остается еще много клеточных ядер, но они постепенно распадаются, и уже после 3 мес. их совершенно нельзя обнаружить. Роговой слой эпидермиса и вещество волоса в течение 15 недель не поддаются действию извести, но после этого времени начинают медленно распадаться и через 7 мес. также исчезают.

Волокна коллагена в течение 5 мес. легко различались под микроскопом. После этого периода они представлялись неясными и стекловидными, находясь в стадии медленного гидролиза. После 7 мес. шкура, повидимому, утрачивала способность к опаданию, если ее клали в раствор хлористого аммония. При приклеивании серной кислотой и поваренной солью шкура образовывала твердую массу, напоминающую высушенную пластинку желатины. После дубления она давала тонкую и пустую кожу, что указывает на сильную потерю коллагена за время обработки известью.



Фот. 80/ Горизонтальный срез опойка через потовые железы (после 3 недель пребывания в стерильном зольнике).

Место: круп. Толщина среза: 30 μ . Окраска: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк—коричневая Дооба. Окуляр: 6X. Объектив: 8 мм. Фильтр Раттена: сине-зеленый Н. Сила увеличения: 109 диаметров.

Кислотный и щелочный гидролиз шкуры и волоса

При обезволаживании шкур золкой рекомендуется гидролизовать кератины в достаточной степени, чтобы освободить волос и эпидермис, однако не вызвать при этом значительного гидролиза коллагена.

Для этого очень важно знать сравнительные скорости гидролиза кератина и коллагена при различных условиях. Мерила¹⁸ произвел весьма интересное и важное исследование для определения гидролиза шкуры и волоса как функции значения рН в определенных условиях времени и температуры.



Фот. 81. Горизонтальный срез опойка через потовые железы (после 4 недель пребывания в стерильном зольнике).

Место: крупон. Толщина среза: 30 μ . Окраска: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк—коричневая Дооба. Окуляр: 3X. Объектив: 8 мм. Фильтр Раттена: синие-зеленый Н. Сила увеличения: 190 диаметров.

Шкура для этого опыта подготавливалась следующим образом. Два опойка отмачивались в нескольких сменах чистой воды в течение 3 дней, затем подвергались золке, обезволашивались и подчищались, после чего подвергались обеззоливанию в растворе 0,01N соляной кислоты с добавлением 12% хлористого натрия. Шкуры эти целиком разрезались на полоски, примерно, размером в 2 мм^2 и приводились в равновесие в растворе буры до рН = 7,7, затем эти образчики шкуры промывались в холодной проточной воде в продолжение нескольких дней и еще, дополнительно, в нескольких сменах дистиллированной воды.

По обезвоживании спиртом и удалении последнего ксилолом образчики после отмачивания в воде, по наружному виду ничем не отличались от шкуры в ее первоначальном состоянии. Для получения образцов волоса с нескольких шкур состригали некоторое количество коричневого волоса, тщательно промывали его в воде, высушивали и затем хлороформом удаляли с него жир.

Опыт состоял в том, что трехграммовые образцы шкуры или волоса отмачивались в течение определенного времени при постоянной температуре в 150 см^3 едкого натра или в растворе соляной кислоты. От проникновения бактерий растворы предохранялись слоем толуола. В конце процесса раствор отфильтровывался, и определялось содержание азота в фильтрате, которое и принималось за показатель сте-

лени гидролиза. Буферных растворов при этом не применялось, и процент гидролизованного белка наносился графически на диаграмму против конечного значения рН раствора, определявшегося электрометрическим способом.

Результаты опытов показаны на рис. 45, 46, 47, 48 и 49.

Рис. 45 показывает общий процент азота, гидролизованного в течение 24 час. при температуре в 25° и при различных значениях рН в растворах соляной кислоты и едкого натра. В кислотном растворе вещество шкуры легче переходит в раствор, чем волос при одинаковом значении рН, тогда как в щелочном растворе, наоборот, волос гидролизуется легче, чем шкура. При величине рН между 1,0 и 12,0 гидролиз развивается относительно слабо, но после того как концентрация водородных ионов переходит эту границу, наступает резкое ускорение процесса.

Рис. 46 показывает влияние температуры в щелочных растворах в пределах от 7° до 25°. С повышением температуры величина рН, при которой гидролиз заканчивается, находится на более низком уровне концентрации водородных ионов. Это явление более резко выражено для кожи,

чем для волоса. Влияние времени и температуры на гидролиз в щелочных растворах представлено на рис. 47 и 48. Влияние времени в кислотных растворах дается на рис. 49. Повышение температуры и удлинение срока дают сходные результаты.

Мерилл и Флеминг²² измеряли гидролиз шкуры и волоса в известковом молоке, как функцию времени и температуры, в пределах от 5 до 45°. Полученные ими очень интересные результаты показаны на рис. 50, 51 и 52. Опоек и волос для этих опытов очищались и высушивались так же, как было описано выше в опытах Мерилла. Волоса и



Фот. 82. Горизонтальный срез опойка через потовые железы (после 5 недель пребывания в стерильном зольнике).

Место: крутон. Толщина среза: 30 μ . Окраска: Кампеш Ван-Герка, Висмарк—коричневая Дооба. Окуляр 8 X. Объектив: 8 мм. Фильтр Раттена: сине-зеленый Н. Сила увеличения: 190 диаметров.

шкуры бралось по 1 г, и они погружались в 100 см³ известкового молока. Температура опытов указана на рисунках. По окончании уста-



Фот. 83. Вертикальный срез термостатического слоя опойка (после однодневного пребывания в 0,1% растворе панкреатина при 25°).

Место: крупон. Толщина среза: 30 μ . Окраска: Кампей Ван-Герка, Бисмарк-коричневая Дооба. Окуляр: 6X. Объектив: 8 мм. Фильтр Ратгена: сине-зеленый H. Сила увеличения: 170 диаметров.

новленного периода в соответствующей пробе фильтрата определялось содержание азота. Процент белка, перешедшего в раствор, определялся соотношением растворенного азота к общему содержанию азота.

По мере повышения температуры усиливался гидролиз шкуры и волоса. При температуре до 30° волос гидролизировался гораздо быстрее,



Фот. 84. Вертикальный срез термостатического слоя офойка (после одностороннего пребывания в 0,1% растворе панкреатина при 40°).

Место: круп. Толщина среза: 30 μ . Окраска: Кампеш Ван-Герка, Бисмарк—коричневая Дооба. Окуляр: 5 X. Объектив: 8 мм. Фильтр Раттена: синие-зеленый H. Сила увеличения: 170 диаметров.

чем шкура, но около 35° наблюдалось заметное ускорение гидролиза шкуры. При 40° растворение шкуры шло неизмеримо быстрее, чем растворение волоса. Это очень наглядно представлено на рис. 52.

При золке стремятся достигнуть максимального гидролиза кератина, не затрагивая коллагенового вещества. Это, повидимому, лучше всего достигается золкой при температуре не выше 30° .

Влияние сульфидов

Добавление в зольник сернистого натрия или других сульфидов сильно повышает его обезволашивающее действие. Кожевники это давно знали и пользовались сульфидами в качестве обострителей при золке. Но лишь совсем недавно получили достаточное объяснение хи-

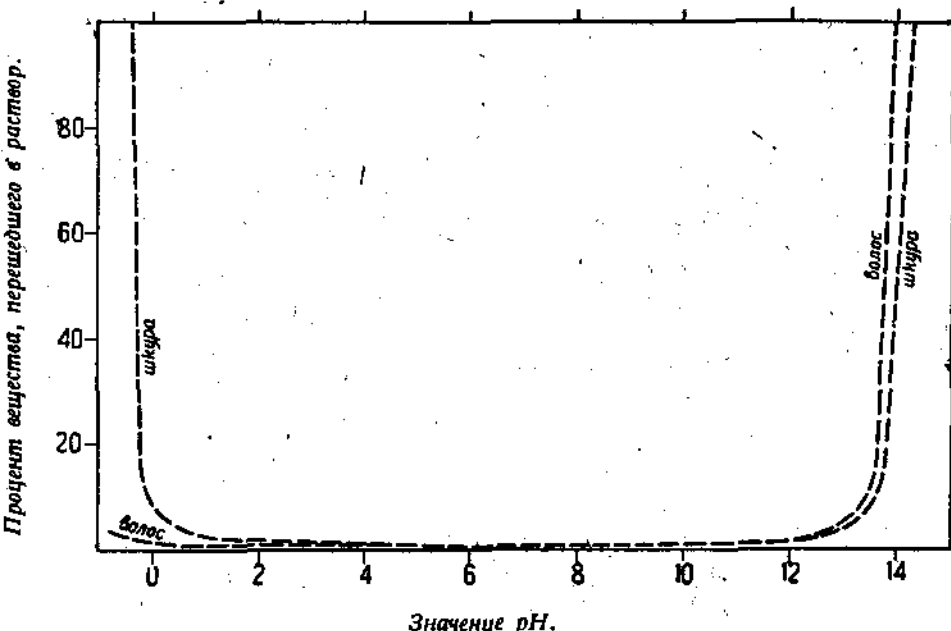


Рис. 45. Влияние значения pH на гидролиз кожи и волос.

Растворы: NaOH и HCl. Температура: 25° . Время: 24 часа. Независимая переменная: значение pH.

мические реакции, связанные с сульфидами. Влияние сульфидов в зольнике на систему эпидермиса зависит от количества обострителя. При концентрации сульфида в 0,01 моля влияние его выражается в первую очередь в сокращении времени, необходимого для ослабления волоса. При более сильных концентрациях волос разрушается и превращается в кашу, которая может быть смыта со skóry. Некоторые авторы проводят слишком резкое различие между ослаблением волоса и превращением его в кашу. На самом деле это, всего вероятнее, один и тот же процесс в разных стадиях развития. Ослабление волоса в сущности означает разрушение молодых клеточек эпителия, которые в случае продолжения жизни животного превратились бы в затвердевшие ткани рогового слоя эпидермиса или ости волос. Более старые и сухие кератины обладают большей сопротивляемостью действию растворения, чем молодой кератин, но все же следует помнить,

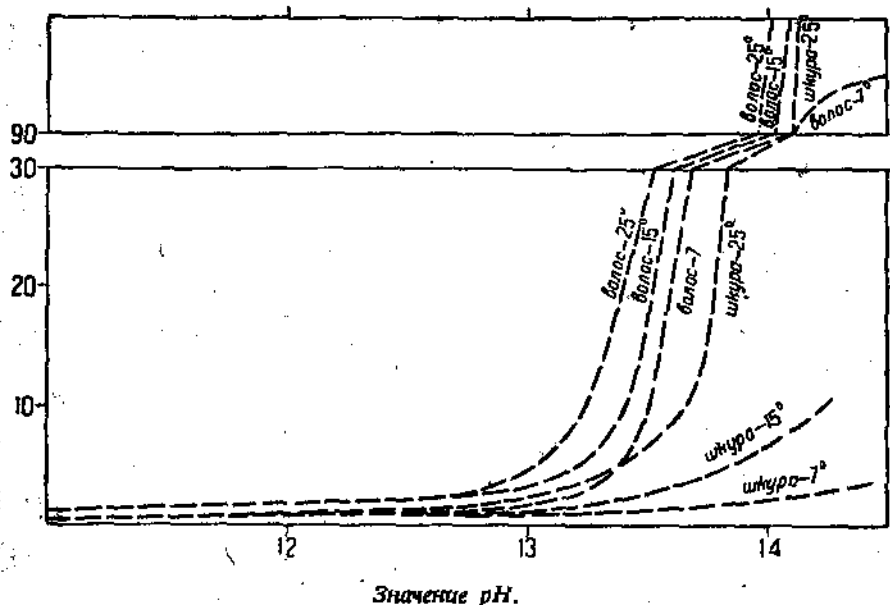


Рис. 46. Влияние температуры на гидролиз шкуры и волоса.

Растворы: NaOH. Температура 7, 15 и 25°. Время: 24 часа. Независимая переменная: значение pH.

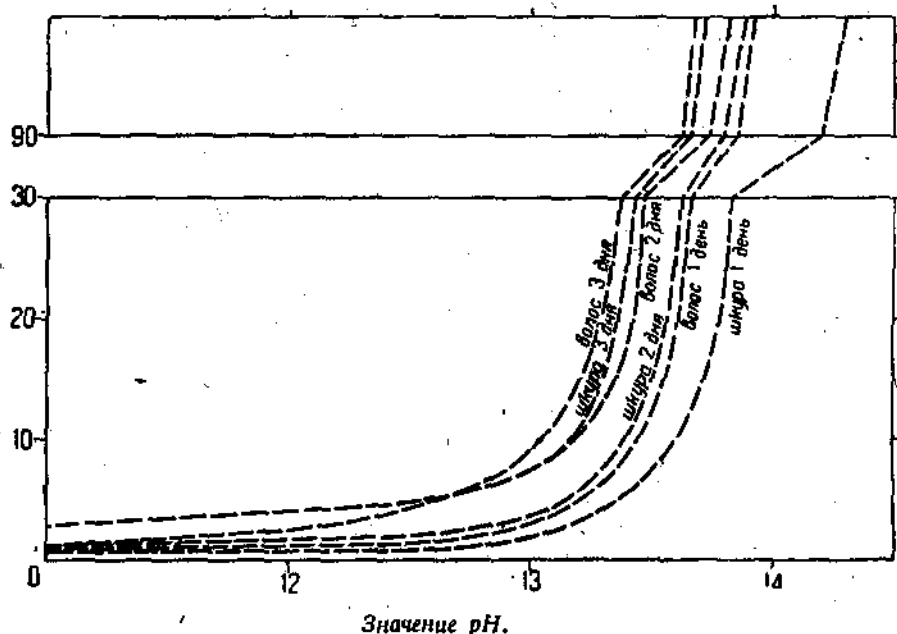
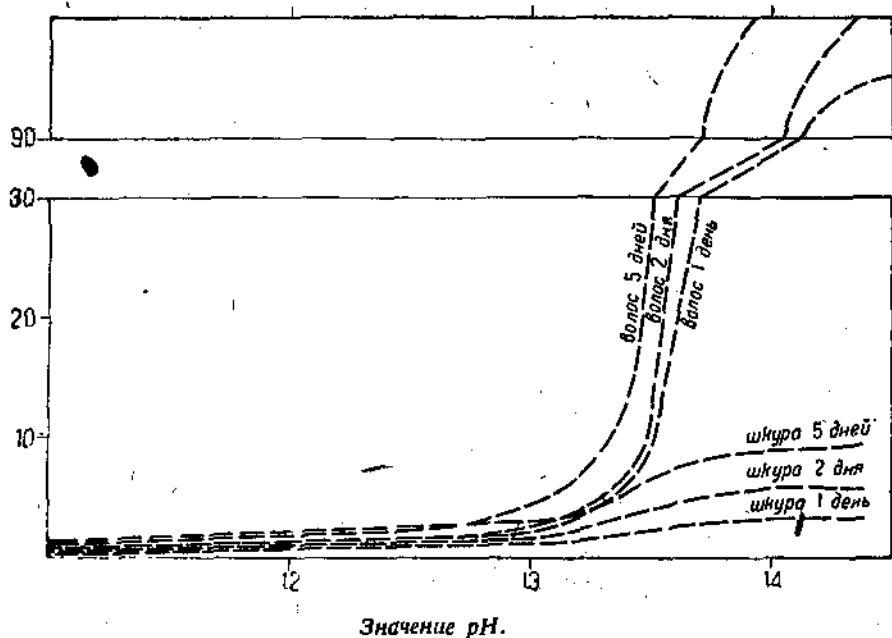


Рис. 47. Влияние длительности процесса на гидролиз шкуры и волоса.

Растворы: NaOH. Время: 1, 2 и 3 дня. Температура: 25°. Независимая переменная: значение pH.

Процент вещества, перешедшего в раствор.

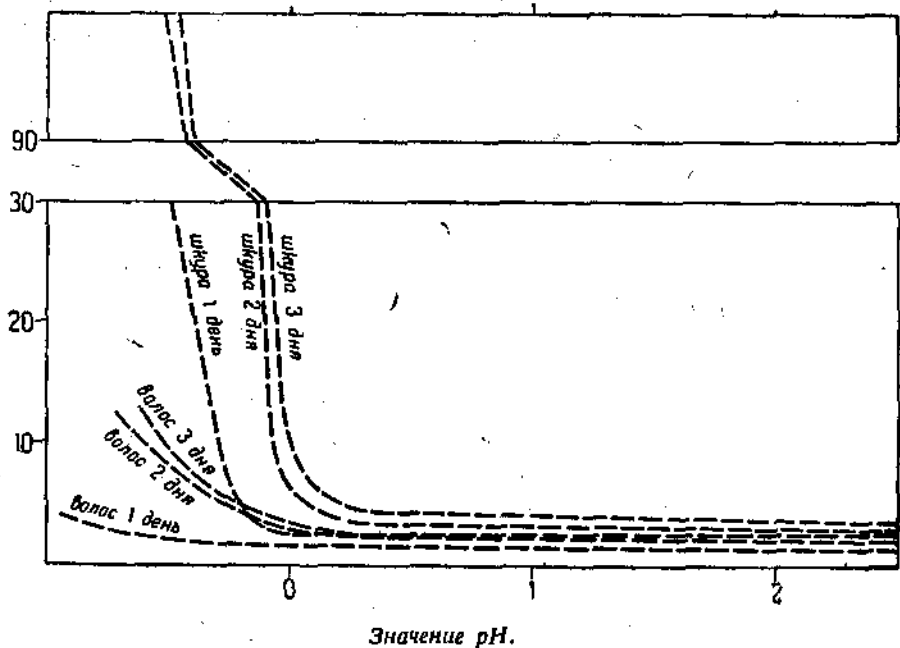


Значение pH.

Рис. 48. Влияние длительности процесса на гидролиз шкуры и волоса.

Растворы: NaOH. Время 1, 2 и 5 дней. Температура: 7°. Независимая переменная: значение pH.

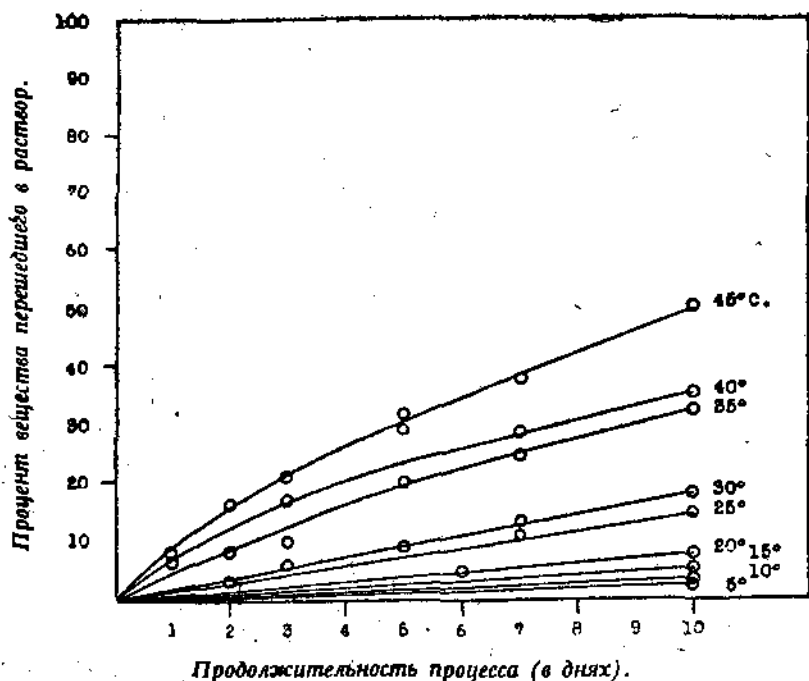
Процент вещества, перешедшего в раствор.



Значение pH.

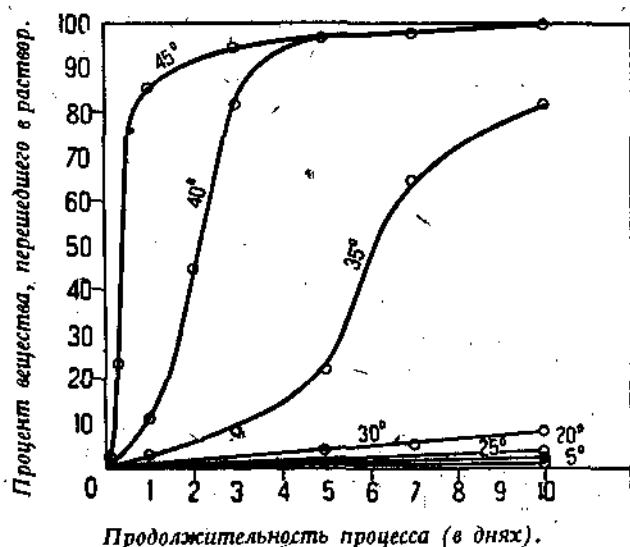
Рис. 49. Влияние длительности процесса на гидролиз шкуры и волоса.

Растворы: HCl. Время: 1, 2 и 3 дня. Температура: 25°. Независимая переменная: значение pH.



1 г сухого волоса в 100 см³ насыщенной известковой воды.

Рис. 50. Гидролиз волоса в известковом молоке как функция времени и температуры.

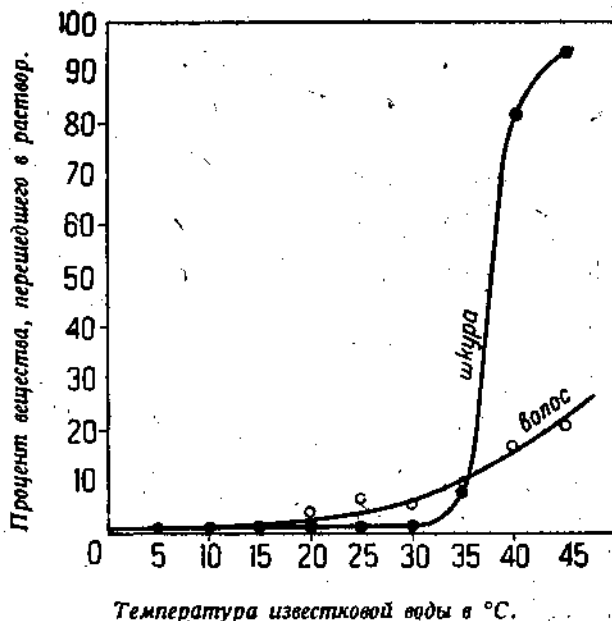


1 г сухого вещества кожи в 100 см³ насыщенной известковой воды.

Рис. 51. Гидролиз кожи в известковом молоке как функция времени и температуры.

что оба упомянутые действия сульфида по своей сущности составляют одно и то же.

Изучая влияние сульфидов на гидролиз шкуры и волоса в щелочных растворах, Мерилл¹⁸ применял в основном тот же метод, который описан выше при опытах по гидролизу волоса и шкуры. Определенное количество вполне чистой шкуры или волоса обрабатывалось сульфидной жидкостью при температуре 25°, и степень гидролиза измерялась как функция концентрации сульфида, концентрации водородных ионов и времени. Процент азота, переходящего в раствор, брали как показатель гидролиза. Количество сульфида, поглощенное волосом или шкурой, определялось анализом жидкости перед началом процесса



1 г сухого вещества в 100 см³ известкового молока за 3 дня пребывания шкуры в растворе.

Рис. 52. Влияние температуры на гидролиз шкуры и волоса известковым молоком.

и по его окончании методом объемного осаждения цинком. При этом в качестве индикатора применяли нитропруссид.

Мерилл брал следующие растворы:

1) $\text{NaOH} + \text{NaSH}$; 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaSH}$ и 3) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{SH})_2$. NaSH приготавливалась пропусканием чистого H_2S в 2-мольный раствор NaOH до тех пор, пока раствор не достигал согласно анализа содержания в равных количествах, Na^+ и SH^+ . $\text{Ca}(\text{SH})_2$ подобным же образом приготавливался посредством пропускания H_2S в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в состоянии суспензии.

Для сравнения действия сульфидов на шкуру и волос был проведен ряд опытов. В опытах к насыщенному раствору $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащему избыток к нерастворившейся известки, добавлялись с постепенным увеличением NaSH или $\text{Ca}(\text{SH})_2$. Температура опытов была 25°, и длитель-

Ность процесса растворения — один день. Результаты опытов показаны на рис. 53.

При обработке шкуры этими растворами концентрация сульфида в жидкости по окончании процесса оставалась неизменной, т. е. такой же, как и в начальный момент, что указывает на отсутствие поглощения сульфида веществом шкуры. При всех опытах с волосом концентрация сульфида понижалась. В растворе 0,2 N NaSH концентрация снижалась с 0,200 до 0,134, и при растворе 0,2N $\text{Ca}(\text{SH})_2$ падение было от 0,200 до 0,156. При этой концентрации в обоих растворах не наблюдалось поглощения шкурой сульфидрата в пределах, поддающихся измерению, и процент гидролизованного вещества был ниже двух. В 0,2N—NaSH гидролизованный волос составлял 44%, тогда как в 0,2 N $\text{Ca}(\text{SH})_2$ его оказалось только 8%. В нормальном растворе NaSH было гидролизовано 85% волоса. Эти опыты показывают, что гидролиз волоса связан с поглощением сульфида из раствора.

Определение влияния концентрации сульфидрата в известковом растворе представляло трудную проблему в том отношении, что изменение концентрации сульфидрата влеку за собой изменение растворимости и — как следствие этого — изменение значения pH. Больше того, величина изменения pH, происходящего от введения сульфида в известковый раствор, не могла быть точно определена в присутствии больших количеств сульфида, вследствие отравления им водородного электрода, а также окрашивающих

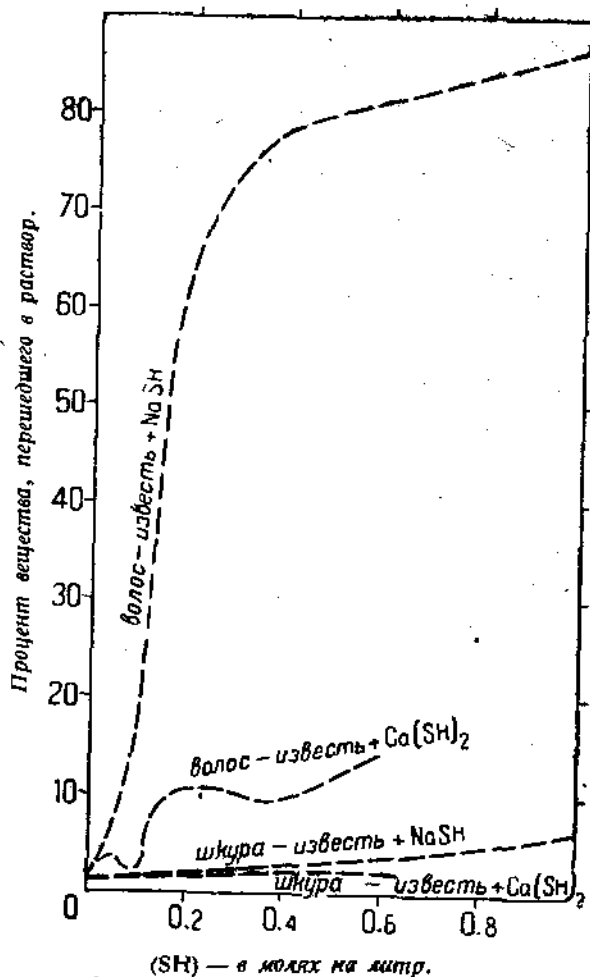


Рис. 53. Гидролиз шкуры и волоса как функция концентрации сульфида.

Время: 1 день. Температура — 26°.

реакций, в которые сульфид, повидимому, вступил со всеми индикаторами, пригодными для определения данных значений pH. Это затруднение было устранено следующим способом. Был приготовлен ряд растворов, содержащих одинаковое количество NaSH и последовательно увеличивающиеся количества NaOH. Сульфид брался в таких небольших количествах, чтобы его влияние на степень концентрации водородных ионов было по возможности незначительно. Величины pH этих растворов были исчислены из концентраций NaOH и NaSH и константы гидролиза NaSH. Результаты этой серии опытов показали влияние повышенной концентрации OH на гидролиз волоса при константной концентрации SH. Другие опыты были проведены при раз-

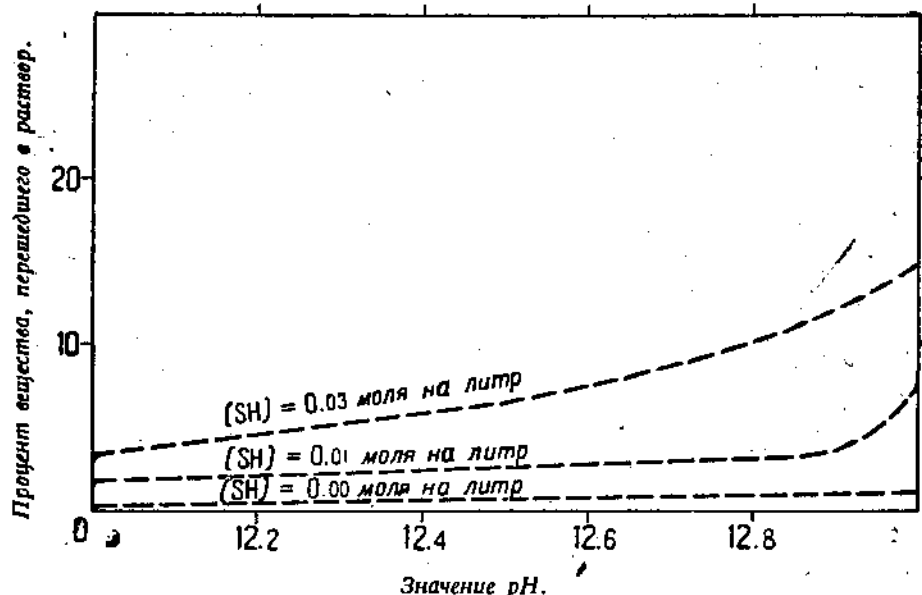


Рис. 54. Гидролиз волоса как функция значения pH при различных концентрациях сульфида.

Растворы: NaOH + NaSH. Температура 25°. Время: 1 день.

личных концентрациях сульфида. Результаты этих опытов после графического нанесения процентов гидролиза против значений pH дали ряд кривых, и разность между двумя любыми кривыми, взятая по вертикальной линии, давала разницу в проценте гидролиза, являющуюся следствием изменения концентрации сульфида при постоянном pH. Результаты этих опытов приводятся на рис. 54.

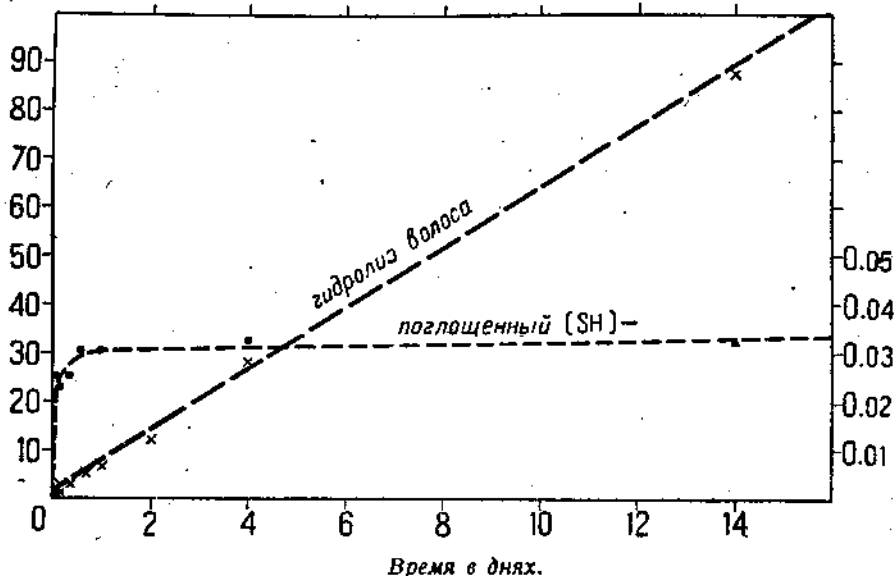
Для данной концентрации сульфида скорость гидролиза волоса увеличивается с повышением величины pH, тогда как при данной величине pH усиление концентрации сульфида способствует ускорению гидролиза. Это в значительной степени объясняет кривые на рис. 53. С усилением концентрации NaSH возрастают как концентрация сульфида, так и величина pH, что имеет своим результатом очень быстрое повышение гидролиза. С усилением концентрации NaSH растворимость извести понижается, что сопровождается пониженным значением pH.

Здесь одновременно изменяются два фактора, оказывающие противоположное действие на гидролиз волоса, и в результате придают кривой неправильную форму. Сказанное можно проверить на рисунке. Проверочными опытами было доказано, что эти максимумы правильны.

Рис. 55 показывает ход гидролиза волоса и поглощение им сульфида из 0,136 N раствора $\text{Ca}(\text{SH})_2$, насыщенного известью при температуре 25° , в зависимости от времени. 3 г волоса обрабатывались в 150 cm^3 жидкости. Гидролиз волоса как функция времени дает на рисунке прямую линию. Все поглощение сульфида происходит в течение первого полу- часа. Это указывает, что растворение волоса обуславливается не одним только поглощением сульфида.

Работа Мерилла приводит к следующим важным выводам.

Процент вещества, перешедшего в раствор.



Поглощение сульфида (SH) в молях на литр.

Рис. 55. Гидролиз волоса и поглощение сульфида как функция времени.

Растворы: $\text{Ca}(\text{SH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$. Температура: 25° .

1. Сульфиды повышают гидролиз волоса при данной величине, рН, но не оказывают заметного гидролитического действия на кожу.
 2. Сульфид поглощается волосом, но не кожей.
 3. Не было найдено никакого определенного соотношения между количеством поглощенного сульфида и количеством гидролизованного волоса.
 4. Что касается поглощения сульфида, то равновесие устанавливается через несколько часов. С другой стороны, гидролиз волоса развивается почти с неизменной скоростью в течение нескольких дней.
 5. В присутствии сульфида влияние на гидролиз повышенного значения рН раствора значительно больше, чем при отсутствии сульфида.
- К этим выводам можно добавить еще следующие.
1. Между ионом SH и кератином происходит реакция.
 2. Реакция эта изменяет структуру белка таким образом, что остатки его более легко поддаются действию ионов OH.

Стиасни⁴⁴ уже давно доказал, что ослабление волоса зависит от концентрации как сульфида, так и гидроксила. Он нашел, что наилучшие результаты получаются в присутствии равных количеств SH и OH и что повышение количества SH выше этой пропорции оказывает отрицательное действие на ослабление волоса. Указанный вывод справедлив в отношении небольших видоизменений концентрации сульфида, как это видно на одной из кривых рис. 53. Однако влияние это обязано своим происхождением уменьшению величины pH. Если концентрация гидроксильных ионов поддерживается неизменной, то влияние усиленной концентрации сульфида выражается в повышении количества растворенного волоса вне зависимости от того, какое соотношение будет существовать между OH и SH.

Мерилл выдвинул следующую гипотезу. Действие сульфидов на волос в щелочных растворах проходит две фазы: 1) быстрая реакция между кератином и сульфидом и 2) гидролиз измененного кератина гидроксидом. Если эта гипотеза верна, то по окончании реакции между волосом и сульфидом дальнейший гидролиз волоса должен протекать одинаково хорошо как в растворе, не содержащем сульфида, так и в растворе, где происходила первоначальная реакция между сульфидом и кератином.

Это предположение Мерилла было проверено на следующем опыте. Две пробы волоса обрабатывались одинаковым раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{SH})_2$. Проба А растворялась в течение 24 час. При испытании пробы В четыре пятых раствора сульфида через час были заменены известковой водой, а затем растворение волоса продолжалось еще 24 часа. Определения азота производились по раствору с пробы В, взятому после первого часа, и по конечным растворам, полученным от обеих проб. Определения сульфида производились по тем же растворам. Третья проба С обрабатывалась известково-сульфидным раствором. Конечная концентрация сульфида в этом растворе была такой же, как и в растворе, где находилась проба В, после замены четырех пятых начального раствора известковой водой.

Азот, растворенный между 2-м и 24-м часом, был исчислен особо. Результаты приводятся в табл. 21.

Таблица 21

Влияние концентрации сульфида на гидролиз волоса после первоначального растворения
[растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{SH})_2$; температура 25°]

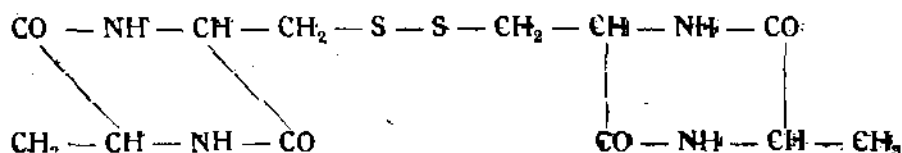
Образцы	Молей (SH) на 1 г			Растворенного азота за время (в г)		
	Начало	1 час	24 часа	1 час	1—24 часа	24 часа
А	0,119	0,098	0,098	0,0131	0,0071	0,1192
В	0,119	0,098 0,019a	0,019	0,0131	0,0801	0,0932
С	0,026	0,018	0,018	0,0064	0,0013	0,0097

120 см³ жидкости заменены раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через 1 час.

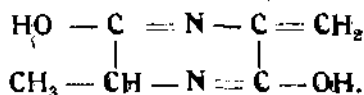
Общие результаты этого опыта вполне согласуются с теорией. В количественном отношении это, конечно, верно. Количество азота,

растворенного между 2-м и 24-м часом, включительно в пробе В, где основная масса сульфидного раствора была по истечении часа удалена, почти совпадает с раствором пробы А. В последнем же растворе все количество сульфида оставалось в контакте с волосом в течение всего периода растворения. С другой стороны, количество азота, растворенного в этот период в пробе В, в шестьдесят раз больше, чем в пробе С, где раствор был той же концентрации сульфида, но волос не был предварительно обработан более крепким сульфидным раствором.

За последнее время было проведено несколько исследований с целью изучить природу реакции, происходящей между сульфидом и молекулой кератина. Кэй и Марриотт (Marriott)¹² наблюдали, что волос, освобожденный от серы действием щелочи, утрачивает в дальнейшем способность соединяться с сульфидом. Из этого они заключили, что сульфид воздействует на цистиновую группу молекул кератина. Бергманн (Bergmann) и Стазер (Stather)⁴ нашли, что волос, гидролизванный сернистым натрием, дает гораздо меньше цистина, чем гидролизванный кислотой; это указывает на то, что цистиновая группа подверглась воздействию сульфида во время реакции. В своих позднейших работах эти исследователи⁵ высказали предположение, что гидролиз может происходить или путем разъединения первичных агрегатов, свободно сцепленных вместе для образования молекулы кератина, или путем уничтожения самих агрегатов. Последнее представляется более вероятным, потому что цистин исчезает во время щелочного гидролиза кератина. Цистин, диаланилцистин и дилейцилцистин подвержены, хотя и медленному, действию щелочи, но ангидриды (диаланилцистин диангидрид и дилейцилцистин диангидрид) подвергаются этому действию очень быстро. При этом сера удаляется вместе с водородом, образуя сульфиды и полисульфиды, а остальное вещество молекулы дает производные пиперазина. Стазер¹³ показал, что сложный диаланилцистин диангидрид



легко расщепляется разбавленной щелочью по связи S—S, образуя сульфиды, полисульфиды и 3-метил-6 метил-2,5-диоксипиперазин:



Сходный тип реакции получается также с соответствующим сложным соединением дилейцила. Свойства этих сложных соединений, содержащих цистин, можно признать аналогичными свойствам кератина.

Аткин и Томсон² предполагают, что цистин под действием сульфида переходит в цистеин. Последний действует как переносчик кислорода, попеременно то окисляясь атмосферным воздухом, то восстанавливаясь остатками молекулы, которая, таким образом, в конечном результате разрушается окислением. Предположение, что первый процесс пред-

ставляет собой восстановление цистина, подтверждается работой Мерилла с хлористым оловом в качестве обезволашивающего агента. Работа Мерилла будет описана ниже.

Действие аммиака на коллаген

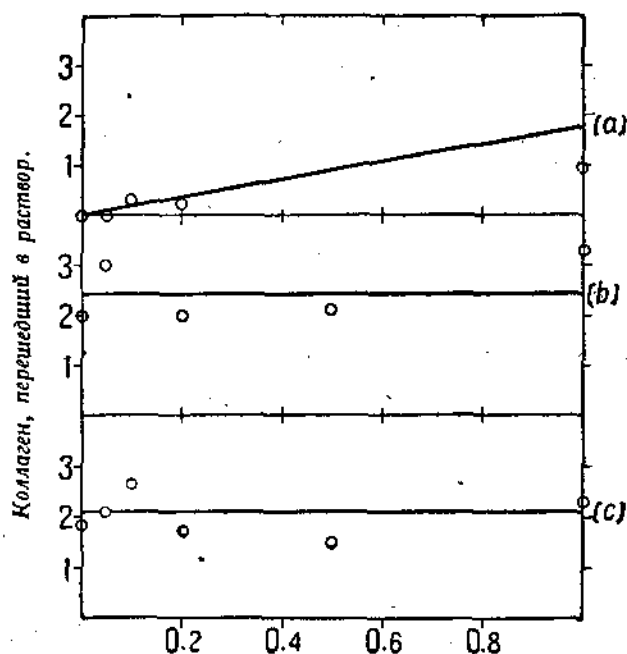
Зольники, бывшие в употреблении, содержат аммиак, образующийся от разложения белков шкуры. Прежде господствовала уверенность, что аммиак легко гидролизует коллаген, так что его присутствие в значительных количествах в зольнике вызывает большие потери вещества шкуры. Но недавно Мерилл²⁰ доказал, что этот взгляд неправилен. Он нашел, что насыщенный раствор извести, содержащий аммиак, оказывает на коллаген небольшое гидролитическое действие, чем тот же раствор без аммиака.

Метод Мерилла в основном ничем не отличается от того, который был описан выше и которым пользовались при изучении гидролиза шкуры и волоса. Мерилл брал только опойка, разрезанное на квадратики площадью 2 см², и стандартный гольевый порошок, предварительно обезжиренный и освобожденный от растворимых в воде веществ. Пробы шкуры или порошка весом в 2 г помещались в склянки с притертыми пробками, куда наливалось по 200 см³ раствора, содержащего аммиак. Чтобы препятствовать развитию действия бактерий, в склянки добавлялось немного толуола. Склянки в течение определенного периода времени держались в водяной бане при неизменной температуре, и затем шкура или гольевый порошок отфильтровывались и тщательно промывались для удаления аммиачного раствора. Нерастворенный коллаген определялся по способу Кьельдаля в отношении всего нерастворимого остатка, а процент растворенного коллагена определялся по разности. В каждом случае параллельно с основным проводился контрольный опыт, но с раствором без аммиака.

На рис. 56 даются результаты ряда опытов; в каждом из них независимой переменной была концентрация аммиака. Первая серия опытов была проведена на водном растворе аммиака с концентрацией до 1 моля. Процент коллагена, растворенного из опойка, повышался по мере усиления концентрации аммиака, что и следовало ожидать, поскольку аммиак представляет собой слабую щелочь, и величина pH возрастает по мере усиления концентрации. Моллер²¹ получил аналогичные результаты с гольевым порошком. Во второй и третьей сериях опытов, где аммиак добавлялся в известковое молоко и в раствор 0,05N едкого натра соответственно, концентрация аммиака не оказывала никакого влияния на гидролиз; это можно объяснить тем, что концентрация аммиака не оказывала ощутительного влияния на величину pH. Последнее показывает, что аммиак не обладает особой способностью действовать на коллаген. Совершенно аналогичный эффект наблюдался на гольевом порошке, который гидролизовался более легко, чем пробы опойка.

Так как считали, что небольшие количества аммиака в известковой воде могут оказывать действие на коллаген после длительного пребывания его в растворе, то был произведен ряд опытов, в которых раствор содержал аммиак в концентрации 0,1 моля; изменяющимся фактором в этих опытах было время. Параллельно проводилась серия опы-

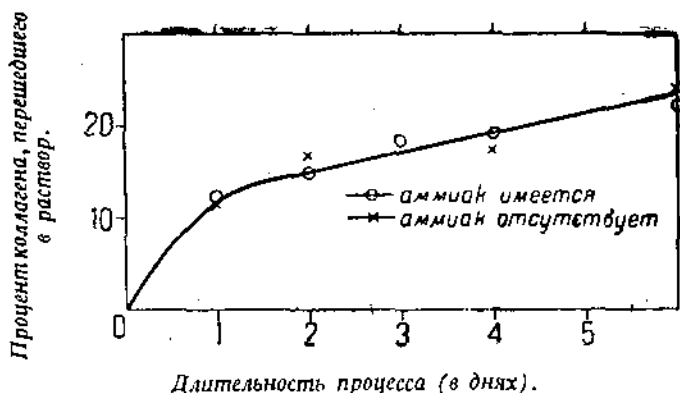
тов с известковым молоком, не содержащим аммиака. Обе серии опытов, как показано на рис. 57, дали одинаковые результаты. Это указывает на то, что аммиак в зольнике в течение 6 дней не оказывает действия на коллаген.



Содержание аммиака (в молях на литр).

Рис. 56. Действие аммиака на опек: а) аммиак в дистиллированной воде, б) аммиак в насыщенном растворе, в) аммиак в 0,05N в растворе едкого натра.

Время: 3 дня. Температура: 25°.



Длительность процесса (в днях).

Рис. 57. Влияние времени действия аммиака на гольевой порошок.

Температура: 25°.

Не исключена возможность, что аммиак или аммоний-ион могут оказывать специфическое гидролизующее действие на collagen при значениях pH ниже тех, которые брались в предшествующих опытах. Такое предположение очень существенно в связи с возможным повреждением шкур аммиаком в процессе мячения. Для выяснения этого обстоятельства были проведены две серии опытов при значениях pH, варьирующих в пределах от 7 до 12, при этом в одной серии во всех случаях раствор содержал аммиак, а контрольные опыты велись без аммиака.

Опыты производились как при 25°, так и 35°, причем последняя температура несколько превышает уровень, принятый обычно при мячении. Результаты опытов представлены на рис. 58, показывающем, что ни при одном из взятых для опытов значений pH аммиак не оказывает заметного действия на шкуру.

В доказательство того, что аммиак вообще не оказывает заметного действия на опоек, был проведен следующий опыт. Три по-

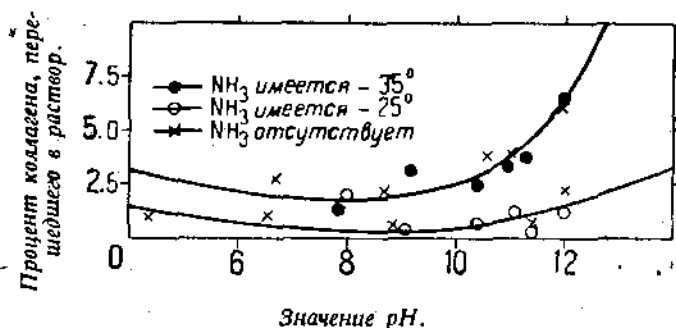


Рис. 58. Действие аммиака в буферных растворах на опоек при различных значениях pH.

Время: 1 день.

лоски парной шкуры были помещены в растворы, содержавшие соответственно концентрацию аммиака 0,5 N, 8 N аммиак. В этих растворах шкура оставалась в течение 6 недель. Полоски шкуры, вынутые из раствора, оказались сильно набухшими и обезвоженными, но в других отношениях они не изменились. Затем эти полоски подвергались пиклеванию кислотой и солью и дублению растительными дубителями. После дубки получилась хорошая кожа с плотным лицом и хорошими показателями на разрыв. Насколько можно судить по маленькому образчику, шкура, находясь в течение даже 6 недель в концентрированном водном растворе аммиака, существенно не поддается повреждению.

Поэтому можно с известным основанием утверждать, что аммиак не оказывает заметного действия на волокна коллагена, из которых состоит основная масса шкуры, и что низкий в смысле веса выход кожи, который кожевники иногда приписывают находящемуся в растворах аммиаку, отнюдь нельзя приписать действию этого агента. Поэтому когда в заводской практике случаются потери, причины их следует искать в чем-то другом.

Аммиак в чистом водном растворе — сильный обезволашивающий агент. Насколько это свойство проявляется в процессе золки, зависит от ряда условий, которые изучались Мериллом.²⁰ Если шкура помещена в 2-мольный раствор аммиака, волос легко ослабляется уже через несколько часов, а обезволашенная шкура представляется лишь немного набухшей. Вследствие трудности работы с сильными растворами аммиака этот метод представляется непрактичным. Старые зольники содержат значительные количества аммиака, который при известных условиях может играть роль обострителя.

Единственная серьезная работа по этому вопросу принадлежит Стиасни,²⁰ который пришел к следующим заключениям.

1. Обезволашивание является специфическим свойством аммиака и проявляется при значении pH, равном приблизительно 11, т. е. когда обезволаживающее действие иона гидроксила незначительно.

2. Обезволашивание замедляется двувалентными катионами. Добавление солей аммония в насыщенные растворы извести не усиливает обезволаживающего действия извести.

Когда к аммиаку добавляется соли кальция, бария или цинка, он утрачивает обезволаживающую способность. Из этого следует, что присутствие аммиака в старых зольниках не оказывает влияния на ослабление волоса. Предполагают, что аммиак утрачивает под влиянием кальция обезволаживающие свойства потому, что образуются комплексные ионы типа $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8$.

Если это объяснение правильно, из него можно сделать тот вывод, что определенное количество ионов кальция может прекратить действие только ограниченного количества аммиака. Если же эта пропорция между аммиаком и кальцием превышена, то излишек аммиака будет проявлять свою обезволаживающую силу, несмотря на присутствие извести.

Опыты Меррилла были поставлены так, чтобы найти эту точку. Он приготовил ряд растворов, из которых каждый содержал неизменное количество извести ($1 \text{ г на } 200 \text{ см}^3$), а аммиак добавлялся в возрастающей концентрации. Параллельная серия опытов проводилась с теми же количествами аммиака, но без извести. В эти растворы помещались полоски парного опойка, взятые с головы, размерами каждый $25 \times 100 \text{ мм}$. Наблюдение за развитием процесса ослабления волоса производилось через каждый час. Ослабление волоса считалось законченным, когда он легко сгонялся под легким нажимом тупого ножа.

Результаты этих опытов даны на рис. 59, где время, необходимое для полного ослабления, нанесено графически как функция концентрации аммиака. При отсутствии извести ослабление волоса шло очень быстро, даже при весьма слабых растворах аммиака. Когда концентрация превышала известный предел, время, необходимое для ослабления волоса, значительно удлинялось. В присутствии извести аммиак не производил ослабления волоса до тех пор, пока концентрация не повышалась до 5 и 6N. При концентрациях выше указанной происходило такое же быстрое ослабление волоса, как при одном аммиаке.

Полученные результаты качественно подтверждают теорию образования сложных ионов. Однако при более внимательном изучении дан-

ных, полученных при опытах, обнаружилось следующее. Если понижение обезволаживающего действия аммиака в присутствии извести вызвано образованием комплексного иона, то тогда формула сложного иона должна быть примерно типа $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2$, потому что в описанных опытах 1 г или 0,02 моля извести могли парализовать действие 200 см³ SN аммиака, содержащих 1 моль аммиака.

Если базироваться на теории комплексного соединения, то определенное количество извести парализует соответствующее количество

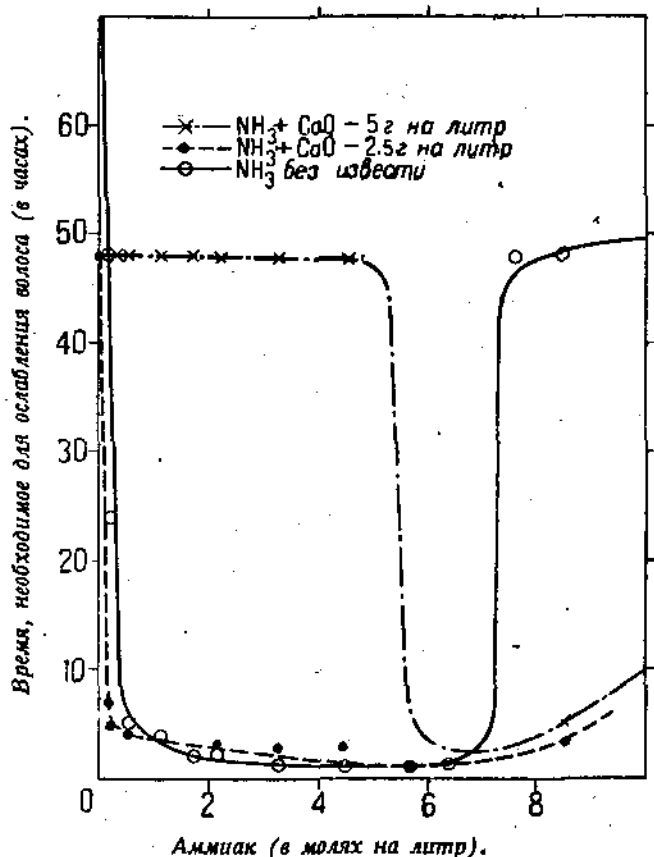


Рис. 59. Скорость обезволаживания известию и аммиаком.

аммиака. Для проверки этого явления опыты были повторены с половинным количеством извести (0,5 г на 200 см³) при таких же, как и ранее, концентрациях аммиака. Результаты этих опытов показаны на том же рисунке. Известь при этой пониженной концентрации не оказывала задерживающего действия на аммиак; в действительности же при некоторых концентрациях аммиака известь, повидимому, даже способствует обезволаживанию.

Эти опыты заставили сомневаться, что ион кальция ослабляет обезволаживающее действие аммиака. Для выяснения поставленного вопроса было изучено влияние нейтральной кальциевой соли (хлористого

кальция) на ослабление волоса. Был проведен ряд опытов, в которых раствор содержал неизменное количество 2N аммиака и хлористый кальций в повышающейся дозировке, до 2N включительно. Удалось обнаружить, что все подвергавшиеся опыту куски кожи обезволащивались с одинаковой легкостью в течение одного и того же периода времени. Это показывает, что нейтральные соли кальция не препятствуют ослаблению волоса при применении аммиака.

Доказав таким образом, что ион кальция не является единственным фактором, ослабляющим действие аммиака в качестве обострителя, перешли к исследованию влияния концентрации иона гидроксила. С этой целью-полоски кожи обрабатывали 1-мольным раствором аммиака, вводя при каждом опыте увеличивающееся количество гидрата окиси бария вместо $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ввиду более легкой растворимости первого. Подобные же опыты были проведены с растворами аммиака и едкого натра. Параллельно были поставлены контрольные опыты с едким натром и гидратом окиси бария, но без аммиака. Время, нужное для ослабления волоса каждой полоски кожи, измерялось, как было сказано выше, а концентрация водородных ионов определялась электрометрически.

Результаты, полученные с аммиаком и гидратом окиси бария, даны на рис. 60. По мере того как концентрация гидрата окиси бария, а вследствие этого и величина pH-возрастали, процесс ослабления волоса ускорялся, пока значение pH щелочного раствора не достигало 12,0.

Дальнейшее увеличение значения pH вызывало значительное замедление ослабления волоса. Этим объясняется результат, полученный при двух различных концентрациях извести (рис. 59), так как при меньшем количестве извести значение pH, повидимому, падало ниже 12,0.

При применении едкого натра требовалось столько же времени для ослабления волоса, как и при пользовании барием, но замедляющее влияние pH при значениях выше 12,0 проявлялось менее заметно.

Замедление процесса ослабления волоса аммиаком при значении pH выше 12 должно быть, повидимому, отнесено за счет нажора кожи. Это явление объяснялось следующим образом. Луковица волоса, лежащая в волосяной сумке, по своему диаметру больше, чем волосяная ость. Аммиак действует на нежные клетки эпителия, облегающие волосяную сумку, отделяет волос от оболочки сумки и тем самым позволяет без труда его удалить, пока кожа находится в вялом состоянии.

Время, необходимое для ослабления волоса (в часах).

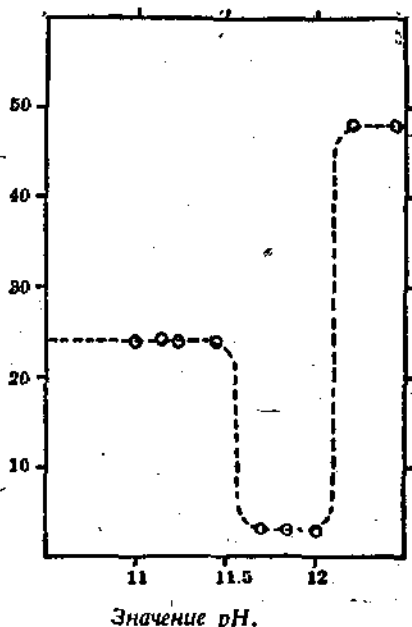


Рис. 60. Влияние значения pH на скорость обезволащивания аммиаком в растворе гидрата окиси бария.

Когда же шкура набухает, отверстие волосяной сумки суживается, и волос снова укрепляется в шкуре. Часто замечалось, что волос ослабевал после непродолжительного действия аммиака, но затем снова укреплялся. После того как произошло набухание шкуры, ослабление волоса становится невозможным без более сильного действия на волосяную луковицу или на непосредственно окружающие ее клетки. Поэтому необходимо более продолжительное действие жидкости на шкуру для полного ослабления волоса.

Метиламин как обезволашивающий агент

Среди продуктов разложения белков, обнаруженных в старых зольниках, находятся метиламин, CH_3NH_2 , и другие амины более высокого молекулярного веса. Совсем недавно Мак Лафлин, Гайбергер (Highberger) и Мур (Moore)¹³ открыли, что первичные алкиламины, добавленные в свежий зольник, значительно сокращают время, необходимое для удовлетворительного ослабления волоса, тогда как вторичные и третичные амины дают незначительный эффект или даже совершенно не оказывают никакого эффекта. Указанные исследователи полагали, что, поскольку амины содержатся в старых зольниках, более сильное обезволашивающее действие последних по сравнению со свежим зольником происходит благодаря присутствию этих первичных аминов. Из всех испытанных на опыте аминов метиламин является наиболее сильным обострителем.

Мерилл и Флеминг проверили в лабораториях автора настоящего труда результаты опытов Мак Лафлина, Гайбергера и Мура и нашли, что метиламин по своему действию гораздо сильнее, чем аммиак. Они установили, что раствор 0,01 моля метиламина при 27° обладает способностью совершенно ослабить волос опойка в течение 18 час. При растворе 0,1 моля требуется только 1 час, а при 0,5 моля — всего 30 мин. Для получения того же эффекта от аммиака в 18 час. потребовался раствор 0,15 моля и в часовой срок — 5 молей. Таким образом выяснилось, что метиламин от 15 до 50 раз сильнее аммиака. Раствор аммиака 0,15 моля имеет $\text{pH} = 11,2$, тогда как метиламин дает при соответствующей концентрации раствора нижеследующие значения pH :

0,01 моля	$\text{pH} = 10,6$
0,1 » 	$\text{pH} = 11,6$
0,5 » 	$\text{pH} = 12,1$

Однако разница в действии, установленная для метиламина и аммиака, возможно, не представляет собою результата влияния степени концентрации водородных ионов. В известковом молоке заметное увеличение обезволашивающего действия раствора наблюдается уже при добавлении всего лишь 0,001 моля метиламина на литр, тогда как для получения такого же эффекта от аммиака требуется добавление около 5 молей последнего.

Если когда-нибудь рыночная цена метиламина будет снижена, то он получит широкое распространение в качестве обострителя. По сравнению с сульфидами он действует сильнее на эпидермис и меньше на вещество самой кожи. Это до известной степени видно также на микрофотографиях, опубликованных Мак Лафлином и О'Флагерти¹⁴

и иллюстрирующих структурные изменения в шкуре при обезволаживании чистым раствором и с добавлением сульфида или метиламина.

Влияние бактерий и энзимов на процесс золки

Установлено, что при золке без применения обострителей старые зольники производят более быстрое ослабление волоса и дают меньше нажора в шкуре, чем чистый насыщенный раствор извести. После того как через старый зольник пропущена партия кожевенного сырья, он подготавливается для золки следующей партии. Для этой цели добавляют воду и такое количество извести, чтобы постоянно оставался значительный нерастворимый избыток. Такие зольники насыщаются продуктами распада шкуры, в том числе аммиаком и аминами, а также известковыми солями, сульфидами от распада волоса, бактериями и энзимами, и обычно называются «мягкими зольниками».

Вуд и Лоу²⁸ рассматривали размножение бактерий в зольниках как один из главных факторов, придающих зольнику мягкость. Они исследовали старый зольник, в котором в течение 3—4 недель обрабатывались шкуры, и нашли в 1 см³ 50 тыс. бактерий, принадлежащих к виду, способному развиваться в обычной желатиновой питательной среде, содержащей аммиак. Они нашли в числе их бактерий *Micrococcus flavus liquefaciens* и *Bacteria prodigiosus*. Оба эти вида бактерий выделяют энзимы, обладающие свойством расщеплять белки. Бактерии, найденные на корнях волос, полученных от швицевания, оказались способными размножаться в жидкости, щелочность которой была в пределах 0,05 N. Эти бактерии, повидимому, сходны с теми, которые обычно находятся в мягких зольниках. Вуд считает весьма вероятным, что обезволаживающее действие вызывается как в швицкамерах, так и в мягких зольниках, одними и теми же бактериями, принадлежащими более чем к одному виду.

Стиасни²⁹ также предполагал, что бактерии играют важную роль в старых зольниках. В мягком зольнике ослабление волоса опойка наступало через 24 часа, а через три дня достигалась легкая сгонка волоса. Но когда в этот зольник был добавлен хлороформ, чтобы прекратить действие бактерий, ослабление волоса не наступало в течение 3 дней, и даже через 6 дней оно замечалось в очень небольшой степени. Из старого зольника была взята проба, из которой аммиак был удален путем нагревания до 60° и пропусканием через жидкость в течение 4 час. струи воздуха, свободного от углекислого газа. После такой обработки обезволаживающая способность жидкости не изменялась, а лишь уменьшилось растворяющее действие ее на вещество самой шкуры. Из этого Стиасни заключил, что обезволаживающее действие мягких зольников зависит скорее от действия бактерий, чем от аммиака, содержащегося в таких зольниках.

Прежде было распространено мнение, что бактерии играют большую роль в ослаблении волоса и что они вместе со своими энзимами являются необходимым условием для удовлетворительного ослабления волоса в зольниках. Шлихте (Schlichte)³⁰ нашел, что шкура, предварительно стерилизованная по способу Сеймур Джонса сулемой и муравьиной кислотой, может быть легко обезволажена после двухнедельного пребывания ее в насыщенном растворе извести в стерильных условиях. Вуд

и Лоу²⁰ подвергли сомнению результаты опыта Шлихте, считая, что здесь могло оказать влияние набухание шкуры в стерилизующем растворе. Однако автор настоящего труда неоднократно демонстрировал, что парная шкура может быть обезвожена в чистой известковой воде, не содержащей бактерий. Подтверждение этому можно найти в работе Вильсона и Добба,²⁴ описанной в настоящей же главе. Они достигли легкой стойки волоса с парной телячьей шкуры в течение 5 дней пребывания ее в насыщенной известковой воде при 20°, причем при исследовании жидкость оказалась стерильной.

Коллетт (Collett)⁹ провел ряд анализов зольников на содержание в них бактерий, причем брал среду с $pH = 7,4$ и $pH = 12,4$, т. е. в пределах концентрации водородных ионов в зольнике. При $pH = 7,4$ он насчитал в 1 см³ 3 тыс. бактерий и несколько меньше. В среде же, где $pH = 12,4$, колонии бактерий не развивались, что указывает на невозможность их размножения при таком значении pH . Из этого был сделан тот вывод, что некоторые из организмов могут выживать в зольнике, но не могут в нем размножаться. На пробах более старых зольников не замечалось увеличения численности бактерий. Если немедленно после загрузки партии сырья в зольник 1 см³ жидкости содержал, примерно, 2 500 бактерий, то к моменту выгрузки партии число бактерий снижалось до одной десятой первоначального количества. Автор настоящего труда сравнивал содержание бактерий в воде, использованной для отмочки нескольких партий сырья, с зольником, через который прошли те же партии сырья. Первая отмочная вода от партии в 350 опоекв содержала 243 тыс. бактерий, вторая отмочная вода — 387 тыс., третья — 784 тыс., тогда как в зольнике бактерий было найдено всего 7 на 1 см³.

Коллетт⁹ изучал действие известковой воды на энзимы различных видов. Энзимы добавлялись в насыщенную известковую воду. Образцы раствора брались через определенные промежутки времени и доводились до концентрации, pH которой находилось между 7 и 8, после чего активность энзима определялась на соответствующих субстратах. В каждом случае энзим терял около 70% своей активности после 15-минутного пребывания в известковой воде и целиком утрачивал ее через 1 час.

Мак Лафлин, Рокуэл и Бланк (Blank)¹⁸ привели доказательства, что бактерии в обыкновенных заводских условиях не могут функционировать в зольниках. Они подкрепили данные Вильсона и Добба,²⁴ что ослабление волоса может происходить в свежей известковой воде без помощи бактерий. Они также показали, что действие бактерий на шкуру, проявлявшееся до золки, в сильной степени сказывается на процессе золки. Шкура, подвергшаяся действию бактерий, перед золкой меньше набухает в зольнике и легче обезволашивается, чем совершенно стерильное сырье. Это может быть отчасти объяснено действием бактерий на ткани шкуры. Последняя благодаря бактериям легче поддается гидролизу в щелочах. Отчасти же это объясняется обезволашивающей способностью энзимов.

Мак Лафлин, Рокуэл и Бланк показали далее, что бактерии, не образующие спор, легко убиваются свежей известковой водой, но что организмы, размножающиеся спорами, не убиваются даже в присутствии избыточной нерастворившейся извести, хотя активность их

парализуется. Антисептическое свойство известковой воды состоит не только в щелочности, но также в ее способности удалять углекислый газ, который необходим для роста бактерий. Антисептическое действие известковой воды в значительной мере находится под влиянием температуры.

Там, где активность бактерий в шкуре сильно развилась перед золкой, деятельность может продолжаться и во время процесса золки.

Свойства свежих и старых зольников

В свежем зольнике ослабление волос является, повидимому, прямым результатом действия щелочей или сульфида на клетки эпителия, мальпигиева слоя эпидермиса и на самые молодые клетки внутренней оболочки волосяных сумок, причем действие бактерий, энзимов и аммиака в данном случае незначительно или совершенно отсутствует.

В старом зольнике дело обстоит значительно сложнее благодаря целому ряду факторов.

Обогащение известковых солей понижает растворимость извести. Как повышение концентрации солей, так и понижение концентрации извести имеет результатом меньшее набухание или нажор шкуры. Мягкий — старый — зольник содержит также значительное количество продуктов распада белков, как например аммиак и амины, влияющие на обезволашивающее действие жидкости. Раньше предполагали, что на ослабление волоса влияет сера, отлагающаяся в мягких зольниках. Но Мак Лафлин, Гайбергер и Мур нашли, что сера оказывает мало влияния на ослабление волоса, а является лишь показателем степени развития процесса ослабления волоса. При разрушении известью кератинового вещества эпидермиса освобождается сера. Там, где применяется лишь чистая известковая вода, количество наличной серы является таким образом мерилом для определения количества гидролизованной ткани эпидермиса.

При чрезмерном насыщении старого зольника продуктами распада белков и пониженной в результате скопления известковых солей растворимости извести, благодаря чему уровень pH значительно падает, возможны развитие активности бактерий и порча шкуры.

По мнению автора настоящего труда, вообще нежелательно применение так называемых мягких зольников, состав которых очень трудно контролировать. Предпочтительнее пользоваться свежими зольниками, где можно контролировать концентрацию, температуру, время операции, избыток нерастворившейся извести и пр., чем старыми мягкими зольниками с изменяющимся содержанием известковых солей и продуктов распада белков. Выбор наилучших показателей для контроля над изменяющимися факторами в свежих зольниках зависит от вида перерабатываемого сырья, его происхождения и способа консервировки, времени и условий отмоки, характера операций, следующих за золкой, и от тех качественных требований, которые предъявляются к готовой коже. На одном кожевенном заводе золка опойка производилась 1—2 дня; на другом — ее вели в течение недели. При обследовании было обнаружено, что в первом случае кожевник вел отмоку 4 дня, а во втором — только один день. Один заводчик, вырабатывающий тя-

желые кожи, подвергал яловку золке два дня в одном свежем зольнике, тогда как другой пропускал сырье в течение недели последовательно через 5 зольников. Оказалось, что первый заводчик все время регулировал температуру раствора, а второй — допускал изменение температуры в зависимости от атмосферных условий. Мак Лафлин и Тейс¹⁰ собрали весьма интересные данные о влиянии наиболее важных факторов на процесс золки.

Обезволашивание сульфидами и щелочами

Чистые растворы едкого натра и сернистого натрия, при достаточной их концентрации, быстро разрушают волос и эпидермис. 2% раствор Na_2S при 25° растворяет волос и эпидермис опойка приблизительно через два часа, причем за это время разрушается сравнительно небольшое количество коллагена. Такая обработка применялась с большим успехом к тяжелым шкурам, в особенности к сушью, и во время войны много помогла ускорению производства кожи для армейской обуви. Шкуры загружались в сульфидный раствор, который подвергался перемешиванию. После нескольких часов пребывания в этом растворе шкуры перемещались в раствор двууглекислой соды или хлористого кальция, чтобы прекратить действие сернистого натрия. После промывки шкуры были готовы для мягчения или дубления. В сульфидном растворе волос на поверхности шкуры совершенно растворялся, но действие раствора было настолько быстро, что шкуры приходилось вынимать из него раньше, чем сульфид дифундировал внутрь ткани шкуры на глубину волосных луковиц. В результате последние обычно оставались целыми внутри шкуры, как в этом можно убедиться, рассматривая срез под микроскопом. Повидимому, это ни в какой мере не понижало качества готовой кожи.

При таком методе сгонки волоса было более выгодно использовать один и тот же раствор для нескольких партий сырья, добавляя в раствор каждый раз достаточное количество сернистого натрия для поддержания необходимой концентрации.

Раствор быстро насыщался продуктами распада белка, растворимыми в щелочном растворе, но обладающими свойством выпадать, если раствор слегка подкислялся. В. Г. Кадиш (Kadish) и Г. А. Кадиш^{10 и 11} использовали это свойство для утилизации азотистого вещества в качестве удобрительного тука. Отработанные жидкости сливались в камеры, где их обрабатывали серной, сернистой или иной кислотой. Осадок азотистых веществ отделялся от основной жидкости, а сероводород регенерировался отдельно таким образом, чтобы вся операция представляла собою непрерывный процесс. Полученный удобрительный материал состоял преимущественно из кератозы и продуктов ее разложения (подробнее об этом будет сказано в гл. X). Изoeлектрическая точка этого материала соответствует значению $\text{pH} = 4,1$, так что, доводя величину pH до указанной точки, мы получим максимальный выход кератозы.

Для сгонки волоса применялся еще гидрат окиси бария, но он оказался дороже извести и в силу своей более высокой растворимости труднее поддавался контролю. При ослаблении волоса известью ее можно

брать без риска в большем количестве, чем она может растворяться, тогда как гидрат окиси бария может повредить шкуры при концентрации раствора, значительно превышающей 0,02 моля, а при избыточных количествах гидрата окиси бария крепость раствора приблизительно вдвое превышает указанный лимит.

При применении едкого натра в концентрации от 1 до 4 молей шкуры оказывались значительно испорченными. Процесс состоял в том, что шкуры в течение часа или дольше отмачивались в 4-мольном растворе NaOH, что оказалось достаточным для растворения всего волоса и эпидермиса. После того шкуры переносились в 10% раствор поваренной соли с примесью серной кислоты в количестве, достаточном для нейтрализации всей щелочи, содержащейся в шкуре. Дубление производилось хромом. Ослабление волоса шло при этом очень быстро, но полученная готовая кожа не обладала теми качествами, которые достигаются при сгонке волоса известью.

При одинаковых значениях pH одноосновная щелочь производит, повидимому, большее разложение белкового вещества, чем двухосновная, хотя в некоторых случаях это может быть замаскировано специфическими влияниями катиона. Автор настоящего труда высказал предположение, ³² что двухосновная щелочь гидролизует белок в меньшей степени, чем одноосновная благодаря более высокой валентности катионов. Набухание белковых студней в щелочном растворе объясняется притягивающим действием катионов соли белка на нерастворимые анионы, входящие в структуру студня. Катионы в растворе стремятся диффундировать из области высокой концентрации студня в область низкой концентрации внешнего раствора. Они не могут быть отделены далеко от своих нерастворимых анионов, на которые они действуют притягивающим образом, стремясь увлечь их в раствор. Если это притяжение достаточно велико, то можно ожидать распада студня. Одновалентный катион действует притягивающим образом на одну единицу, тогда как притягивающая сила двухвалентного катиона разделяется между двумя единицами, уменьшая этим вдвое силу, стремящуюся разрушить молекулу белка.

Сернистый барий нашел себе применение в качестве обострителя в зольниках, а также в крепких растворах для обезволаживания. Он имеет то преимущество перед сернистым натрием, что производит меньшее набухание, или нажор, шкуры. Смеси из сернистого натрия и хлористого кальция широко применяются для обезволаживания некоторых видов сырья. Низкая растворимость образующейся при этом извести, особенно в присутствии известковых солей, предохраняет шкуры от чрезмерного нажора. Действие смеси сульфидрата кальция и извести было признаком также удовлетворительным.

Сульфид аммония соединяет в себе специфические качества сульфида и аммиака, но для практического применения не пригоден, по крайней мере в концентрированных растворах в виду неприятного запаха. Сгонка шерсти с овчины часто производится путем намазывания бахтармы смесью, составленной из извести с сернистым натрием или сернистого натрия с хлористым кальцием. Шкуры складывают в штабель бахтарма к бахтарме, где они остаются, пока сульфид не проникнет в ткань шкуры до глубины волосяных луковиц. Когда последние разрушены, волос легко удаляется.

Сгонка волоса при помощи кислот

В 1916 г. Т. Вуд прислал автору настоящего труда кусок опойки, который был стерилизован по способу Сеймур Джонса. Муравьиная кислота вызвала по словам Вуда на второй день ослабление волоса. Тюо (Thiao)⁸¹ и Ниуль (Nihoul)⁸⁴ еще раньше доказали, что сернистая кислота может произвести ослабление волоса шкуры, если ее применять в растворах, препятствующих нажору шкуры, как, например, в присутствии соли. Марриотт¹⁷ нашел, что мокросоленное сырье может быть обезволожено посредством погружения на 9 дней в 0,25% раствор уксусной кислоты.

Однако обезволашивание шкур посредством кислот не дает таких хороших результатов, каких можно достичь в щелочном растворе. Кислота, повидимому, поражает лишь самую глубокую часть мальпигиева слоя, оставляя нетронутой большую часть эпидермиса, который удаляется вместе с волосом. Представляется сомнительным, чтобы кислота когда-нибудь могла заменить щелочные растворы для обезволашивания шкур, поскольку кислоты быстрее разрушают коллаген, чем кератин.

Обезволашивание солями олова

Вышеописанная теория о влиянии сульфидов на волос послужила Мериллу²¹ основанием для очень интересной гипотезы, согласно которой восстановительные агенты, растворимые в щелочной жидкости, должны оказаться хорошими обезволашивающими агентами. Для опыта он взял хлористое олово и нашел, что эта соль является замечательно хорошим обезволашивающим агентом. Опыт Мерилла состоял в том, что образчик отмоченной телячьей шкуры или чистого волоса помещался при определенной температуре и на определенное время в щелочный раствор хлористого олова, и затем велось наблюдение за ходом ослабления волоса или превращением волоса в кашицу. Пребывание волоса в 1% растворе хлористого олова в течение 48 час. не оказало на него никакого видимого действия. Когда же после 24-часовой обработки в этом растворе волос был погружен на 24 часа в известковое молоко, он полностью распался. 48-часовая обработка одним только известковым молоком не оказала на волос никакого действия, между тем как прибавление 1% хлористого олова в известковое молоко дало полное разложение волоса в течение 48 час. Раствор того же хлористого олова после обработки его жидким хлором до полного окисления не оказал на волос никакого действия.

Обезволаживающее действие хлористого олова было испытано на образцах отмоченной телячьей шкуры. Эти образцы погружались при температуре 27,5° на два дня в насыщенные растворы извести, содержавшие различные количества хлористого олова. Уже при таком незначительном количестве SnCl_2 , как 0,05 г на литр, обезволаживающее действие его становилось заметным, а при 0,5 г на литр полное ослабление волоса достигалось в течение двух дней. При концентрации в 5 г на литр волос совершенно распадался, за исключением корней, которые были несколько защищены шкурой. По весовому эквиваленту хлористое олово оказалось приблизительно столь же сильным обезволаживающим агентом, как и сернистый натрий.

Влияние значения pH изучалось посредством добавления различных количеств едкого натра к растворам, содержащим 0,1% хлористого олова, причем опыты велись с опойком. Чистый раствор хлористого олова дал сильную кислую реакцию, и шкура была повреждена. Пока величина pH не повысилась до 11,4, действия обезволаживающего не наблюдалось. При $pH = 11,8$ в течение двух дней при температуре в $27,5^\circ$ было достигнуто полное обезволаживание, и самый волос распался. Обезволаживающее действие хлористого олова проявляется только в щелочных растворах.

Эти опыты доказывают правильность вышеприведенной теории Аткина и Томсона.⁸ Поскольку хлористое олово, взятое в отдельности, не оказывает видимого действия на волос, но делает его более восприимчивым к влиянию извести, — подтверждается теория Мерилла¹⁰ о действии сульфидов, согласно которой обезволаживание происходит в две стадии. В заводской практике хлористое олово не получило никакого распространения вследствие его высокой стоимости, а также потому, что оно в работе не представляет никаких преимуществ по сравнению с сернистым натрием. Однако открытие его действия на волос является ценным вкладом в теорию механизма обезволаживания.

• Обезволаживание посредством триптических энзимов

В 1913 г. Рем (Röhm)²⁵ описал процесс проведения обезволаживания и смягчения шкуры в одной операции при помощи щелочного раствора панкреатических энзимов. С этого времени триптические энзимы поджелудочной железы числятся в списке обезволаживающих средств.

По мере того как углублялось изучение действия энзимов, все более распространялось применение этого метода. В 1920 г. Голландер (Hollander)⁹ указал на целый ряд преимуществ процесса Рема по сравнению со старой системой золки, — по крайней мере для известных видов сырья. Согласно его описанию, шкуры сначала отмачиваются один день в разбавленном растворе едкого натра, откуда переносятся в разбавленный раствор двууглекислой соды. После того как нажор шкуры опал, в раствор вводятся энзимы. Через 24 часа после этого волос совершенно ослаблен и может быть легко удален.

Вильсон и Галлен²⁶ изучали этот метод на опойке. Они нашли, что панкреатические энзимы при известных условиях являются хорошим обезволаживающим средством. При концентрациях, которыми они пользовались, эти энзимы оказывали действие под толуюлом при температуре в 40° . Без толуюла обезволаживание получалось при 25° ; это указывает, что обезволаживание происходило в результате деятельности бактерий. Позднейшая работа в их лаборатории (о ней ниже) показала, что и под толуюлом энзимы будут оказывать действие при 25° , если они имеются в достаточном количестве.

В виду важности этого метода с заводской точки зрения и скудости имеющихся о нем сведений представляется желательным описать опыты Вильсона и Галлена несколько подробнее. Эти ученые провели предварительное изыскание, отмачивая куски тщательно очищенного опойка в течение одного дня в 0,05-молярном растворе едкого натра и заменяя этот раствор на следующий день 0,1-молярным раствором двууглекислой соды. Спустя 5 час. куски шкуры переносились в рас-

твор, где на 1 л приходилось 18 см³ 1-молярного едкого натра, 2,8 г натриевого фосфата и 1 г панкреатина. Величина pH раствора равнялась 7,52 при температуре в 25°, т. е. характеризовала среду, являющуюся оптимумом для деятельности энзима. При температуре 25° было проведено два опыта, но в одном из них раствор был оставлен открытым, как это бывает в заводской практике, тогда как при втором опыте раствор был покрыт слоем толуола в целях прекращения действия бактерий. Те куски шкуры, которые пробыли в растворе энзимов в течение 24 час. при свободном притоке воздуха, оказались обезвоженными: волос с них снимался легко, оставляялицевую поверхность чистой и белой. На шкурах же из растворов, покрытых слоем толуола, волос совершенно не был ослаблен. Это указывает на то, что ослабление волоса при 25° вызывается не энзимами, а, по всей вероятности, протеолитическими бактериями или продуктами их деятельности.

В виду того что вышеприведенные результаты вызвали сомнения о роли панкреатина в процессе, Вильсон и Галлен продолжили свои исследования, обратив внимание на действие панкреатина при 40°, т. е. при температуре его максимальной активности. Изучение проводилось на кусках парного опойка размерами около 75 × 125 мм, которые предварительно были тщательно очищены и отмочены. Каждый опыт проводился при температуре в 25 и 40°. Действие энзимов на шкуру в каждом опыте сравнивалось с действием контрольного раствора, не содержащего энзимов. Последний раствор приготавливался следующим образом: на 1 л бралось 18 см³ 1-молярного раствора едкого натра и 2,8 г натриевого фосфата; ко всем растворам, содержащим энзимы, на 1 л прибавляли 1 г панкреатина. Величина pH в каждом случае не отклонялась более чем на 0,1 от значения 7,6. Растворы энзимов и контрольный, а также растворы, примененные для предварительной обработки шкуры, — все покрывались слоем толуола в целях прекращения жизнедеятельности бактерий. Результаты опытов в отдельных случаях проверялись на кусках шкуры различного происхождения.

Прежде всего было изучено влияние панкреатина на шкуру, предварительно не отмоченную в растворе едкого натра или другого реагента, вызывающего нажор. После 24-часового пребывания шкуры в растворе, как при 25, так и при 40°, замечалось очень малое действие энзимов. Однако после 48 час. в растворе энзима при 40° волокна коллагена в шкуре начинали очень быстро растворяться, причем действие распространялось со стороны бахтармы, но никаких проявлений ослабления волоса не отмечалось. С другой стороны, шкуры в контрольном растворе при 40° и в контрольном и энзимном растворах при 25° оказались лишь немного затронутыми. Из этого ясно, что панкреатин при 40° оказывает более сильное растворяющее действие на волокна коллагена шкуры, не набученной предварительно кислотой или щелочью, чем на ее эпидермис. Интересно отметить влияние времени на процесс разрушения волокон коллагена. Действие энзимов указывает, что волокна были, повидимому, покрыты каким-то веществом, более стойким к действию триптических энзимов, чем заключенный внутри его коллаген. Возможно, со временем будет найдено, что этот предполагаемый покров имеет некоторое отношение к тому, что Сеймур Джонс²⁷ назвал *волокнуистой сарколеммой*.

В следующей серии опытов куски шкуры выдерживались в течение 24 час. в 0,05-молярном растворе едкого натра при 25 и 40°. Затем этот раствор был заменен 0,1-молярным раствором двууглекислой соды, а через 5 час. — панкреатиновым или контрольным растворами, в которых шкуры оставлялись 24 часа. Ослабление волоса шло в панкреатиновом растворе при 40° вполне удовлетворительно. Таким образом мы имеем указание, что при этой температуре панкреатин может рассматриваться как обезволашивающий агент для опойка, предварительно получившего нажор в разбавленном растворе едкого натра. В растворе, не содержавшем энзимов, при 40° ослабление волоса шло медленно, что, повидимому, объясняется предварительной обработкой шкуры щелочью. При температуре в 25° обезволаживания не было обнаружено как в растворе, содержащем панкреатин, так и в растворе без панкреатина.

Предыдущий ряд опытов был затем повторен с соблюдением всех прежних условий. Лишь щелочь была заменена 0,05-молярным раствором соляной кислоты. При температуре 25° ни в панкреатиновом, ни в контрольном растворах не было заметно явных признаков ослабления волоса. При температуре 40° в растворах соляной кислоты куски шкуры начали превращаться в студень. В кусках шкуры, положенных в контрольный раствор, не содержащий энзимов, дальнейших изменений не наблюдалось, но в растворе энзимы при 40° они быстро разрушались. Коллаген переходил в раствор, и на поверхности жидкости оставались плавающие эпидермис и волос. Противоположное действие, производимое кислотой и щелочью на шкуру при 40°, представляется весьма интересными. 0,05-молярный раствор едкого натра гидролизует эпидермис быстрее чем волокна коллагена, тогда как 0,05-молярный раствор соляной кислоты гидролизует быстрее коллаген, чем эпидермис.

Опыт был повторен в одинаковых с предшествующим условиях, с той лишь разницей, что предварительная обработка соляной кислотой была произведена при 25°, а растворение панкреатином при 40°. Через 24 часа панкреатиновый раствор совершенно ослабил волос, из чего можно заключить, что эффективность панкреатина в качестве обезволаживающего средства обуславливается предшествующим нажором шкуры, независимо от того, происходит ли нажор от действия кислоты или щелочи. То обстоятельство, что предварительная обработка едким натром в опыте со щелочами была проведена при температуре 40°, не оказало серьезного влияния на результат. Это видно из того, что другой кусок шкуры, отмоченный в течение одного дня в 0,05-молярном растворе едкого натра при 25°, а затем положенный в панкреатиновый раствор при 40°, был также удовлетворительно обезволен.

Далее были проведены опыты по изучению действия панкреатина на шкуру, предварительно обработанные аммиаком. Условия опытов были совершенно аналогичны опытам с едким натром, с тем лишь изменением, что 0,05-молярный раствор едкого натра был заменен 0,05-молярным раствором аммиака. После предварительной обработки аммиаком волос оказался до известной степени ослабленным, причем при 40° действие аммиака проявилось сильнее, чем при 25°. Затем шкуры были положены на 24 часа в растворы, из которых в одном был панкреатин, а в другом его не было. В обоих этих растворах полного

обезволащивания не было достигнуто. При температуре в 40° в растворе, содержащем энзимы, ослабление волоса достигло примерно 75%, а в растворе, не содержащем энзимов, — 50%. При 25° в обоих растворах обезволащивание достигло 25%. Из этого следует, что предварительная обработка шкуры аммиаком, который сам по себе является обезволащивающим средством, не способствует усилению обезволащивающего действия панкреатина в той мере, как это наблюдалось при предварительной обработке шкуры средствами, вызывающими нажор.

Было высказано предположение, что недостаточно обезволащивающее действие раствора панкреатина при 25° с покрытием его слоем толуола объясняется или недостаточным количеством энзимов или слишком коротким сроком пребывания шкуры в растворе. Мерилл и Флеминг, работая в лабораториях автора настоящего труда, проверили этот факт, применяя более активный препарат энзимов.

Препарат, которым пользовались Вильсон и Галлен, соответствовал образцу № 1 (табл. 29, гл. X). По своему действию на казеин он оценивался по методу Фульда-Гросса в 3,0 единицы и на кератозу — 2,4.

Препарат же, который взяли для своих опытов Мерилл и Флеминг, показал активность на казеин в 17,0 единиц Фульда-Гросса и на кератозу — 14,0, т. е. он был приблизительно в 5,8 раза сильнее препарата, использованного Вильсоном и Галленом.

Кусок опойка, вырезанный из воротка после отмотки, разрезали на восемь полосок, которые были перенумерованы. Полоски № 5, 6, 7 и 8 держали в воде в рефрижираторе при температуре 7° . Полоски № 1, 2, 3 и 4 вымачивались в течение 24 час. в растворе 0,05N NaOH и затем в течение 5 час. в растворе 0,01N NaHCO_3 . Был приготовлен фосфатный буферный раствор, состоявший из NaH_2CO_4 (2,8 г на литр) с добавлением такого количества NaOH, чтобы значение pH составило 7,5. Этим основным раствором пользовались для двух серий опытов, по четыре в каждой, с концентрациями панкреатина соответственно: 0, 0,1, 1,0 и 10,0 г/л. В каждый из этих покрытых слоем толуола растворов погружали по одной полоске шкуры, а сосуды помещались в ванну при постоянной температуре 25° . Каждая полоска ежедневно осматривалась и отмечалось время, необходимое для удовлетворительного обезволащивания. Эти опыты дали следующие результаты. При предварительной обработке растворами NaOH и NaHCO_3 полное ослабление волоса достигалось при концентрации энзимов 10 г/л в течение одного дня; при 1 г концентрации — в 3 дня, а при 0,1 г — в 6 дней. В растворе, не содержащем энзимов, на 12 день не было достигнуто полного ослабления волоса. В растворах же, содержащих полоски шкуры, не подвергнутой предварительной обработке, полное ослабление волоса достигалось в 5 дней при концентрации энзимов 10 г/л. В более же слабых концентрациях энзимов и в растворе, не содержащем ее, процесс ослабления волоса не был закончен даже через 12 дней.

Эти опыты показывают, что даже под толуолом и без специально предварительной обработки энзимы панкреатической железы при 25° , взятые в достаточно сильной концентрации, выполняют функции обезволащивающих агентов. Предварительная обработка шкур в растворах NaOH и NaHCO_3 сокращает время, необходимое для полного ослабления волоса и дает возможность понизить концентрацию раствора энзимов. Деятельность бактерий способствует активности энзимов.

Одновременное обезволашивание и удаление эластина при помощи энзимов

Вильсом и Галлен⁸⁶ распространили свои исследования по изучению влияния энзимов и на волокна эластина шкуры. Полоски шкуры, взятые из опытов с энзимом, парафинировались, затем из них приготовлялись срезы, последние окрашивались и монтировались в микроскопические препараты.

На опытах, проведенных при температуре в 25°, было доказано, что обезволашивающее действие является результатом деятельности не энзимов, а бактерий, поскольку это действие прекращалось после прибавления толуола. Фот. 83 представляет срез шкуры, которая была легко обезволожена при 25°. Эпидермис распался, и волос ослаблен, но волокна эластина остаются нерастворенными и видны на верхней половине снимка в виде темно окрашенных нитей, проходящих почти горизонтально. На фот. 84 показан срез шкуры, обезволоженной энзимами под толуолом при 40°. Здесь не только разрушен эпидермис и ослаблен волос, но и волокна эластина совершенно растворены. Повидимому, там, где активным агентом в процессе обезволашивания служат энзимы, одновременно удаляются также волокна эластина; там же, где обезволашивание происходит, главным образом, в результате активности бактерий, волокна эластина остаются нетронутыми. Эта работа не повторялась при более высоких концентрациях или с более активными препаратами энзимов.

В тех опытах по обезволашиванию, когда шкура предварительно не была набучена в кислотных или щелочных растворах, микроскопическое исследование показало, что через 24 часа весь эластин со стороны бахтармы шкуры был растворен, но эластиновые волокна, находящиеся непосредственно под эпидермисом, оставались нетронутыми. Твердый роговой слой эпидермиса, повидимому, действовал как перепонка, не проницаемая для энзимы. При обычных методах обезволашивания, как например при обработке известью, обезволашивающий агент действует на клетки мальпигиевого слоя, которые лежат между роговым слоем и дермой. Непроницаемость рогового слоя для энзимов объясняет, почему панкреатин не действует на мальпигиевый слой и не ослабляет волоса. В кислотном или щелочном растворе роговой слой сильно набучивается и тем самым делается более проницаемым. Он сам, будучи в состоянии нажора, также подвергается действию энзимов. Это иллюстрируется тем фактом, что в изученных под микроскопом срезах рогового слоя нельзя было обнаружить энзимов.

Сгонка волоса со шкур, предварительно обработанных растворами панкреатина, производится на машинах, затем они подчищаются на колодах и промываются. После этого они вполне готовы для дубления. Шкуры, обработанные известью, также проходят процессы сгонки волоса, подчистки и мойки, но прежде чем попасть в дубильные соки они должны подвергнуться еще обезволашиванию и смягчению. Некоторые кожевники непосредственно после обезволаживания приступают к дублению в старых растительных соках, не подвергая их ни одной из вышеупомянутых операций. Но в этом случае дубильные соки служат лишь обезволаживающим средством.

Повидимому, все препараты, которые обладают способностью выз-

вать гидролиз молодых клеток эпидермиса, не повреждая остальных частей шкуры, могут считаться удовлетворительным обезволашивающим средством. Способ применения извести в качестве обезволашивающего средства получил широкое распространение потому, что он безопасен и не портит шкуры. Ограниченная растворимость извести дает возможность поддерживать неизменную концентрацию гидроксильных ионов (приблизительно 0,022 моля на литр), сохраняя избыток извести в растворе. Эта концентрация достаточно высока, чтобы в полной мере задерживать гниение, и в то же время она не слишком высока, чтобы повредить самой шкуре, поскольку мы имеем двухосновную щелочь. Возможно однако, что известь не будет так распространена, когда будут усовершенствованы какие-либо новые методы обезволаживания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atkin W. R., Notes on the chemistry of lime liquors used in the tannery. «Ind. Eng. Chem.», 14, 412, 1922.
2. Atkin W. R. and Thompson F. C., The rôle of oxidation in leather manufacture. Leather Trades Year Book, 56, 1926.
3. Atkin W. R., Watson J. C. and Knowles P. E., Notes on the reaction between lime and red arsenic. «J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.», 8, 471, 1924.
4. Bergmann M. and Stather F., Alteration of keratin by alkali. Collegium, n. 659, 109, 1925.
5. Bergmann M. and Stather P., Studies on the chemistry of liming. Ibid., n. 674, 249, 1926.
6. Collett R. L., The bacteria in lime liquors. «J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.», 7, 418, 1923.
7. Collett R. L., The action of lime on enzymes. Ibid., 10, 100, 1926.
8. Hampshire P., Causes on run pelts in the sweating process. Ibid., 5, 20, 1921.
9. Hollander C. S., Unhairing hides and skins by enzyme action. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 15, 477, 1920.
10. Kadish V. H., U. S. patent 1, 269, 189, 1918.
11. Kadish V. H. and Kadish H. L., U. S. patent 1, 298, 960, 1919.
12. Kaye M. and Marriot R. H., The behavior of sharpened limes in unhairing. «J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.», 9, 591, 1925.
13. Mc Laughlin G. D., Hightberger J. H. and Moore E. K., On the chemistry of liming. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 22, 345, 1927.
14. Mc Laughlin G. D. and O'Flaherty F., On the microtannology of unhairing. Ibid., 22, 323, 1927.
15. Mc Laughlin G. D., Rockwell G. E. and Blank I. H., On the bacteriology of liming. Ibid., 22, 329, 1927.
16. Mc Laughlin G. D. and Theis E. R., Some principles of depilation. Ibid., 20, 246, 1925.
17. Marriot R. H., Acid unhairing. «J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.», 5, 2, 1921.
18. Merrill H. B., The hydrolysis of skin and hair. «Ind. Eng. Chem.», 16, 1144, 1924.
19. Merrill H. B., Effect of sulfides on the alkaline hydrolysis of skin and hair. Ibid., 17, 36, 1925.
20. Merrill H. B., The unhairing action of stannous salts. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 22, 230, 1927.
21. Merrill H. B., Action of ammonia on calfskin. «Ind. Eng. Chem.», 19, 386, 1927.
22. Merrill H. B. and Fleming J. W., Effect of temperature on the hydrolysis of skin and hair by saturated limewater. «Ind. Eng. Chem.» (advance note).
23. Moeller W., The biological and chemical history of hide and pelt. II. The relation of ammonia to hide and pelt. «Collegium», n. 614, 265, 1921.

24. Nihoul E., Unhairing with sulfurous acid. Bourse aux Cuirs de Liège, 8, 1908.
25. R 5 h m O., A new system of liming. Collegium, n. 519, 374, 1913; «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 8, 408, 1913.
26. Schlichte A. A., A study of the charges in skins during their conversion into leather. Ibid., 10, 526, 585, 1915.
27. Seymour-Jones, Alfred., Physiology of the skin. «J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.», 2, 203, 1918.
28. Stather F., Chemistry of liming. «Gerbers», 53, 9, 1927.
29. Stiasny E., The nature of the liming process. «Gerbers» 1906; English translation, «J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.», 3, 129, 1919.
30. Stiasny E. and Württenberger R., Composition and activity of unhairing liquors made from lime and red arsenic. «Collegium», n. 634, 43, 1923.
31. Thua u U. J., Unhairing with sulfurous acid. Ibid., n., 326, 362, 1908.
32. Wilson J. A., Theories of leather chemistry. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 12, 108, 1917.
33. Wilson J. A. and Daub G., The mechanism of unhairing. presented before the Leather Division at the 64 th meeting of the American Chemical Society, Pittsburgh. Sept. 8, 1922. Publication of photomicrographs reserved for this book.
34. Wilson J. A. and Daub G., Effect of long contact of calf skin with saturated limewater. «Ind. Eng. Chem.», 16, 602, 1924.
35. Wilson J. A. and Gallun A. F., Jr. Pancreatin as an unhairing agent. Ibid., 15, 267, 1923.
36. Wilson J. and Gallun A. F., Jr. Direct determination of the plumping power of tan liquors. Ibid., 15, 376, 1923.
37. Wood J. T., The puering, bating and drenching of skins. 1912. E. & F. N. Spon, London.
38. Wood J. T. and Law D. J., Light leather liming control. «Collegium», n., 504, 121, 1912.
39. Wood J. T., Sand H. J. S. and Law D. J., The quantitative determination of the falling of skin in the puering, or bating process. «J. Soc. Chem. Ind.» 31, 210, 1912; 32, 398, 1913.

Х

МЯГЧЕНИЕ

Мягчение принадлежит к числу самых интересных операций кожевенного производства. В течение многих столетий оно было одним из наименее изученных процессов и сравнительно до недавнего времени, пожалуй, самым неприятным. Процесс этот сохранялся в такой тайне, что не представляется возможным проследить его происхождение.

В прошлом мягчение производилось путем обработки шкур, прошедших золку и операцию сгонки волоса, в теплом растворе собачьего или куриного помета. Мягчение доводили до такой стадии, когда опал весь нажор и шкура становилась настолько мягкой, что при надавливании на голые оставался отпечаток пальцев, и настолько пористой, что воздух под давлением мог проходить через нее. Процесс этот назывался *мягчением* (*bating*), если применялся куриный или голубиный помет. Когда же мягчение достигалось применением собачьего помета, процесс носил специальное название *puering*. В настоящее время термин «мягчение» применяется к этому процессу независимо от вещества, которое при этом употребляется. Разница в терминологии естественно исчезла с появлением искусственных мягчителей.

Обычный способ мягчения легких шкур состоит в том, что их кладут в гашпель, наполненный раствором собачьего кала в количестве 100 г/л воды. Температура в гашпеле поддерживается при помощи пара на уровне 40°. В гашпеле шкуры постепенно утрачивают нажор, приобретенный в зольниках, и становятся мягкими. Окончание процесса определяется известной степенью опадания, для определения которого требуется большая опытность.

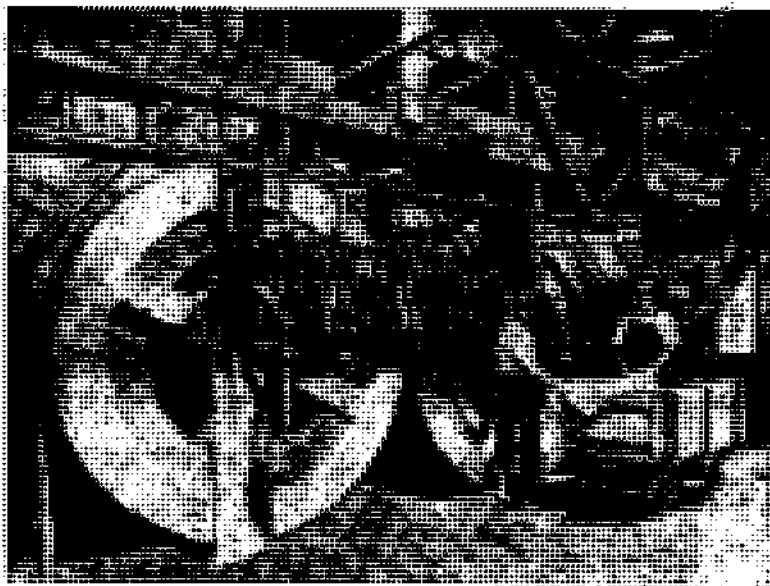
Куриным и голубиным пометами иногда пользуются для мягчения легких шкур, но чаще эти пометы применяют для тяжелых шкур, потому что они быстрее проникают в ткани, чем собачий помет, повидимому, благодаря тому, что в них содержатся производные мочевины.

Можно не производить мягчения, а обрабатывать шкуры, прошедшие процессы золки и сгонки волоса, в кислых растворах для достижения обеззоливания и после этого подвергать их дублению, но выделанная таким способом кожа не будет иметь лица, которым обладает товар, прошедший процесс мягчения. В результате процесса мягчения отделанная кожа получает более гладкую и чистую лицевую поверхность, что повышает рыночную цену готовой кожи. Поэтому для лучших сортов кожи мягчение представляется необходимым.

Было сделано много попыток установить, каким образом в результате процесса мягчения изменяются свойства голья. Виднейший пионер в этой области Д. Т. Вуд, исследования которого, практически усовершенствованные О. Рэмом и другими исследователями, привели почти

к полной замене пометов энзимами поджелудочной железы. В своей книге Вуд говорит: «Когда я, в качестве ученика, изучал кожевенное производство, каждый недостаток выделанной кожи приписывался мягчению. Трудные и отвратительные условия работы в мягчительном отделении побудили меня изучать процесс мягчения. Я твердо решил узнать причины, лежащие в основе процесса. Мягчение посредством собачьего помета представляет собою не только грязную, противную операцию, но оно безусловно вредно для здоровья. Этот процесс приносит кожевнику забот и хлопот больше, чем все остальные процессы кожевенного производства, вместе взятые».

Вуд нашел, что минеральное вещество помета состоит, главным образом, из сульфатов, хлоридов, карбонатов и фосфатов натрия, калия,



Фот. 85. Барабаны для промывки шкур после золки.

аммония и кальция, а также небольшого количества кремнезема. Наиболее важными органическими составными частями, повидимому, являются бактерии, энзимы, клетчатка и жиры. Он также обнаружил пептические и триптические энзимы, ренин, амилалитический энзим и липазу. Поскольку мягчительная жидкость обычно дает слегка щелочную реакцию, то трипсин в процессе мягчения является активным элементом. Позднее было доказано, что этот энзим частично способен произвести при мягчении то же действие, что и помет. Вуд выделил из собачьего помета вид *Bacillus coli*, которая, как было доказано, дает энзим, способный оказывать на шкуру такое же действие, как и трипсин.

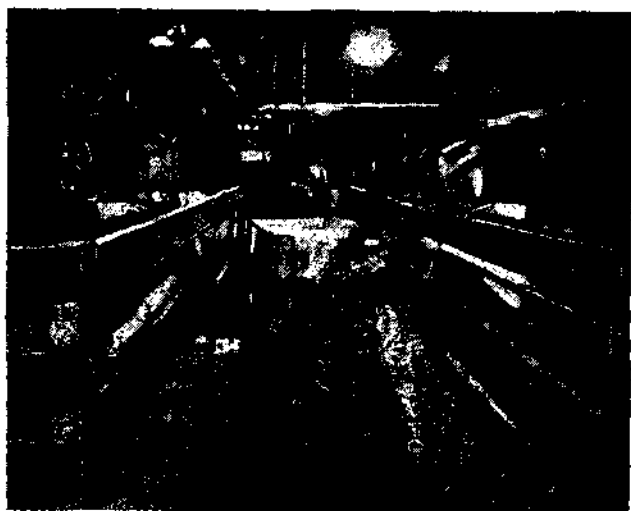
Современные мягчители, получившие очень широкое распространение, состоят из смеси панкреатических энзимов и хлористого аммония или другой нейтральной соли, предназначенной для поддержания величины рН в мягчительном растворе на уровне между 7,5 и 8,5. Обыч-

ный процесс мягчения для опойка состоит в том, что шкуры после подчистки промываются в течение часа проточной водой в открытом



Фот. 86. Машины для обезвоживания.

барабане (фот. 85). Затем шкуры загружают в чан с мешалкой, где находится мягчительный раствор. Концентрация энзимов и буферных



Фот. 87. Просмотр шкур в мягчительных чанах.

солей, температура раствора и время, потребное для растворения, представляют собой взаимосвязанные величины, зависящие от условий,

при которых производились отмока и золка, а также от рода шкуры. В общем, чем выше температура (но не выше 40°) и дольше время растворения, тем меньше требуется энзимов; наоборот, если взят энзим определенной концентрации, то чем выше температура, тем меньше потребуется времени для процесса мягчения. (Отношение этих изменяющихся величин будет рассмотрено детально в дальнейшем изложении.) После того как шкуры пробыли в растворе в течение необходимого времени, их извлекают из чана и дубят.

В прежнее время окончание процесса мягчения определяли наощупь, по степени вялости голя. Автор настоящего труда считает, что вялость не является надежным показателем окончания процесса. Однако, пользуясь этим показателем, можно предохранить шкуру от повреждения бактериями, так как действие последних начинает проявляться лишь при таком значении рН, когда голя становится вялым.



Фот. 88. Сортировка шкур после мягчения.

Лучшим в сущности показателем того, насколько хорошо завершился процесс мягчения, служит внешний вид шкуры и готовой кожи. На кожевенном заводе, где организован полный химический контроль соков, нетрудно установить такие условия ведения процесса мягчения, при которых получается кожа с хорошим лицом. На некоторых заводах, вырабатывающих легкие кожи, принято сортировать голяе после мягчения, устанавливая для отдельных партий различные виды дубления.

Механизм мягчения

Много исследований было проведено для определения характера реакций, которые происходят во время процесса мягчения и от которых зависит дальнейший ход производственного процесса, а также и внешний вид готовой кожи. В течение многих лет в лабораториях автора настоящего труда производились опыты мягчения опойка. Результаты

Этих опытов изложены в настоящей главе. Мы будем рассматривать главнейшие явления, которые бывают при мягчении в следующем порядке: 1) опадание, 2) концентрация водородного иона, 3) обеззоливание, 4) действие бактерий, 5) удаление волокон эластина, 6) гидролиз кератозы и 7) гидролиз коллагена.

Опадание

Все различные виды мягчительных веществ должны обладать одним общим свойством — способностью понижать степень набухания белковых частей шкуры после золки. Это действие известно в производстве под названием *опадание* (*falling*). Действительно, было бы положительно невозможно пользоваться в качестве мягчителя каким-нибудь искусственным препаратом, который не имел бы этого свойства, потому что по степени вялости голяя судят об окончании процесса мягчения.

В гл. V приводились примеры набухания белковых студней, из которых ясно, что степень опадания шкуры зависит от концентрации водородного иона, а также от концентрации нейтральных солей.

Вильсон и Галлен²⁰ измеряли степень нажора опойка как функцию величины рН помощью метода, описанного в гл. IX. Из крупона опойка после сгонки волоса вырезывались куски приблизительно в 2 см² каждый, с таким расчетом, чтобы обеспечить возможную однородность структуры. Эти куски обеззоливались промывкой в 12% растворе поваренной соли с небольшим содержанием соляной кислоты, после чего они нейтрализовались холодным насыщенным раствором двууглекислой соды. Затем они промывались и подвергались мягчению в течение 24 час. при 40° в растворе, содержащем 0,1 г панкреатина, патентованного в Соединенных штатах Америки, 2,8 г фосфорно-натриевой соли и едкого натра в количестве, достаточном для получения концентрации водородных ионов на уровне 7,7. Микроскопический анализ показал, что при помощи этой операции были удалены все волокна эластина. После того куски шкуры в течение 24 час. промывались холодной проточной водой при величине рН = 8. Затем их держали в дистиллированной воде в холодильнике при температуре 7° вплоть до опыта. Такое состояние шкур принимали за стандартное, причем было установлено, что это состояние можно по желанию легко воспроизвести.

Было заготовлено 24 больших резервуара с пробными растворами. Каждый из них содержал определенную концентрацию 0,1-молярной фосфорной кислоты и такое количество едкого натра, что образовывалась необходимая концентрация водородных ионов в пределах от 4 до 11, причем величина рН определялась водородным электродом.

При каждом опыте кусок шкуры в стандартном состоянии помещался в толщешер системы Рэндэлл и Стикни, описанный в гл. IX, и измерялась толщина образчика. Показания прибора в каждом случае фиксировались через 5 мин. после того, как стержень соприкасался с куском шкуры. Это считалось первоначальным показанием толщешера. Затем образчик вынимался из прибора и взбалтывался с водой, для того чтобы вернуть ему его первоначальную форму, и погружался в 200 см³ стандартного буферного раствора с определенным значением рН.

Сосуд с раствором ставился в термостатический рефрижератор с температурой 7° для того, чтобы свести к минимуму всякую возможность загнивания. Каждые 24 часа раствор заменялся свежим, и через 4 дня, когда величина рН в растворах не обнаруживала дальнейших изменений, равновесие считалось установившимся. После этого куски кожи вынимались из раствора, и толщина их снова измерялась. Результаты приводятся в табл. 22.

Отношение второго показания толщимера к первоначальному измерению является показателем степени нажора. Отношение это, взятое как функция рН, графически нанесено на рис. 61.

Таблица 22

Голье опойка в буферных растворах с различной величиной рН

Показания толщимера в мм (среднее по двум отсчетам в каждом измерении)			Величина рН в растворе при 20°	
первоначальное а	конечное б	отношение 1 а : б	первоначальное	конечное
1,421	2,729	1,92	3,96	3,97
1,205	1,885	1,56	4,14	4,17
1,269	1,431	1,13	4,47	4,49
1,439	1,296	0,90	4,78	4,79
1,489	1,305	0,88	5,08	5,07
1,299	1,161	0,89	5,29	5,27
1,347	1,239	0,92	5,57	5,57
1,388	1,306	0,94	5,78	5,72
1,212	1,263	1,04	6,04	6,08
1,225	1,270	1,04	6,29	6,29
1,391	1,478	1,06	6,48	6,42
1,248	1,343	1,08	6,69	6,68
1,435	1,514	1,06	6,96	6,88
1,292	1,362	1,05	7,08	7,00
1,379	1,415	1,03	7,41	7,41
1,413	1,385	0,98	7,68	7,62
1,393	1,407	1,01	7,97	7,89
1,515	1,520	1,00	8,42	8,44
1,428	1,427	1,00	8,56	8,50
1,253	1,343	1,07	9,03	9,13
1,258	1,377	1,09	9,59	9,64
1,219	1,388	1,14	10,00	9,98
1,240	1,621	1,31	10,47	10,51
1,289	2,206	1,71	11,06	11,08

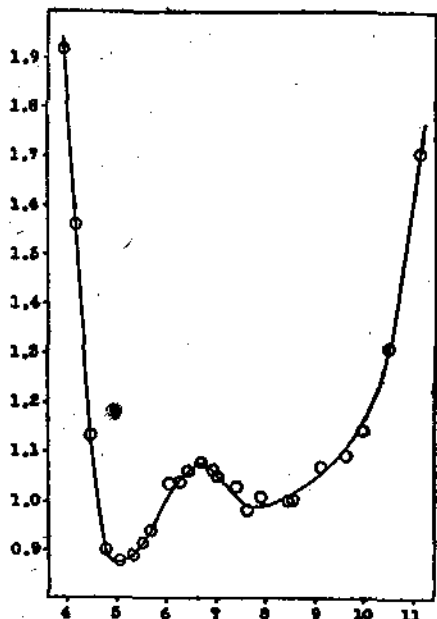
Значение этих двух точек минимального нажора освещалось в гл. V. Сравнивая рис. 61 и 12, можно заметить, что нажор опойка изменяется почти таким же образом, как набухание желатины при изменении величины рН. Повидимому, коллаген претерпевает изменение формы; возможно также, что происходит внутреннее перераспределение, когда он переходит из кислого раствора в щелочной, и две точки минимумов представляют изoeлектрические точки двух форм.

¹ Это отношение является показателем степени нажора - кожи.

Степень нажора в любой точке между значениями рН, равными 4,5 и 9,0, относительно так мала, что шкуру можно считать окончательно мягчею, если судить об этом исключительно по степени опадания нажора.

Вуд, который, вероятно, первый применил водородный электрод для анализа жидкостей в кожевенной промышленности, пришел к заключению, что величина рН свежей шакли для мягчения шкур колеблется приблизительно от 4,5 до 5,4. После того как через растворы прошла партия шкур, концентрация водородного иона повышалась до уровня, лежащего между 6,4 и 8,4. В зольнике, рН которого равен приблизительно 12,5, шкура сильно разбухает и напоминает резину.

Степень нажора шкуры (первоначальное-окончательное положение толщины).



Значение рН буферного раствора.

Рис. 61. Две нижние точки нажора шкуры опойка.

Но после того как шкура приведена в состояние равновесия при помощи раствора, имеющего рН между 4,5 и 9,0, она становится опавшей и вялой.

Мерилл⁸ изучал влияние времени, температуры и различной степени концентрации энзимов и хлористого аммония на степень опадания опойка в процессе мягчения. Он пользовался вышеописанным методом Вильсона — Галлена, но опадание шкуры выражалось им в виде процентного снижения первоначальной ее толщины по мере прохождения процесса мягчения.

Прежде чем изучать влияние температуры, для уточнения условий опыта пришлось определить влияние концентрации хлористого аммония, энзим и

времени, потребного для достижения равновесия при какой-либо одной температуре. Было установлено, что по мере повышения концентрации хлористого аммония степень опадания также повышалась до тех пор, пока количество наличного хлористого аммония было достаточным для реакции со всей известью. Дальнейшее добавление хлористого аммония оказывало малое влияние на величину рН и вследствие этого ни в какой мере не отражалось на опадании шкуры. Наличие энзимов повышает степень опадания нажора, но это наступает только в том случае, когда количество энзимов значительно превышает принятые в заводской практике нормы. Это опадание, повидимому, объясняется распадом значительной части шкуры.

Влияние температуры на степень опадания шкуры изучалось на ряде опытов при различных уровнях температуры, причем время,

затраченное на процесс мягчения каждой серии опытов, являлось произвольно изменяющейся величиной. Результаты этих опытов представлены в табл. 23. Взятая концентрация раствора хлористого аммония такова, что дальнейшее повышение не оказывает заметного влияния на опадание шкуры. При этих опытах энзимов совершенно не прибавлялось.

Таблица 23

Влияние температуры на степень опадания нажора
(0,864 г хлористого аммония на 1 л)

Время окончания процесса	Понижение первоначальной толщины шкуры (в %) при температуре			
	7°	25°	30°	35°
36 мин.	9,9	22,7	23,0	25,1
1 час.	15,8	22,0	28,7	26,7
2 "	15,5	27,2	28,2	28,7
4 "	20,3	—	—	28,6
17 "	22,2	29,6	29,4	28,7

С повышением температуры ускорялся процесс опадания. Так например при 30 и 35° полное опадание достигалось через 1 — 2 часа; при 25° требовалось несколько более продолжительное время; наконец при 7° опадание не наступало даже в течение 17 час. Разница в степени опадания во времени невелика; она становится заметнее при переходе от умеренной температуры к низкой.

Для определения влияния температуры на степень опадания в состоянии равновесия был произведен ряд опытов при различной температуре в пределах 10 — 40° с интервалами в 5° каждый, причем во всех случаях мягчение продолжалось в течение 18 час. В результате этих опытов (табл. 24) было установлено, что степень опадания несколько повышается с повышением температуры. Изменения температуры не проявляются и не отражаются заметным образом на степень опадания, за исключением случаев резкого изменения температуры.

Таблица 24

Влияние температуры на опадание нажора (в течение 18 час.)
(0,864 г хлористого аммония на 1 л)

Температура (в °C)	10	15	20	25	30	35	40
Уменьшение толщины (в %)	22,9	21,8	23,8	24,9	22,6	25,4	24,4

В общем можно прийти к выводу, что температура оказывает мало влияния на опадание нажора, когда она изменяется всего на несколько градусов. Однако при температуре мягчения в 30° вместо 20° требуется несколько меньше времени для достижения полного опадания нажора.

На рынке в качестве мягчительных материалов обращаются препараты, совершенно не содержащие энзимов, которые служат исключительно для понижения концентрации водородных ионов до состояния минимального нажора. Вся ценность вполне опавшего голяя предста-

вляется особенно наглядной, когда оно поступает в дубление растительными соками. Сквозь разбухшую кожу диффузия танинов происходит очень медленно: опавшее состояние голья дает возможность дубильным веществам диффундировать более быстро, в значительной мере ускоряя полное проникновение танинов в голье. Приготовление таких материалов очень несложно. Для этого необходимо лишь смешать буферный материал с таким расчетом, чтобы значение pH в зольном голье понизилось до предельного уровня, приблизительно до 8. К материалам, используемым для этой цели, принадлежат: борная кислота, хлористый аммоний, слабые органические кислоты, продукты, выделяющие эти кислоты в результате брожения, и кислая фосфорно-натриевая соль. Автор настоящего труда наблюдал, как пять партий голья последовательно пропускались через искусственный мягчительный раствор, содержащий фосфорно-натриевую соль, причем этот раствор совершенно не регулировался, и в течение всей операции максимальное отклонение от нормального уровня $\text{pH} = 8$ было всего 0,5. Когда желают привести зольное голье в состояние опадания, процесс можно провести с успехом при помощи одной фосфорно-натриевой соли, прибавляя по мере надобности соляную кислоту для поддержания значения pH на уровне около 8,0. Для тяжелой кожи или кожи специального назначения такой раствор, быть может, и достаточен, но для легких кож, где требуется более чистое лицо, необходимо применение энзимов панкреатической железы.

Концентрация водородных ионов

Хотя степень нажора кожи служит функцией концентрации водородных ионов, однако действие мягчительной жидкости в понижении значения pH в зольном голье имеет самостоятельное и большое значение в другом отношении. После мягчения все голье почти на 80% состоит из воды или, вернее, мягчительной жидкости. Даже после промывки вода голья будет иметь значение pH, обусловливаемое веществами, которые остаются в соединении с тканями голья. Этот удерживающийся в тканях голья раствор впоследствии оказывает влияние на дубильный сок, в котором будут дубиться кожи. Если значение pH раствора будет сильно изменяться, неизбежны затруднения при дублении растительными соками. Скорость процесса дубления, скорость диффузии дубильных соков в ткани голья и их цвет, а также свойство соков окисляться — все это зависит от величины pH. Константность pH раствора, удерживающегося в тканях голья, имеет большое значение при дублении. Этим объясняется распространенность шакшевания в прежние времена, когда не было никаких других способов для регулирования величины pH. Повидимому, играет роль не столько фактическое значение pH, сколько поддержание его неизменным на определенном уровне. Этого можно достигнуть созданием на кожевенном заводе соответствующих условий.

Обеззоливание

В литературе часто можно встретить мнение, что главная цель мягчения состоит в освобождении голья от извести. Поэтому в качестве

мягчителя предлагалась молочная кислота. Вуд, применяя шакшу, нашел, что до мягчения голье содержало от 3 до 6% связанной извести (считая на сухое вещество голья), а после мягчения содержание извести понизилось до 0,5 — 0,9%, причем это количество, повидимому, находилось в виде нейтральной соли.

Однако автор этого труда неоднократно наблюдал изменения содержания извести в голье; мягчение которого производилось трипсином и хлористым аммонием. Содержание извести, на сухое вещество шкуры и с пересчетом на CaO , выражалось приблизительно в 3% после подчистки на колодах, около 2% после промывки, перед загрузкой в мягчильный гашпиль и около 2% по окончании процесса мягчения.

Во время процесса мягчения известь в виде гидрата окиси или в связанном состоянии с белком перешла в углекислый кальций и в этом виде осталась в голье. В результате последующего пиклевания содержание извести снизилось до 0,6%, главным образом в виде сернокислого кальция. Если мягчильная жидкость переводит известь в состояние углекислых солей, не удаляя ее, то неправильно приписывать мягчильному процессу обеззоливающее действие. Когда известь при мягчении голья не удалена, то она обычно удаляется кислотами при пиклевании, киселевании или в первом дубильном соке.

Действие бактерий

При применении шакши и трипсиновых мягчителей, когда один и тот же раствор применяется последовательно для мягчения нескольких партий голья, на результаты мягчения, вероятно, оказывают влияние бактерии. На фот. 95, взятой из доклада Вуда,³⁶ представлена типичная культура бактерий на желатине, полученная из использованного раствора шакши. В лабораториях автора настоящего труда производились многочисленные подсчеты количества бактерий в мягчильных жидкостях. Очень интересные данные были получены при анализах жидкостей, через которую последовательно были пропущены восемь партий голья опойка. Подсчет дал следующее количество бактерий в миллионах на 1 см^3 после соответствующих партий сырья: 93, 370, 590, 920, 1 330, 1 100, 770 и 630. Достигнув максимума в 1 330 000 000 в 1 см^3 , численность бактерий снижалась. Повидимому, бактерии убивались собственными экскрементами.

Беккер¹ выделил 54 разновидности бактерий из собачьего помета и изучал действие многих из них на голье. Он нашел одну бактерию, названную им *Bacillus erodians*, которая оказалась способной производить опадание нажора зольного голья, так же как и шакша. Вуд в Англии, Попп (Popp) и Беккер в Германии, независимо друг от друга, изготовили искусственный бактериальный мягчитель; впоследствии они объединились для этой работы и произвели улучшенный искусственный мягчитель, известный под названием *эродина*. Он состоит из питательного вещества, к которому перед употреблением добавляется чистая культура *Bacillus erodians*. Это вещество применялось в заводском масштабе и при выработке некоторых сортов кожи было признано удовлетворительной заменой собачьего помета.

Поскольку *Bacillus erodians* не выделяет триптических энзимов, Вуд предложил добавлять к ней бактерию, получаемую с волосяных луко-

виц в процессе швицевания. Эта бактерия обладает способностью выделять фермент, мягко действующий при расщеплении белков. Значительному распространению эроина препятствует то обстоятельство, что растворы его легко подвергаются заражению посторонними бактериями. При пользовании эроидом Вуд заметил, что значение рН в свежих растворах обычно равно 6,6, а затем во время процесса мягчения оно повышается до 7,3.

Крюсс (Cruss) и Вильсон² выделили десять разновидностей бактерий из голубинового помета и нашли, что опадание нажора зольного голья может быть достигнуто чистыми культурами, разведенными на снятом молоке. Если операция мягчения затягивалась дольше нормального срока, то происходил гидролиз белков шкуры. Однако Крюсс и Вильсон открыли способ свести до минимума этот риск порчи, добавляя в раствор 0,5% глюкозы, которая, разлагаясь на кислоты, прекращает действие бактерий и способствует удалению извести из голья.

Удаление эластиновых волокон

Вуд³⁰ выделил энзимы из собачьего помета, осаждая их алкоголем, и показал, что энзимы в смеси с аммониевыми солями могут служить мягчительным препаратом. Поскольку мягчительный раствор давал щелочную реакцию, представлялось несомненным, что триптический энзим должен быть главным активным агентом при мягчении. Вуд и Лоу³¹ позднее показали, что в собачьем помете заключаются по меньшей мере пять следующих разных энзимов:

- 1) пептический энзим, напоминающий желудочный пепсин;
- 2) триптический энзим, напоминающий трипсин панкреатической железы;
- 3) реннин (коагулирующий энзим);
- 4) амилалитический энзим;
- 5) липаза.

Когда голье богато жировыми клетками, то следует предполагать, что важная функция гидролиза и эмульсификации жиров выполняется липазой.

Рэм¹⁴ в 1908 г. взял патент на применение в качестве мягчителя энзимов из вытяжки поджелудочной железы в смеси с солями аммония. Эта смесь, известная в настоящее время под названием о р о п о н а, получила широкое распространение и в значительной мере вытеснила употреблявшуюся ранее шакшу.

Вопросу о том, какую именно роль играет панкреатин в мягчительном процессе, было уделено за последнее время много внимания. В первую очередь стали изучать действие трипсина на волокна эластина. В качестве измерителя содержания эластина в голье Розенталь¹⁸ брал процентное содержание азотистых веществ, которое могло быть переведено триптическими энзимами в жидкое состояние. При помощи этого метода он нашел, что мягчение оропоном понижало содержание эластина в опойке с 10,36 до 0,31%, считая на сухое вещество. Позднейшие микроскопические исследования, произведенные автором настоящего труда, показали, что метод Розенталя для определения содержания эластины в голье приводит к ложным результатам. Повидимому, зна-

чительная часть вещества, которое он принимал за эластин, в действительности получалась из других белковых составных частей голья или от продуктов их гидролиза.

Исследовав использованный для мягчения лицевых спилков бараньей кожи раствор шапки, Вуд нашел, что азотистые вещества растворились в разном лишь 1% общего содержания белка в голье. Подсчеты, сделанные в результате наблюдения под микроскопом, дают приблизительно ту же цифру содержания эластина в коже.

Сеймур Джонс¹⁸ также предполагал, что важнейшая задача процесса мягчения состоит в удалении эластиновых волокон из голья. Сеймур Джонс совместно с Вудом провел очень интересный опыт по мягчению овчины. Тонкий лицевой слой кожи был отщипан от остальной части кожи, которую мы в дальнейшем изложении будем называть бахтармой, и обе части были разрезаны на половинки вдоль хребта. Одна пара этих спилков была подвергнута мягчению панкреолом (панкреатический препарат, родственник оропону), а другая пара обеззола уксусной кислотой и не подвергалась мягчению. Все четыре куса дубились затем сумахом. Между мягченой и нематреной половинками бахтармы было сравнительно мало разницы, но лицевые половинки сильно отличались одна от другой. Лицевой спил, подвергшийся мягчению, получился мягким и ровным с чистыми открытыми порами, тогда как спил, не подвергавшийся мягчению, имел заклеившиеся поры и грубую сведенную поверхность. Сеймур Джонс пришел к заключению, что для получения удовлетворительного лица необходимо перед дублением растворить эластин, находящийся в лицевой пленке, но что для слоя кожи, лежащего под лицевой пленкой, мягчение бывает не только ненужным, но часто даже нежелательным.

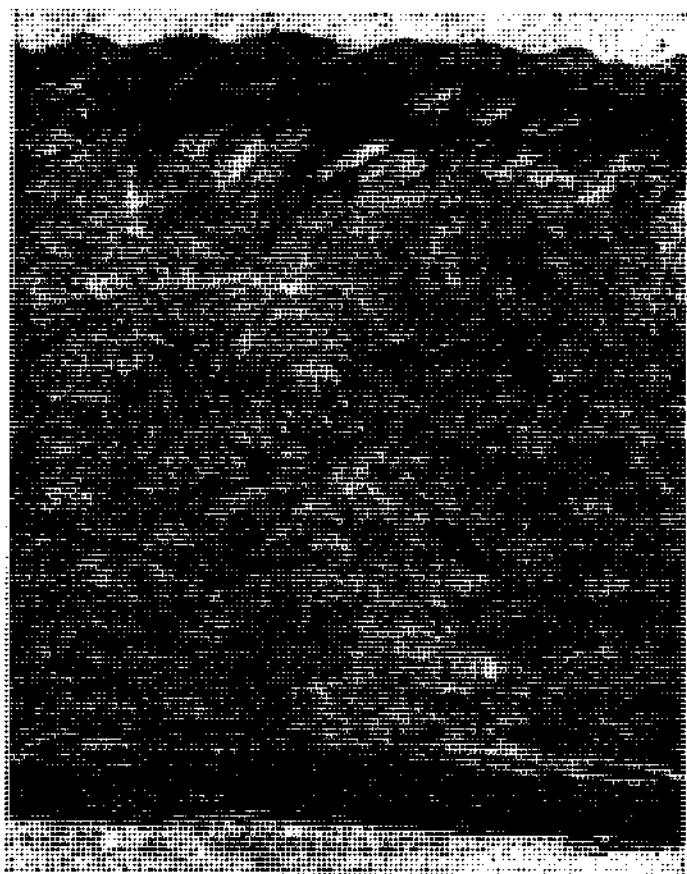
Вильсон и Добб²⁷ изучали под микроскопом влияние трипсина на эластин опойка. Для своих опытов они пользовались энзимом, известным под названием U.S.P. панкреатин. Образчик для опыта был взят из кожи опойка, которая подверглась золке, сгонке волоса, подчистке и промывке, но не прошла еще процесса мягчения. Образчик был помещен на 24 часа в раствор, содержащий 0,1 г энзима, 0,02 моля фосфорной кислоты на 1 л и едкого натра в количестве, достаточном для приведения величины pH к уровню 7,5.

Фот. 89 показывает срез опойка до мягчения и фот. 90 — после мягчения. Волокна эластина принимают более темную окраску, чем коллаген, и поэтому на фот. 89 представляются в виде очень темной массы нитей, образующих плотную полосу непосредственно под лицевым слоем. Недостаточно сильное увеличение не дает возможности различить на фотографии отдельные волокна эластина. Второй слой этих волокон виден на нижней границе бахтармы. Основная ткань кожи не содержит волокон эластина кроме тех, которые окружают кровеносные сосуды, нервы и мускулы. На фот. 90 видно, что эластин в результате мягчения полностью удален.

Кралль (Krahl)⁵ претендует на то, что он первый открыл при помощи микроскопа растворение эластина в процессе мягчения. Его опыты, проведенные в Женевском университете в период 1914—1916 гг., доказали, что эластин может быть полностью удален из голья путем растворения в собачьей шапке при 40°. Микрофотографии Кралля

показывают, что действие собачьего помета на волокна эластина совершенно аналогично с действием панкреатина, которое наблюдали Вильсон и Добб. К сожалению, этот важный доклад Кралля прошел незамеченным, так как был издан на правах рукописи.

Вильсон и Добб, исследовав шкуры под микроскопом, не могли обнаружить растворения какого-либо иного вещества кроме эластина и



Фот. 89. Вертикальный срез опойка перед мягчением (после золки и сгонки волоса).

Место: крупон. Толщина среза 40 μ . Окраска: реворцин-фуксин Вейгерта и пикро-красная. Окуляр: 5X. Объектив: 32 мм. Фильтры Ратена: зеленый В, оранжевый Е. Увеличение: 35 диаметров.

потому, естественно, пришли к выводу, что энзим в процессе мягчения действует главным образом на волокна эластина. Эти волокна, находясь преимущественно в термостатическом слое, вероятно, должны оказывать влияние на лицо готовой кожи. Однако позднейшими работами Вильсона и Мерилла³⁰ было доказано, что энзим действует, и притом более эффективно, и на другую составную часть зольного голья, которая была не видима под микроскопом в срезах, изучав-

шихся Вильсоном и Доббом, потому что она находится в растворенном состоянии.

Это вещество, называемое кератозой, составляет продукт разложения кератина, и удаление ее в процессе мягчения из некоторых видов шкур представляется гораздо более нужным, чем удаление эла-



Фот. 90. Вертикальный срез опойка после мягчения (перед дублением).

Место: крупок. Толщина среза: 40 μ . Окраска: резорцин-фуксин Вейгерта и микро-красная. Окуляр: 5X. Объектив: 32 мм. Фильтры Ратена: зеленый В, оранжевый Е. Увеличение: 35 диаметров.

стина. Однако и удаление эластина придает товару мягкость и эластичность лица, требующиеся для некоторых видов кожи. Гидролиз кератозы под влиянием трипсина проходит настолько быстро по сравнению с растворением эластина, что удаление кератозы из голья в процессе мягчения производится раньше, чем проявляется действие мягчителя на эластин.

Для изучения растворения эластина трипсинами Вильсон и Добб изготовили срезы опойка, не мягченого и обработанного трипсином,

окрасив их по способу, описанному в т. II настоящего труда. Сравнивая под микроскопом попарно такие срезы, они получали приблизительный процент эластина, удаленного обработкой.



Фот. 91. Вертикальный срез термостатического слоя яловки перед мягчением (после золки и сгонки волоса).

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Окраска: Бисмарк — коричневая Дюба. Окуляр: 5X. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: синий С. Увеличение: 140 диаметров.

Для каждой серии опытов Вильсон и Добб разрезали кусок зольного обезвоженного голяя опойка на полоски размером примерно

50 × 12,5 мм. Так как для удаления эластина из голья различной толщины требуется различное время, то отбор всех образчиков произво-



Фот. 92. Вертикальный срез термостатического слоя опойка перед
мягчением (после золки и сгонки волоса).

Место: крупон. Толщина среза: 20 м. Окраска: Бисмарк — коричневая Дооба.
Окуляр 5X. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: синий С. Увеличение: 140 диа-
метров.

дился особо тщательно. Для каждой серии опытов они вырезались из одной шкурки и одной и той же ее части, чтобы таким образом по-

лучить по возможности однородный материал. Каждый образчик погружался в 500 см³ раствора; таким образом образчик шкурки не



Фот. 93. Вертикальный срез термостатического слоя овчины перед
мягчением (после золки и сгонки волоса).

Место: крупон. Толщина среза: 20 μ . Окраска: Бисмарк—коричневая Дооба.
Окуляр: 5X. Объектив: 16 мм. Фильтр Раттени: синий С. Увеличение: 140 диа-
метров.

изменял заметно концентрации раствора. Растворы содержались в
темнокоричневых склянках, чтобы защитить их от действия света.

Опыты производились в большом термостате системы Фриза в течение указанного промежутка времени при температуре $40^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$,



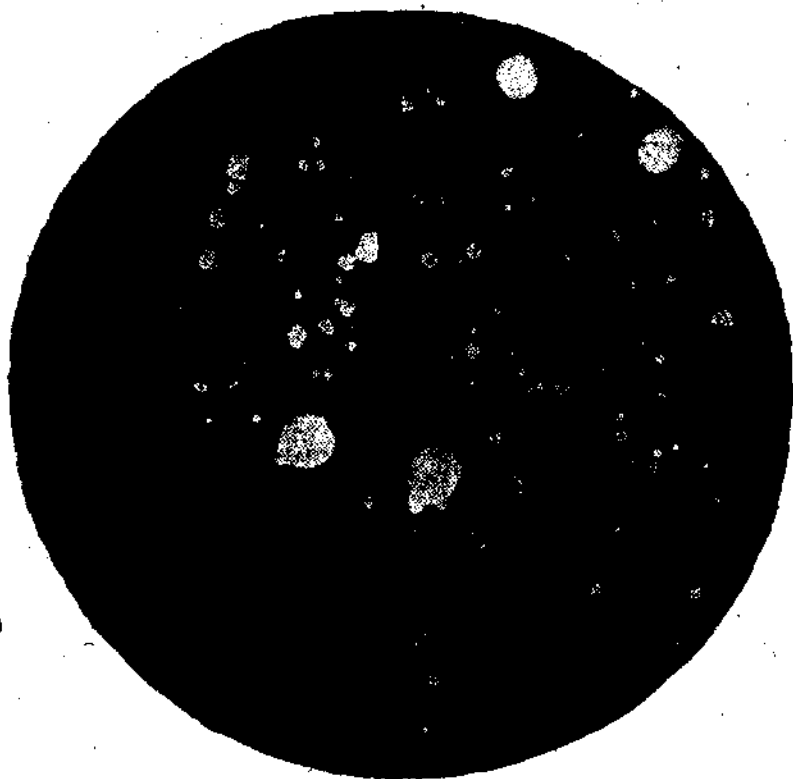
Фот. 94. Вертикальный срез термостатического слоя свиной шкуры перед мягчением (после сгонки волоса и золки).

Место: крупом. Толщина среза: 20 μ . Окраска: Бисмарк—коричневая Дооба.
Окуляр: 6X. Объектив: 16 мм. Фильтр Ратгена: синий С. Увеличение: 140 диаметров.

т. е. в оптимальной температуре для действия большинства энзимов.

Каждый раствор содержал 0,02 моля на литр фосфорной кислоты,

добавленной в качестве буфера к энзиму, и столько едкого кали, сколько его требовалось для достижения желательной концентрации водородных ионов. Величина pH каждого раствора определялась до помещения образчика в раствор и по окончании процесса мягчения. Определение производилось при помощи электродов Гильдебранда и потенциометра Лидса и Норсропа, кроме тех случаев, когда предыдущими опытами было доказано, что достаточно точны результаты,



Фот. 95. Типичный образчик культуры организмов из мягчительной жидкости (собачий помет) на желатине.

полученные серией показателей Кларка и Лэбса. Изменение величины pH в течение процесса мягчения было ничтожно кроме опытов с более сильными кислотными и щелочными растворами. Определение процента удаленного эластина производилось на основании подсчета количества эластина, удаленного из лицевого слоя. В некоторых случаях удавалось удалить весь эластин из лицевого слоя, в то время как из бахтармы удалялась половина эластина. Но так как с бахтармы можно удалить весь эластин механическим путем, удаление его мягчением не представляется особенно существенным.

Как правило, раньше проделывалась серия опытов в очень широком масштабе, за ними следовал второй ряд опытов, которые касались

только случаев активного проявления действия энзимов, и наконец третий ряд опытов носил контрольный характер.

Влияние концентрации водородных ионов

Хорошо известно, что величина pH является важным фактором при определении скорости растворения эластина энзимами. В растворе с 0,1 г панкреатина на литр и мягчении в течение 24 час. полное удаление эластина из голья достигалось только при величине pH в пределах 7,5—8,5. Некоторое количество панкреатина помещалось в мешок из коллодия и диализировалось в темной комнате под проточной водой в течение 16 час.; затем этот диализированный панкреатин применялся в серии параллельных опытов в таких количествах, чтобы получить раствор содержанием, равным 0,1 г оригинального панкреатина на литр. Результаты получались такими же, как и при употреблении недиализированного энзима. Затем был проведен ряд опытов, в которых концентрация панкреатина была повышена до 1,0 г/л. Полное удаление эластина было достигнуто при значениях pH между 5,5 и 8,5. Результаты двух серий опытов, которые показаны на рис. 62, были тщательно проверены, чтобы обеспечить полную точность. Процент удаленного эластина нанесен на графике против величины pH раствора, взятого после окончания процесса мягчения и остуженного до 25°.

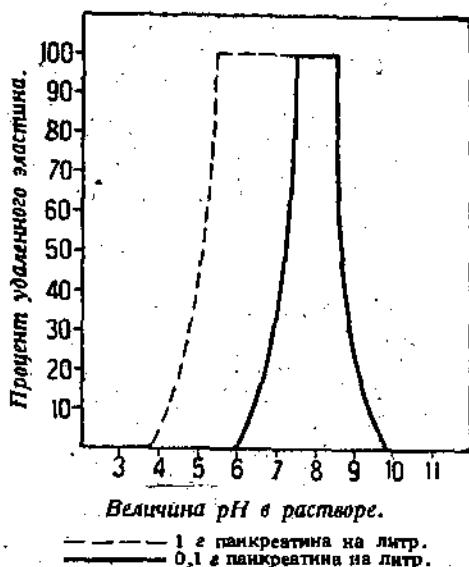


Рис. 62. Удаление волокон эластина из зольного голья опойка как функция концентрации водородных ионов. Время растворения: 24 часа. Температура: 40°.

Интересно проследить взаимоотношения двух кривых. Они почти совпадают при всех значениях pH выше 7,5, но при 6,0 более крепкий раствор все еще в состоянии растворять эластин, в то время как раствор, более слабый, повидимому, уже совершенно утратил эту способность. Если бы при этом было обнаружено, что энзим имеет различные оптимальные значения pH для различных субстратов, подвергавшихся мягчению, то можно было бы допустить, что решающим фактором является влияние концентрации водородных ионов на субстрат. Однако в данном случае мы имеем один и тот же энзим и один и тот же субстрат, и изменение оптимума действия энзима зависит от различной концентрации его.

Объяснение этого явления предлагается в работе Норсропа ¹¹ и ¹², который показал, что активность раствора энзимов не составляет обязательной функции общей концентрации энзимов и что часть энзимов может быть нейтрализована вследствие соединения с пептонами

или с иными посторонними веществами. Далее он указывал, что количество этих сложных соединений белка и энзима зависит от концентрации ионов белка, которая в свою очередь является функцией концентрации водородных ионов. Если какой-либо иной белок, кроме эластина, участвует в нейтрализации действия части энзима, то мы должны ожидать, что такое влияние будет минимальным в изoeлектрической точке этого белка.

После мягчения все испытываемые образчики опойка были тщательно исследованы на-ощупь для определения степени опадания. Последнее, повидимому, не имеет связи с удалением эластина, а соответствует минимальному набуханию голья. По этому признаку положительные результаты показали только те образчики, которые были взяты из растворов со значением рН от 6,1 до 9,8, причем точка наибольшей вялости голья приходилась на 8,0. Последнее значение рН явным образом совпадает со второй точкой минимального набухания опойка, найденной Вильсоном и Галленом и показанной на рис. 61. Следует отметить, что Вильсон и Добб при температуре 40° обнаружили единственную точку минимума на уровне рН = 8, исходя из теории существования двух форм коллагена (гл. V). Нужно считать, что Вильсон и Добб при температуре 40° имели дело только с той формой, которая представляется устойчивой при более высоких температурах и более высоких значениях рН, причем изoeлектрическая точка коллагена этой формы равна 7,7.

На этом основании можно выдвинуть следующую гипотезу. При значении рН = 7,7 почти все энзимы являются активными для растворения эластина, но с уменьшением величины рН и соответственным увеличением концентрации катионов коллагена все большее и большее количество энзимов, соединяясь с коллагеном, теряет свою активность. В более слабом растворе при рН = 6 все энзимы фактически находятся в соединении с коллагеном, тогда как при более крепком растворе энзимов избыточное количество ее даже при низком уровне концентрации водородных ионов все же достаточно для растворения эластина. Причина совпадения кривых при щелочной обработке заключается, возможно, в том, что 0,1 г энзимов оказался вполне достаточным для насыщения поверхностных волокон эластина. Все количество энзимов сверх этой нормы не будет иметь никакого влияния, но будет служить резервом на тот случай, когда часть энзимов утратит свою активность.

Интересно сравнить оптимальные значения рН для триптического растворения, полученные другими исследователями: ⁸ для альбумозы Микаэлис и Давидсон (Davidsohn) ¹⁰ определили 7,7 для казеина по Шерману (Sherman) и Нэйну (Neun) ²⁰ — 8,3, тогда как Лонг (Long) и Гулл (Hull) ⁶ для него же нашли величины 5,5 и 6,3; последние два ученых определяют рН для фибрина от 7,5 до 8,3. Крайние точки (5,5 и 8,3) близко подходят к найденным Вильсоном и Доббом значениям рН от 5,5 до 8,5, когда происходит полное удаление эластина при помощи более крепкого раствора энзима. При значениях рН ниже 3,0 наблюдалось заметное разрушение волокон коллагена, что, повидимому, объясняется кислотным гидролизом; пробные образчики голья сильно набухали, стали упругими, как резина, но при этом не было обнаружено растворения эластина.

Влияние времени на мягчение

Опыты проводились двумя сериями растворов: первые опыты — с концентрацией энзимов 0,1 г, вторые — 1,0 г/л. В остальном условия в обеих сериях опытов были одинаковы. Значение рН каждого раствора было доведено до 7,6 и в течение процесса мягчения не изменялось. В каждой банке помещалась одна полоска опойка. Банки ставились в термостат и вынимались из него через определенные промежутки времени в течение 24 часа. В более сильных растворах энзимов полное удаление эластина было достигнуто в течение 6—8 час., но для более слабого раствора потребовалось целых 24 часа. Развитие процесса показано на рис. 63. При крепком растворе растворение началось через два часа и при слабом — через пять. Повидимому, это время является необходимым для того, чтобы энзим диффундировал в область шкуры, содержащую волокна эластина. Как можно видеть из фотографии, 90-й слой эластина начинается приблизительно на 0,1 мм от лицевой поверхности.

Влияние концентрации энзимов

Были изготовлены две одинаковых серии растворов, составные части которых отличались только концентрацией панкреатина. Первая серия оставалась в термостате в течение 5 час., вторая — 24 час. Результаты опытов показаны на рис. 64. При концентрации в 0,1 г панкреатина полное удаление эластина достигалось в 24 часа, при концентрации в 1,1 г эластин растворялся в 5 час.

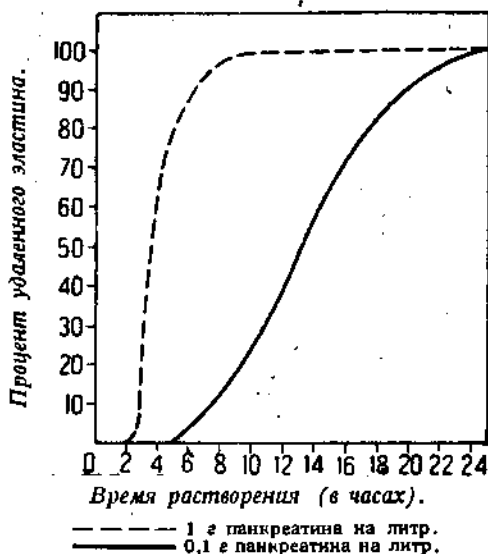


Рис. 63.

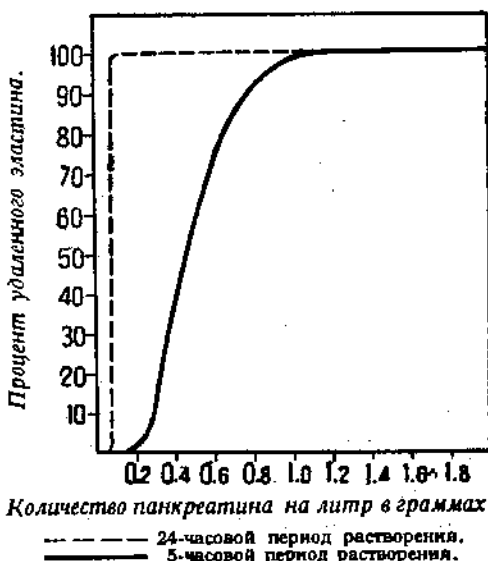


Рис. 64. Удаление волокон эластина из зольного опойка как функция концентрации энзимы.

Температура: 40°. Значение рН=7,6.

Влияние концентрации хлористого аммония

Изучение процесса мягчения будет неполным, если одновременно не исследовать влияния хлористого аммония — одной из составных частей искусственных мягчителей.

Кроме применения в качестве наполнителя хлористого аммония считают, что он также способствует удалению изволя и поддерживает легкую щелочность, благоприятную для действия триптического энзима. Было изготовлено две серии растворов: одна с концентрацией энзимов в 0,1 г, другая — 1,0 г. В каждом последующем опыте обеих серий вводились повышенные дозы хлористого аммония и значение pH доводилось до 7,6. Продолжительность процесса 24 часа. Результаты опытов показаны на рис. 65.

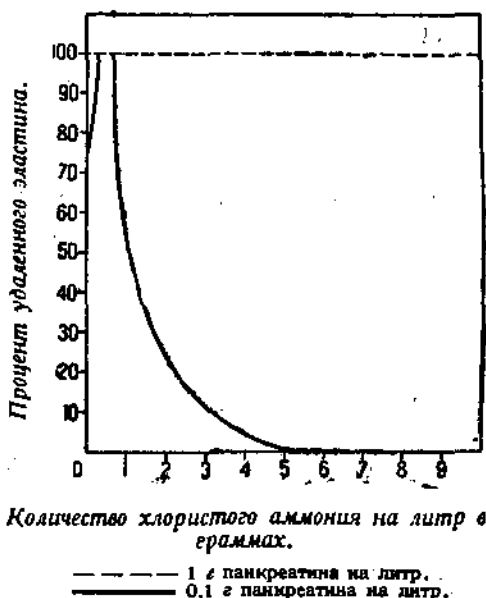


Рис. 65. Удаление волокон эластина из зольного опойка как функция концентрации хлористого аммония.

Время растворения: 24 часа. Значение pH — 7,6. Температура: 40°.

Ускоряющее влияние 0,5 г хлористого аммония и задерживающее действие более сильных его концентраций в растворе проявились весьма отчетливо. Необходимо, однако, отметить, что влияние хлористого аммония можно уничтожить, вводя энзим в избыточном количестве.

Это свойство хлористого аммония представляет особенно интересным, если принять во внимание работы Томаса,²⁴ в которых он установил, что бромистый калий при концентрации 0,1 г/л оказывает задерживающее влияние на действие солодовой амилазы, а в более сильных концентрациях — ускоряющее действие. В концентрациях свыше 50 г/л хлористый аммоний оказывает разрушающее действие на волокна коллагена.

Распределение волокон эластина в шкурах различных животных

Кожевники знают, что шкуры различных пород животных или животных разного возраста как при мягчении, так и в других производственных процессах должны обрабатываться различным образом. Было, например, отмечено, что при одинаковых условиях мягчение яловки проходит медленнее, чем мягчение опойка. Причина такого различия становится ясной при сравнении фот. 91 и 92, которые взяты в одинаковом увеличении. На обеих фотографиях представлены срезы наружных частей шкур, прошедших золку, стонку волоса, подчистку и промывку. Срез для фот. 91 взят с яловки и для фот. 92 — с выростка. Можно видеть, что шкура взрослого животного обладает относительно меньшим количеством эластина, но зато волокна его проникают в шкуру на большую глубину. Последнее обстоятельство вызывает необходимость оставлять голые яловки в мягчительном растворе на более продолжительное время, чтобы дать энзимам возможность проникнуть к наиболее глубоко расположенным волокнам эластина. С другой стороны, поскольку в более тяжелых шкурах значительно меньше эластина, удаление его не столь существенно. На фот. 93 показаны волокна эластина овчины, а на фот. 94 — свиной шкуры. В свиной шкуре волокна эластина расположены очень редко; пучок эластиновых волокон, проходящий наклонно через середину фотографии по направлению к верхнему правому углу, повидимому, связан каким-то образом с поднимающим мускулом, который пучок этот окружает.

Фот. 91, 92, 93 и 94 полезно сравнить соответственно с фот. 12, 28, 30 и 33, которые показывают срезы шкур, взятые в парном виде.

Значение удаления эластиновых волокон

Количественно чрезвычайно трудно учесть влияние энзимов в процессе мягчения на свойства готовой кожи. Это объясняется тем, что различия в индивидуальных качествах шкур сказываются на готовой коже в значительно большей степени, чем действие энзимов. Раньше, при исследовании значения удаления эластина указанный момент не учитывался, вследствие чего был допущен ряд ошибок. При опытах с небольшим количеством опойков оказалось, что применение энзима не оказало никакого существенного влияния на качество готового товара. Только путем массовых опытов на сотнях шкур при элиминировании действия индивидуальных особенностей шкур удалось выявить действительное значение энзимов.

Для каждого опыта, проведенного в лаборатории автора настоящего труда, было использовано по 700 шкур. Из них 350 обрабатывались общепринятым способом и 350 таким, который соответствовал поставленным при опытах целям. Однако нередко случалось, что в партии обработанной стандартным методом 300 шкур по качеству лицевого слоя оказывались высшего сорта и 50 — низшего, а в партии, обработанной лабораторным методом, 200 шкур высшего сорта и 150 — низшего. Такие случаи всегда возможны в опытах по мягчению.

Легко понять, почему опытная работа, проведенная с небольшим числом кож, может привести к ошибочным результатам. Предположим,

например, что при одном из опытов случайно попалась шкура, которая по своим качествам одинаково хорошо смягчалась обоими способами. Такая шкура по правилу опытов была бы разрезана на две половинки по хребту и каждая половинка смягчалась бы отдельно, разными способами. Результат указал бы, что оба способа дают одинаковый товар. Могут представиться два других случая: шкура низкого качества будет смягчаться лучшим способом или же шкура хорошего качества подвергнется худшему способу смягчения; в обоих случаях выводы будут неправильные. В опытах с одной шкурой можно принимать во внимание только тот случай, когда в процессе смягчения шкура портится. Поэтому в наших опытах были пропущены десятки тысяч шкур опойка.

Лицо шкур голяя, смягченного при помощи энзимов, имеет всегда лучший вид, чем голяя, прошедшее при смягчении через тот же раствор, но без добавления энзимов. Были найдены способы смягчить голяю таким небольшим количеством энзимов, что действие их на эластиновые волокна почти незаметно. И в этом случае шкуры приобретали хорошее лицо, свойственное смягченному голяю.

Значение удаления эластина сказывается уже в первых стадиях процесса дубления. Верхние слои шкуры дубятся более быстро, чем волокна внутренних слоев, и лицевая поверхность временно растягивается в большей степени, чем остальные части шкуры. Если эластин не удален полностью из голяя, то остающиеся волокна его препятствуют этому растягиванию лицевой поверхности, в результате чего лицо шкуры получается на-ощупь несколько шероховатым, но по внешнему виду — гладким. При полном удалении эластина лицевая поверхность в дубильных соках заметно растягивается, придавая шкуре временно сморщенный вид, причем в данном случае лицевая поверхность представляется на-ощупь мягкой и шелковистой. Когда шкуры окончательно продублены, то лицо отделанных кож в обоих случаях фактически ничем не отличается.

Вывод из всего сказанного: удаление эластина для опойка не представляется необходимым, хотя смягчить его нужно растворами энзимов. Буд⁸⁶ полагал, что полное удаление эластина при смягчении не только необязательно, но даже нежелательно, и что для получения желаемой мягкости достаточно, чтобы волокна эластина были лишь разрушены или ослаблены. Ром и Гааз (Haas)¹⁴ высказали предположение, что более важная функция смягчения заключается в растворении остатков веществ, удаляемых чисткой на колодах, получающихся в нерастворенном виде из тканей эпителия. Мариотт⁷ также считает, что смягчением важно удалить кроме эластина другие вещества. Смягчение до полного удаления эластина несомненно желательно для тех сортов готовой кожи, где требуются большая мягкость и эластичность лица, но для опойка, по крайней мере для большинства его сортов, действительно важным действием энзима в смягчительном процессе является, повидимому, растворение кератозы.

Растворение кератозы

На основании изучения процесса смягчения опойка, проведенного в широком масштабе, Вильсон и Мерилл⁸⁰ высказали предположение,

что наиболее ценной работой, выполняемой энзимами в процессе мягчения, является гидролиз кератозы. В некоторых случаях грубое и грязное лицо шкур, которые проходили мягчение без добавления энзимов, объясняется осаждением азотистых веществ в термостатическом слое шкуры. Как известно, титрование старых зольников кислотой дает большой осадок продуктов разложения волоса и других кератиновых веществ. Совершенно очевидно, что в термостатическом слое после золки должно находиться значительное количество разложившегося кератина, потому что этот слой изобилует тканями эпителия. Если этот кератин не будет удален, под действием дубильных соков, он осядет в термостатическом слое. Это вызовет порчу лица кожи. В настоящее время установлено, что первостепенная задача мягчения при участии энзимов заключается в расщеплении этого разложившегося кератина или кератозы в продукты, которые более легко удалимы из шкуры и не осаждаются при добавлении кислоты.

Приготовление стандартной кератозы. Кератоза состоит из таких разложившихся продуктов кератина, которые растворимы в нейтральных или щелочных растворах, но осаждаются при подкислении. Вещества, обладающие этими свойствами, и объединяются под названием «кератозы». Содержание кератозы в растворе мы определяем весом вещества, осажденного добавлением кислоты до получения максимума осадка.

Кератоза, применявшаяся в дальнейших опытах, была приготовлена посредством растворения тщательно очищенного телячьего волоса в 2N едком кали (десять раз больше веса волоса) в течение 18 час. при 25°. Полученный раствор был обработан соляной кислотой для понижения значения pH до 8, при котором кератоза все еще остается растворимой. Раствор был отфильтрован и затем титрован до $\text{pH} = 4$; на этом уровне кератоза осела в виде объемистой белой массы, какую можно наблюдать при титровании старых зольников кислотой. Осадку дали отстояться в высоких цилиндрах и несколько раз промывали его. Наконец его снова растворили в едком кали, чтобы получить концентрацию водородных ионов раствора, равной 8. Раствор консервировали небольшим количеством тимола и хранили до опыта в холодильнике.

Изoeлектрическая точка кератозы. Изoeлектрическая точка кератозы совпадает с тем значением pH, при котором наблюдается максимум осаждения. Кератозовый раствор, содержащий по весу приблизительно 2% кератозы, был смешан с равным объемом крепкого буферного раствора из солей лимонной, фосфорной и борной кислот, описанного Норсропом,¹³ и 8 объемами воды. 100 см³ этого раствора при помощи пипетки смешивались с 50 см³ раствора уксусной кислоты таких концентраций, чтобы полученные значения pH соответствовали максимальному осаждению. Осадок, образовавшийся в каждом случае, отфильтровывался, высушивался и взвешивался. Максимальное количество, осевшее при этих опытах, принималось за 100% содержание кератозы, а осадок в других опытах исчислялся в процентах к этому количеству. На рис. 66 графически изображены результаты двух серий опытов, проведенных совершенно независимо одна от другой. Как легко видеть на рисунке, точка максимального осаждения находится при $\text{pH} = 4,1$.

Попытка провести опыты при значениях pH, выше взятых на рисунке (3,8—5,0), не увенчалась успехом, потому что непосредственно за этими пределами получался настолько липкий осадок, что его совершенно невозможно было отфильтровать. При значениях pH, значительно больших, чем приведенные на рисунке, осадка совершенно не получалось. Весьма важно отметить, что изoeлектрическая точка кератозы близко подходит к значению pH многих дубильных соков.

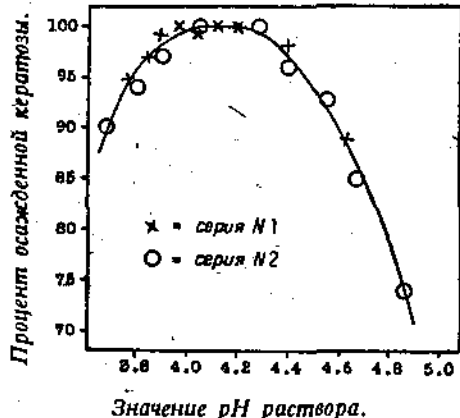


Рис. 66. Изoeлектрическая точка кератозы, определяемая по точке максимального осаждения.

30,35 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ и 10,3 г H_3BO_3 . На каждый литр браюсь 100 см³ основного буферного раствора и кислоты или щелочи в количестве, необходимом для получения определенного значения pH. Буферный раствор предназначался для поддержания величины pH на неизменном уровне в течение всего периода растворения, причем перед каждым процессом и по окончании его производились электрометрические измерения. Оказалось, что присутствие буферного материала не вызвало никаких осложнений. Опыты, проведенные без добавления этих материалов, давали, правда, несколько неустойчивые результаты, но в остальных отношениях они были сходны с теми, которые получались при добавлении буферных материалов. Растворение проводилось при температуре 40°. Применявшийся при этих опытах панкреатин в табл. 29 значится под № 1.

В конце процесса растворения нерастворенная кератоza осаждалась посредством смеси, состоящей из уксусной кислоты и уксуснокислого натрия в количестве, достаточном для доведения значения pH до 4,1. Затем осадок отфильтровывался, высушивался и

Значение величины pH. В каждом опыте растворы кератозы и энзима смешивались с буферным раствором, описанным Норсропом, к которому для достижения желательного значения pH добавлялась соляная кислота или едкий натр. Основной состав буферного раствора содержал на 1 л 30,85 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

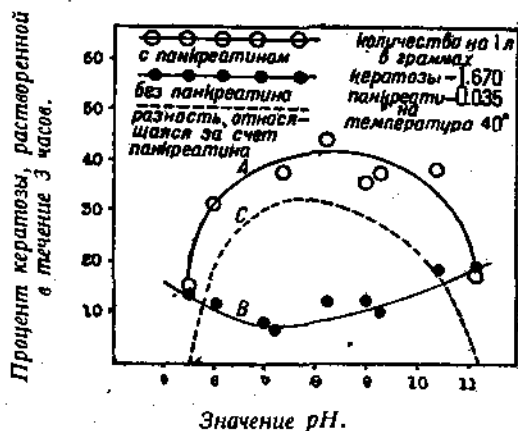
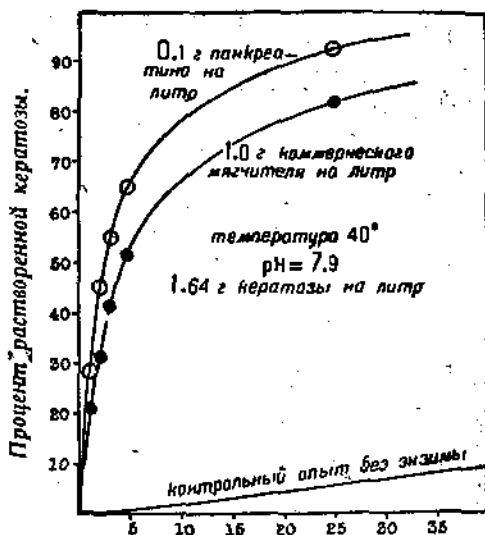


Рис. 67. Влияние значения pH на растворенные кератозы панкреатином.

взвешивался на фильтровальной бумаге, причем вес последней вычитался.

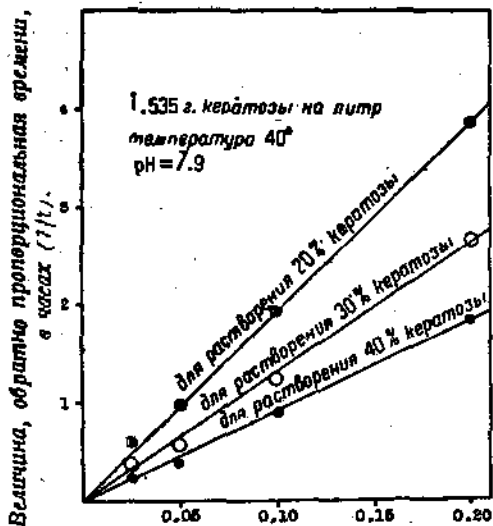
Рис. 67 показывает, как изменяется гидролиз кератозы в зависимости от величины рН в присутствии панкреатина и без него. Путем вычитания величин кривой Б из величин, нанесенных на кривой А, мы получаем кривую С, которая изображает дополнительный гидролиз, обязанный своим происхождением добавлению энзима. При значениях рН ниже 5,5 и выше 11,2 энзима совершенно не оказывает влияния; оптимальное его действие проявляется при рН=7,9. Предел сравнительно большой активности энзима лежит, примерно, между 7,5 и 8,3, т. е. при значениях рН, характерных для мягчительных растворов.

Влияние времени растворения. На рис. 68 показана роль времени. Для сравнения на рисунке приводятся рядом кривые опытов с двумя концентрациями энзимов и одна кривая для раствора без энзи-



Время растворения (в часах).

Рис. 68. Растворение кератозы энзимами как функция времени.



Концентрация панкреатина в растворе (в граммах на литр).

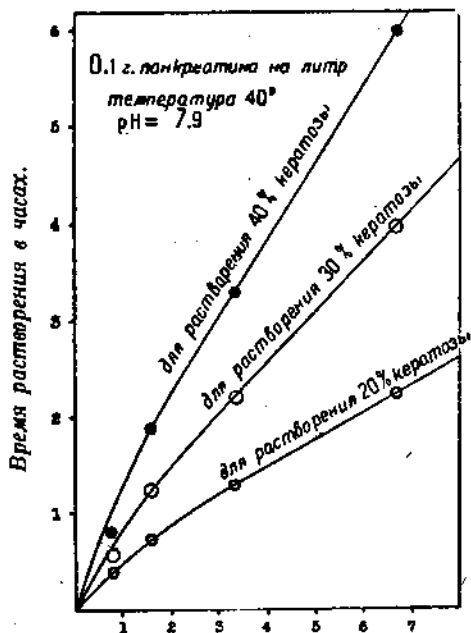
Рис. 69. Скорость растворения кератозы как функция концентрации панкреатина.

мов. Первые две кривые характерны для гидролиза протеина энзимами, а нижняя кривая показывает, что в течение первых 24 час. все растворение фактически объясняется действием энзимов.

Влияние концентрации энзимов. Установлено, что при изменении концентрации энзимов и неизменности прочих условий время, потребное для гидролиза данной части кератозы, обратно пропорционально концентрации энзимов. Это наглядно показывается прямыми линиями на рис. 69, где соответственное число часов, требующееся на растворение 20, 30 и 40% кератозы, нанесено графически против начальной концентрации энзимов.

Влияние концентрации кератозы. При данной концентрации энзимов скорость растворения увеличивается с повышением величины начальной концентрации кератозы. На рис. 70 время, необходимое для гидролиза определенной части кератозы, нанесено графически против начальной концентрации кератозы. При содержании 2 г кератозы в 1 л 0,8 г ее гидролизуются в 135 мин., при концентрации 4 г/л те же 0,8 г гидролизуются в 93 мин.

Влияние температуры. Мерилл⁸ провел ряд важных измерений и наблюдений по вопросу о влиянии температуры на процесс мягчения.



Количество кератозы на литр в граммах.

Рис. 70. Время, необходимое для растворения известкового процента кератозы как функция начальной концентрации кератозы.

было бы предполагать на основании закона действующих масс. Поэтому для измерения скорости растворения кератозы необходимо определить время, требующееся для гидролиза определенной части кератозы при определенных условиях концентрации растворяемого вещества и энзимы.

По методу Вильсона и Мерилла³⁰ активность действия энзимы на кератозу вычисляется по формуле $\frac{1}{hg}$, где h — число часов требующееся для растворения 40% 2,0 г кератозы, содержащейся в 1 л раствора, pH которого равно 8, при температуре 40°, а g — концентрация энзима в граммах на литр. При практических вычислениях g берется произвольно, а h вычисляется таким путем, что процент растворенной кератозы в определенные промежутки времени наносится гра-

Влияние температуры на скорость химической реакции измеряется путем определения скоростной константы реакции при различных температурах. В качестве термического коэффициента реакции для определенного интервала температуры обычно берется соотношение двух констант скорости реакции при температурах, разнящихся между собой на 10°. Для большинства реакций термические коэффициенты, приблизительно в пределах комнатной температуры, выражаются в порядке от 2 до 3.

Получить удовлетворительные выражения для скоростной константы гидролиза кератозы в присутствии трипсина не представляется возможным, потому что, вообще говоря, ход реакции не может быть выражен в форме простого уравнения химической кинетики. Это, повидимому, объясняется тем, что сам энзим уничтожается по мере хода реакции, и скорость разложения кератозы понижается быстрее, чем можно

фически против показаний времени, и затем путем интерполяции определяется время, необходимое для растворения 40% кератозы. Процент растворенной кератозы определяется осаждением нерастворившейся части вещества в его изоэлектрической точке. Осадок фильтруется и взвешивается, и найденный вес вычитается из первоначально взятого. Дальнейшие подробности этого метода — см. работы Вильсона и Мерилла.

Для определения влияния температуры на скорость растворения кератозы необходимо вычислить величину $\frac{1}{hg}$ при нескольких температурах, применяя все время один и тот же энзим. Этот способ однако представляет, как будет указано ниже, известные трудности.

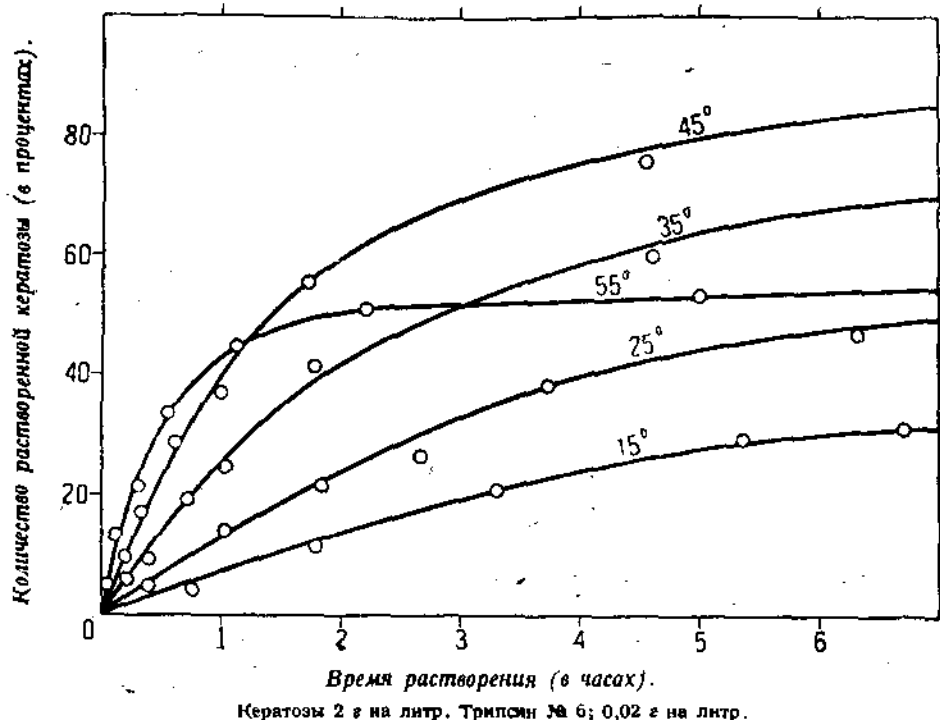


Рис. 71. Скорость растворения кератозы при различных температурах.

Влияние температуры на деятельность энзим складывается в результате двух независимых факторов. Растворение белка энзимом, как большинство таких реакций, с повышением температуры увеличивается в скорости. С другой стороны, активность энзима изменяется с температурой. В зависимости от того, который из этих двух процессов превалирует, повышение температуры может или ускорить или замедлить действие энзима. При более низких температурах понижение активности энзима сравнительно невелико; при более высоких температурах оно относительно велико. В общем скорость действия большинства энзимов достигает максимума примерно при 40°.

Понижение деятельности энзима естественно больше выявляется при

более длительном периоде воздействия. Из этого следует, что относительная скорость растворения при двух различных температурах будет определяться процентом растворенной кератозы в последний период реакции. Так например, при 50° гидролиз может начаться гораздо быстрее, чем при 40°, и время, требуемое для растворения 20% кератозы, может оказаться значительно меньшим при 50°, чем при 40°. Однако при 50° энзим может вскоре утратить свою активность до такой степени, что реакция фактически прекратится, так что для растворения 50% кератозы при 50° потребуется больше времени чем при 40°.

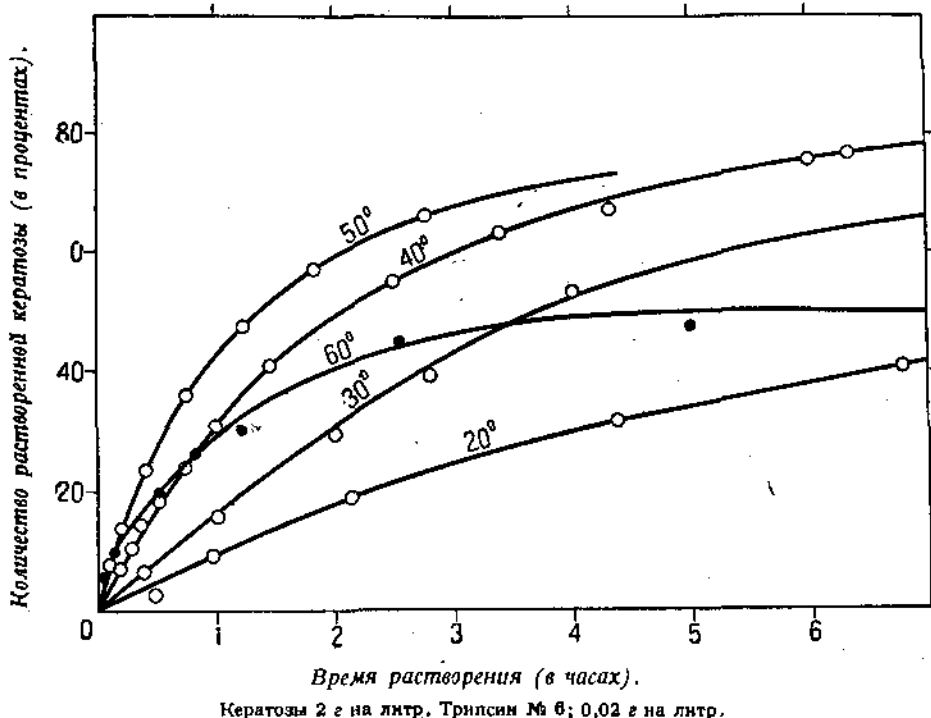


Рис. 72. Скорость растворения кератозы при различных температурах.

Разные препараты энзима утрачивают свою растворяющую способность различно, причем менее сильные препараты оказывают большую сопротивляемость действию температуры, чем более чистые культуры. Из этого следует, что температурные коэффициенты, найденные для одного вида энзима, не могут быть применимы к другим растворам энзима без предварительных опытов.

Эти выводы полностью подтверждаются результатами следующих опытов.

Скорость растворения кератозы определялась на протяжении от 15 до 60° с интервалами в 5° каждый. Примененный в этих опытах энзим соответствовал образцу № 6, указанному в табл. 29. Процент растворенной кератозы наносился графически, как показано на рис. 71 и 72, в качестве функции времени, и время, потребовавшееся на растворение 20, 30, 40 и 50% кератозы, отсчитывалось и отмечалось на кри-

вых, отдельно для каждой температуры. Величина $\frac{1}{hg}$ исчислялась для каждой температуры. Величина исчислялась для каждой температуры и отдельно для каждой части растворенного вещества. Полученные значения представлены в табл. 25 (графы 2—5). Температурные коэффициенты были выведены путем деления $\frac{1}{hg}$ для каждой температуры на $\frac{1}{hg}$ температуры, находящейся на 10° выше; коэффициенты эти показаны в табл. 25 (графы 6—9).

Таблица 25

Влияние отдельных стадий реакции на видимый температурный коэффициент растворения кератозы трипсином¹

Температура °C	Растворено $\frac{1}{hg}$				Растворено $\left(\frac{1}{hg}\right) T + \frac{10}{\left(\frac{1}{hg}\right) T}$			
	20°/о	30°/о	40°/о	50°/о	20°/о	30°/о	40°/о	50°/о
15	14,9	8,3	5,1	3,2	2,1	2,1	2,4	2,6
20	21,3	11,9	7,6	5,8	1,8	2,1	2,3	2,3
25	31,3	17,8	12,2	8,0	2,3	2,4	2,2	2,3
30	38,5	25,0	17,2	13,2	2,2	2,0	1,9	1,7
35	71,4	41,7	28,3	18,2	1,8	1,7	1,8	1,8
40	83,3	50,0	33,3	23,0	1,9	1,7	1,6	1,5
45	125,0	71,4	47,6	33,1	1,3	1,3	1,2	0,78
50	161,3	86,2	53,2	34,3	0,56	0,50	0,44	—
55	166,8	90,1	57,5	25,6 ²	—	—	—	—
60	90,9	43,5	23,6	—	—	—	—	—

Температурный коэффициент зависит от выбора стадии реакции, как конечного пункта для вычисления активности. При более низких температурах найденный коэффициент оказался тем выше, чем ближе был конец реакции. При высоких температурах температурный коэффициент, наоборот, при тех же условиях уменьшался. Например при интервале от 45 до 55° для растворения 20% кератозы при 45° требовалось времени в 1,3 раза больше, чем при 55°; для растворения 50% при 45°, наоборот, требовалось лишь 0,78 времени, затраченного при 55°.

На рис. 73 и 74 показаны результаты опытов, доказывающих, что величина температурного коэффициента зависит от природы взятого энзима. Степень растворения кератозы определялась с интервалами в 10° каждый. Кроме энзима № 6 было взято еще два, из которых по действию один был слабее, чем № 6, а другой — сильнее. Температурный коэффициент по мере повышения температуры снижался быстрее при применении более сильного энзима. Все показания этих двух рисунков относятся к 40% растворения кератозы.

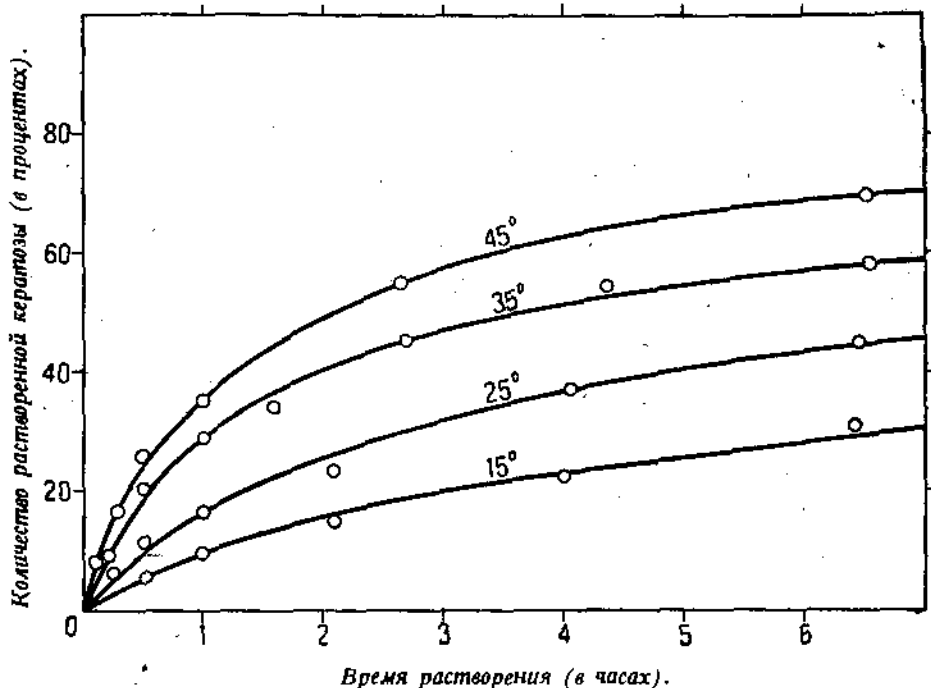
При температурах, обычных для заводской практики в процессе, мягчения ни чистота энзимов, ни стадия реакции не оказывают боль-

¹ 2 г кератозы на 1 л; 0,02 г энзима № 6 на литр; Нр = 8,0.

² Реакция прекратилась.

шого влияния на термический коэффициент. Вообще говоря, процесс мягчения проводится между 25 и 35°. Можно смело сказать, что 40° — это максимальная температура, которую можно применять в этом процессе, так как даже при небольшом повышении температуры, за пределами 40° начинается быстрый гидролиз коллагена.

Обращая внимание на температурные коэффициенты в пределах между 15 и 40°, мы видим, что результаты получаются почти одинаковые, независимо от того, какая доля кератозы растворилась — 20 или 50% и какой был образец энзима — чистый или нечистый. На всем протяжении этих температур коэффициенты остаются близкими к 2.



Кератозы 2 г на литр. Трипсин № 9; 0,002 г на литр.

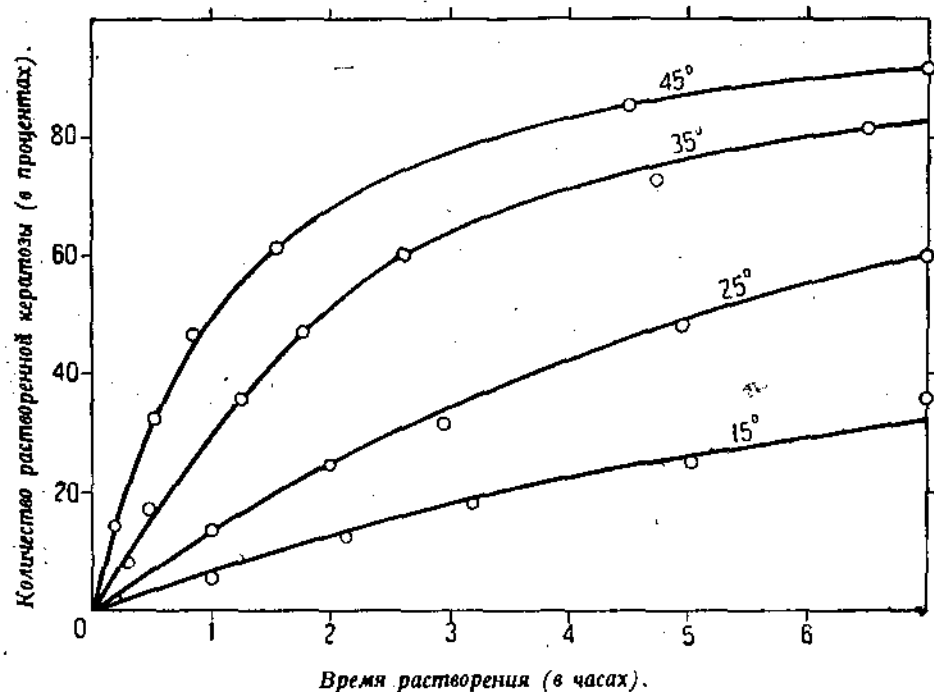
Рис. 73. Скорость растворения кератозы при различных температурах.

Это означает, что при данном количестве энзимов гидролиз определенного количества кератозы закончится в два раза быстрее, чем при температуре на 10° ниже взятой; или — для получения того же эффекта гидролиза с тем же количеством кератозы и в то же время потребуется лишь 50% энзимов. Таким образом, поскольку дело идет о растворении кератозы, мягчение можно проводить при любой температуре ниже 40°, делая надлежащие изменения в количестве взятых энзимов или в продолжительности мягчения или же и в том и в другом.

Практическое применение. Приведенные данные по растворению кератозы панкреатином и техника процесса дают способ определить количество панкреатина любой марки для практического применения при мягчении. В частности при мягчении опойка установлено, что для

получения надлежащего качества готового товара необходимо вести процесс определенное время, причем затягивание мягчения свыше этого срока ухудшает качество. При прочих неизменных условиях каждый образец панкреатина имеет свое оптимальное время мягчения.

Возьмем в качестве примера три различных образца панкреатина, назовем их условно А, В и С и примем их оценку по методу Вильсона и Мерилла соответственно в 2, 10 и 80. Применяя эти три образца панкреатина для мягчения целых партий опойка и изменяя только концентрацию энзима, находим, что для получения хорошей готовой кожи панкреатина А нужно брать в 40 раз, а В — в 8 раз больше, чем С.



Кератозы 2 г на литр. Трипсин № 2; 0,22 на литр.

Рис. 74. Скорость растворения кератозы при различных температурах.

Таким образом простой опыт дает возможность определить, и притом с изумительной точностью, мягчительные качества любой марки панкреатина и его влияние на качество выделанной кожи. Это было подтверждено опытами, проведенными на десятках тысяч опойка. Все эти опыты доказали, что растворение кератозы является важной функцией энзимов при мягчении шкур опойка.

Гидролиз коллагена

Ошибочность широко распространенного мнения, что коллаген не подвергается действию трипсина, была доказана работой Томаса и Сеймур Джонса²⁵. На рис. 75 представлен ход растворения гольевого порошка трипсином как функция времени. Интересно отметить, что в

растворе, не содержащем энзима, при 40° наблюдается также гидролиз. На рис. 76 показано постепенное растворение гольевого порошка грубого и тонкого размола как функция концентрации энзима. Порошок тонкого размола был пропущен через сито с 34 меш на $6,25 \text{ см}^2$. Оставшаяся на сите часть порошка пошла в опыт в качестве грубого размола. Как и можно было ожидать, гидролиз порошка грубого размола шел медленнее.

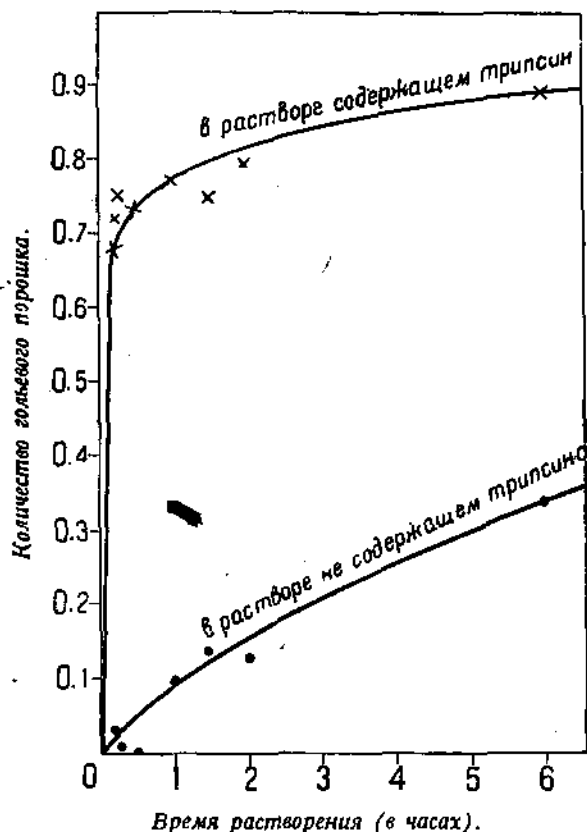


Рис. 75. Скорость растворения гольевого порошка трипсином как функция времени.
 0,5 г мелкого гольевого порошка, 5 см^2 0,5% трипсина.
 $\text{pH} = 5,9$. Температура 40° .

описанных опытов привели к выводу, что трипсин действует на коллаген парного опойка с такой же скоростью, как и на коллаген зольного опойка, хотя в последнем больше веществ, легко растворимых трипсином. Вещества эти, повидимому, состоят из продуктов разложения некоторых белков, содержащихся в шкуре.

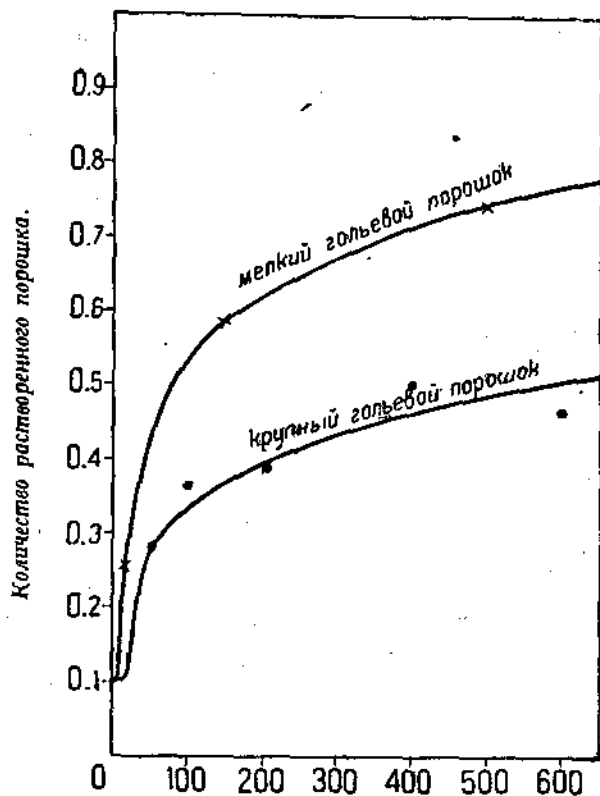
Мерилл и Флеминг провели ряд весьма интересных опытов по изучению природы растворения опойка трипсином. Они задались тремя возможными случаями, изображенными тремя гипотетическими кривыми на рис. 77. Кривая А представляет тот случай, когда трипсин не действует на коллаген шкуры. В этом случае действие энзима прекратилось бы, после того как закончился гидролиз растворимых ею бел-

Мариотт⁷ оспаривал выводы Томаса и Сеймур Джонса, основываясь на том, что предшествующая обработка гольевого порошка известью или другими веществами могла изменить коллаген. Это изменение могло быть так велико, что коллаген поддавался растворению трипсином, чего добиться раньше было невозможно. Мерилл и Флеминг⁸ доказали, что трипсин действует на неизмененный коллаген. Они срезали с парного опойка мездру, эпидермис и волос, промывали его в чистой воде и затем подвергали растворению при помощи трипсина. Другой образец был подвергнут предварительно золке, а затем действию трипсина. Результаты

ков, и кривая пошла бы параллельно оси времени. Кривая В показывает развитие гидролиза шкуры, если предположить, что волокна коллагена растворимы, но что они как бы покрыты веществом, которое с трудом поддается действию трипсина. Эта кривая сначала резко поднимается вверх, что объясняется удалением эластина, кератоэи и пр. Затем она получает движение, параллельное оси времени, пока не будет удалено вещество, облегающее волокна коллагена, вслед за тем кривая делает резкий скачок вверх, так как незащищенный теперь коллаген растворяется. Кривая С показывает изменение шкуры, когда все коллагеновые волокна в равной мере подвержены действию энзима и не имеется никакого защитного покрова. Удаление легко растворимых веществ вначале вызывает резкий подъем кривой. Когда эти вещества удалены, кривая принимает вид прямой линии, не параллельной оси времени, а неуклонно поднимающейся вверх по мере того, как развигается гидролиз коллагена.

Теперь мы переходим к описанию опытов этих ученых, которые показывают, что третий тип изменений соответствует фактическим изменениям коллагена в опийке.

При изучении важнейших изменяющихся факторов этого процесса Мерилл и Флеминг пользовались опийком, прошедшим золку, обезволаивание, чистку на колоде, промывку и обеззоливание до нейтрального состояния посредством HCl. Казалось бы, что для этого лучше пользоваться шкурами, не прошедшими золку. Однако на практике мячению обычно подвергается почти исключительно зольное голье. Позднейшие опыты показали, что совершенно те же результаты получались при опытах со свежим коллагеном. Шкура разрезалась на квадратные куски площадью в 4 см². В основном операция состояла



Количество трипсина на литр (в миллиграммах).
0,5 г гольевого порошка pH = 5,9. Температура 40°. Время растворения 30 минут.

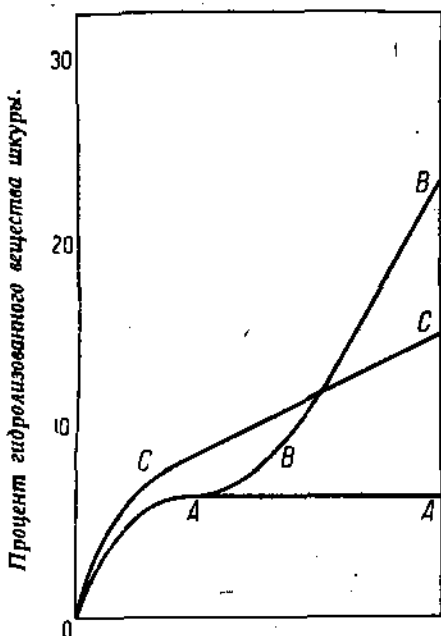
Рис. 76. Скорость растворения мелкого и крупного гольевого порошка как функция концентрации трипсина.

в том, что образец, содержащий 1 г коллагена, обрабатывался в течение определенного времени и при определенной температуре в 100 см³ буферного раствора при неизменном значении pH и при определенной концентрации энзима. Второй образец шкуры обрабатывался совершенно тем же раствором, но действие энзима в нем парализовалось посредством кипячения в течение 15 мин. По истечении первых 24 час. оба раствора были профильтрованы. В полученных фильтрах

определялось содержание азота, которое перечислялось на коллаген. Разность этих фильтратов принималась за вес коллагена, растворенного энзимом. Затем каждый образец снова обрабатывался свежим раствором еще в течение 24 час. Белковое вещество, растворенное за вторые сутки, определялось так же, как и первый раз, и весь процесс повторялся в течение такого времени, пока еще можно было получать отчетливые данные. Количества белкового вещества, растворенного в первые, вторые, третьи и т. д. 24-часовые периоды, складывались, чтобы получить общее количество, растворенное в два, три и т. д. дня. Последние графически наносились как функции времени.

С одним энзимным препаратом были получены например следующие цифры, приводимые в табл. 26.

У этого метода тот недостаток, что каждая ошибка в суточном подсчете переносится во все последующие записи. Но так как трипсин довольно быстро теряет свою активность, необходимо ежедневно менять раство-



Время растворения.

Скорость гидролиза опойка. Возможные типы кривых гидролиза.

Рис. 77. Гипотетические кривые, характеризующие 3 случая гидролиза:

A — коллаген не гидролизуется трипсином; B — коллаген гидролизуется, но процесс замедляется наличием оболочки, заменяющей коллаген, которая с трудом поддается действию трипсина; C — коллаген поддается действию трипсина и не защищен труднорастворимой оболочкой.

ры, чтобы получить возможность измерять растворение за длительный период времени.

Влияние времени. Влияние времени растворения за период в 10 дней с четырьмя различными образцами трипсина показано в табл. 27 и на рис. 78. Номера образцов энзимов соответствуют помещенным в табл. 29. Каждая из четырех кривых в течение первого дня круто поднимается вверх, а затем дает изгиб и переходит в прямую линию, но с различными наклонами для каждой из отдельных энзимов. Быстрый подъем кривой в течение первых суток происходит от гидролиза легко растворимых веществ, как кератоза и эластин. После первых суток

Природы	1-я	2-я	3-я	4-я	5-я	6-я
Продолжительность растворения в каждом периоде (в часах)	24	24	24	48	24	24
Количество азота (в пересчете на коллаген), растворенного в растворе с активным энзимом в г.	0,0590	0,0329	0,0252	0,0409	0,0220	0,0283
В растворе с умерщвленным энзимом в г.	0,0157	0,0071	0,0063	0,0118	0,0055	0,0094
Растворено активным энзимом в г.	0,0433	0,0258	0,0189	0,0291	0,0165	0,0189
Общее растворенное количество в г.	0,0433	0,0691	0,0880	0,1171	0,1336	0,1525

линейное соотношение между количеством растворенного коллагена и временем указывает на процесс гидролиза коллагена. И, действительно, наличие процесса растворения коллагена, подтверждается удалением большого количества белкового вещества. В одном случае почти 30% всего образчика шкуры перешло в раствор в течение 10 дней; однако понижения темпа гидролиза не наблюдалось. Разный наклон отдельных кривых указывает на разницу в действии отдельных образцов энзима на коллаген.

Влияние величины pH.

Рис. 79 показывает влияние величины pH на действие раствора энзима № 6 в концентрации 0,1 г/л в течение 24 час. на опоек при 35 и 40° и на гольевой порошок при 40°. Необходимо заметить, что масштаб графика, взятый для гольевого порошка в 10 раз больше, чем для шкуры опойка. Максимальное растворение шкуры опойка происходит приблизительно при $\text{pH} = 8$, как при 30°, так и при 40°. При опыте с порошком максимум достигается при более высоком значении pH. Возможно, что значение pH,

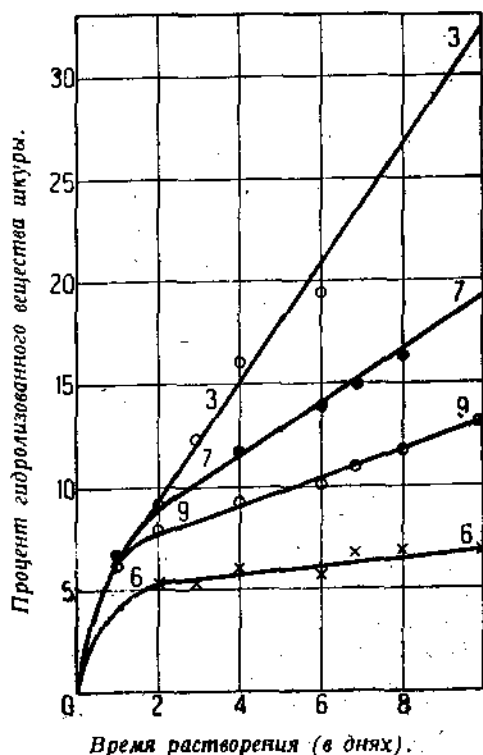


Рис. 78. Влияние времени на скорость гидролиза опойка (4 различных образчика трипсина) при 40°.

Скорость растворения опойка трипсином

5 г обеззоленного опойка (1 г сухого веса), 100 см³ раствора, pH=8,0, температура 40°.

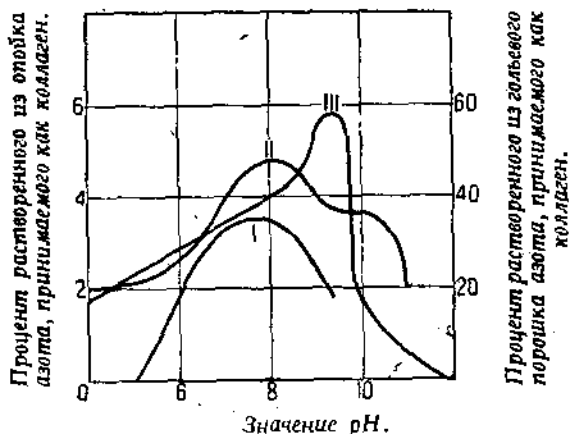
Образцы энка №	Количество энка в г/г	Активность на гольевого порошок	Количество растворенного азота (принимаемого как коллаген) в г за время растворения (в днях)							
			1	2	3	4	6	7	8	10
3	0,75	1,8	0,0614	0,0921	0,1244	0,1606	0,1944	—	0,2274	—
6	0,10	13,3	0,0433	0,0538	0,0546	0,0577	0,0562	0,0664	0,0672	0,0672
7	0,05	31,3	0,0669	0,0890	0,1024	0,1260	0,1394	0,1505	0,1622	0,1780
9	0,03	38,5	0,0669	0,0779	0,0834	0,0928	0,1007	0,1101	0,1187	0,1313

полученное для опойка, зависит от наличия в шкуре других веществ кроме коллагена и что фактически максимум растворения для коллагена наступает при величине pH большей, чем 8, как на это указывает опыт с гольевым порошком.

Влияние поверхности.

На рис. 79 можно заметить, что за период в 24 час. гольевого порошка было растворено в 12 раз больше, чем шкуры опойка. Мелко раздробленный порошок гидролизует быстрее, чем более грубый, как это показано на рис. 76. В то время как для гидролиза 40% данного образчика шкуры опойка требуется 10 дней, полный гидролиз гольевого порошка того же веса продолжается всего несколько часов.

Причина этой разницы лежит несомненно в по-



1. Опоек при 35°. II. Опоек при 40°. III. Гольевого порошка при 40°.

Рис. 79. Влияние концентрации водородных ионов на гидролиз опойка и гольевого порошка в растворе триптического энзима — образчик № 6 — 0,01 г на 100 см³ на 1 г коллагена в течение 24 час. при указанной температуре.

верхности коллагена, на которую энзим непосредственно действует. На это указывают как работа Томаса и Сеймур Джонса, так и не опубликованная работа Мерилла. Коллаген нерастворим, а поэтому действие энзима может развиваться только на поверхности, непосредственно доступной действию раствора. Для иллюстрации этого положения Мерилл взял два образца очищенного и просеянного гольевого порошка, из которых один был отсеян на сите с 60 — 80 меш на 6,25 см², а другой пропущен через сито с 20 — 40 меш на 6,25 см². Взятое для каждого опыта количество порошка, равное 0,5 г коллагена, было растворено в 100 см³ раствора энзима в течение 3 час. при 40°; pH раствора равнялось 7,9.

Результаты опыта приведены на рис. 80, из которого ясно видно, что мелкий порошок растворяется быстрее и что добавление энзима выше данной концентрации не оказывает влияния на ход растворения. Это происходит по той причине, что максимальная скорость растворения достигается тогда, когда поверхность коллагена полностью пропитана энзимом.

Однако измельчение коллагена и соответствующее этому увеличение его поверхности, подвергающейся действию энзима, влечет за собой повышение скорости растворения.

Влияние температуры. На рис. 81 даны результаты опытов Мерилла⁶ по изучению влияния температуры на гидролиз гольевого порошка трипсином. При

каждом опыте 0,5 г коллагена подвергали в течение 3 час. действию 100 см³ раствора при pH = 8, и указанной в таблице концентрации энзима. При каждом повышении температуры на 10° наблюдалось относительно большое увеличение скорости гидролиза.

Сравнивая кривые на рис. 78 и 82, которые сделаны в одном масштабе, можно видеть, что гидролиз значительно больше при 40°, чем при 35°. Действительно, по истечении первого дня действие энзимов № 6, 7 и 9 при 35° почти незаметно. Абсолютные величины

представлены в табл. 28 для сравнения с данными табл. 27. Необходимо отметить, что количество вещества, удаленного из образцов кожи в течение первых суток, раньше чем кривые выпрямлялись, почти одинаково при температуре 35 и 40°. Это является показателем того, что даже при 35° количество энзима оказалось достаточным для растворения всех легко гидролизующихся веществ.

Если температура мягчения ниже 35° и энзим взят в количестве, достаточном лишь для растворения кератозы или эластина в течение нескольких часов или самое большее в течение одного дня, то совершенно очевидно, что энзимом будет растворено лишь ничтожное количество коллагена.

Влияние нейтральных солей. Специфическое действие некоторых нейтральных солей на вещество кожи было описано в гл. VII. Так, например, хлористые соли, повидимому, образуют дополнительные

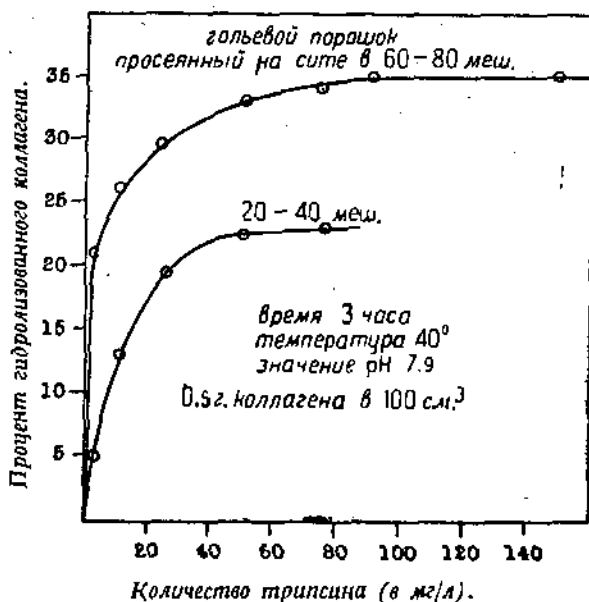


Рис. 80. Скорость гидролиза гольевого порошка как функция степени его размельчения и концентрации трипсина.

Скорость растворения опойка трипсином

5 г обеззоленного опойка (1 г сухого веса), 100 см³ раствора, pH=8,0, температура 35°.

Образцы взвешено М	Концентрация взвешено в г/л	Актив- ность на гольевой порошок	Количество растворенного азота (принимается как коллаген) в г за время растворения (в днях)						
			1	2	3	4	5	6	7
3	0,75	1,8	0,0512	0,0693	0,0756	0,0944	0,0999	—	—
6	0,10	13,3	0,0363	0,0473	0,0473	—	0,0473	0,0495	0,0503
7	0,05	31,3	0,0346	0,0425	0,0425	—	0,0448	0,0448	0,0448
9	0,03	38,5	0,0394	0,0479	0,0527	—	0,0550	0,0582	0,0582

соединения в протеиновой молекуле с теми группами, которые держатся вместе благодаря силе вторичной валентности; тем самым эти группы между собой разъединяются. Влияние солей на коллаген состоит, повидимому, в том, что последний в виде желатины переводится

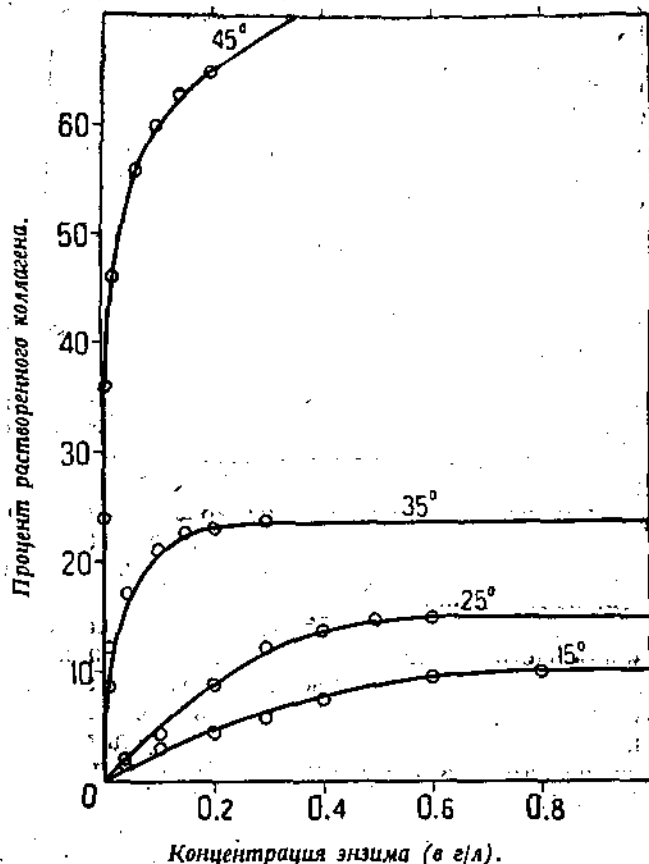


Рис. 81. Скорость гидролиза гольевого порошка энзимом в зависимости от температуры.

в раствор. Стиасни и Аккерман (Askertmann)²² изучали действие трипсина на гольевой порошок, набученный в присутствии различных нейтральных солей при $pH = 8,6$. По степени нажора соли располагались в ряд:



Скорость растворения гольевого порошка трипсином (судя по уменьшению объема в центрифуге) достигала максимума в присутствии CNS и при концентрации этого иона, соответствующей максимальному разбуханию порошка. Скорость растворения гольевого порошка трипсином понижалась в той же последовательности, как и его набухание. Гидролиз же, измеряемый убылью вещества, осаждаемого таннидом, или увеличением его при титровании формолом, не обнаружил влияния на него солей, за исключением тех случаев, когда при очень высокой концентрации соли активность трипсина прекращалась. Это указывает на то, что нажор в присутствии солей способствует первоначальной деагрегации коллагена, но не вызывает глубокого гидролиза, производимого энзимами. Стиасни и Дас Гупта (Das Gupta)²³ нашли, что присутствие солей не повышает гидролиза желатины при растворении энзимами.

Оценка мягчительных материалов

Протеолитическая активность препаратов энзимов обычно измеряется их действием на казеин, хотя бы данный препарат и предназначался для гидролиза какого-либо другого протеина. Этот обычай неправилен при оценке препаратов энзимов для целей мягчения. Это становится наглядным из следующего сравнения двух проб панкреатических энзимов А и В. При испытании на гидролиз казеина было найдено, что энзим А в 48 раз сильнее В, но при растворении эластина кожи энзим В оказался в 100 раз более эффективным, чем энзим А. Если бы на основании первого анализа решили заменить энзим А энзимом В для растворения эластина, то его пришлось бы взять в 4 800 раз больше, чем это фактически требовалось.

Панкреатин, применяемый для мягчения, содержит три класса энзимов: 1) амилазы, или диастазы, которые превращают крахмал в сахар; 2) липазы, вызывающие гидролиз жиров, и 3) протеазы, гидролизующие протеины. Панкреатические протеазы очень часто называются трипсином, хотя они не являются отдельным энзимом, а смесью протеолитических энзимов, из которых ни одна еще никогда не была получена в чистом виде. В панкреатинах, встречающихся на рынке, отдельные энзимы находятся настолько в разнообразных пропорциях,

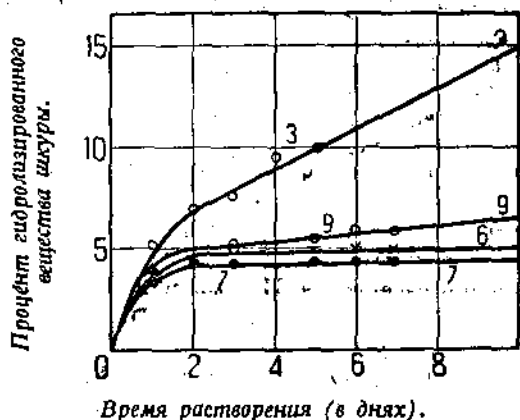


Рис. 82. Скорость гидролиза опойки различными образчиками энзима при 35° .

что действие нескольких образцов препарата на один какой-нибудь протеин не дает возможности судить о действии их на другие протеины.

При мягчении энзимы действуют или на все составные вещества шкуры или на некоторые из них; поэтому рискованно пользоваться каким-либо новым препаратом энзима для мягчения, пока не выяснено, как он будет действовать на отдельные составные вещества шкуры. Даже совершенно чистые панкреатины могут содержать различные энзимы в различных пропорциях в зависимости от способа изготовления препарата.

Поскольку не удалось приготовить ни одного энзима в чистом виде, единственным способом для оценки препаратов энзимов, имеющихся в нашем распоряжении, служит измерение количества вещества, которое гидролизует данным количеством препарата. Для измерения количества работы, выполненной энзимом, нужно исходить из определенного количества гидролизуемого вещества и определенного количества энзимов и проводить реакцию в определенный промежуток времени. Затем нужно определить количество вещества, оставшегося неизменным, или количество образовавшихся продуктов гидролиза. Это устанавливается или непосредственно или путем изменения какого-либо физического свойства, которое изменяется в зависимости от развития реакции. Так например для определения силы действия триптического энзима на казеин измеряют количество казеина, оставшегося неизменным, осаждавая его в его изoeлектрической точке, отфильтровывая и взвешивая. Или мы можем измерить количество азота в фильтрате и таким образом исчислить количество образовавшегося продукта реакции. Если в качестве гидролизуемого вещества взята желатина, наблюдение за реакцией может проводиться путем измерения вязкости раствора.

Там, где это представляется возможным, предпочтительнее определять количество вещества, оставшегося неизменным, поскольку очень часто первичные продукты реакции претерпевают дальнейшие изменения.

Оценка и сравнение отдельных образчиков препарата могли бы быть производимы следующими тремя методами:

1) измерять и сравнивать количество вещества, подвергавшегося действию препарата за определенный промежуток времени, с определенным первоначальным количеством вещества и энзимов.

2) измерять время, необходимое для того, чтобы определенное количество энзима оказало действие на определенное количество вещества;

3) измерять количество энзима, потребное для гидролиза определенного количества вещества за определенный период времени.

Первый способ не приемлем, потому что быстрота реакции зависит от концентрации вещества, оставшегося неизменным, но последнее является само величиной переменной. При очень активном энзиме реакция будет развиваться быстро, но затем замедление темпа реакции наступает гораздо скорее, чем в случае испытания менее активного энзимного препарата — разумеется, при равном весе обеих проб. Чем дольше будет продолжаться испытание образцов, тем более будет сглаживаться разница в количестве вещества, подвергавшегося дей-

ствию энзимов. Этот метод осложняется еще тем, что сам энзим часто уничтожается во время реакции, причем это явление усиливается с увеличением количества образовавшихся продуктов реакции.

Второй и третий методы теоретически одинаково обоснованы, но второй менее удобен, если приходится сравнивать образцы препаратов, резко отличающихся по своей силе. Третий метод следует признать наилучшим, и им пользуются чаще. Вместо того чтобы измерять количество энзимов, потребное для достижения полного гидролиза вещества за данный период времени, проще измерять количество, потребное для растворения определенной части вещества, например 40%. В продолжение первой части реакции процесс протекает с большой точностью и по твердо установленным законам химической кинетики, а в позднейших стадиях процесса действие этих законов затухает рядом привходящих факторов, как, например, соединение энзима с продуктами реакции, последовательные обратимые реакции и т. д.

Активность энзима обратно пропорциональна времени, которое необходимо для разложения определенного количества вещества, или количеству энзимов, которые необходимо для получения указанного изменения вещества в определенный период времени. В своих методах исследования активности энзимов на кератозу и другие растворимые протеиновые вещества Вильсон и Мерилл⁶¹ пользовались выражением

$\frac{1}{hg}$, где h — число часов, нужное для данного изменения вещества, и g — степень концентрации раствора испытываемого энзима (в граммах на литр). Величина g берется достаточно большой, чтобы достигнуть необходимого изменения в течение сравнительно небольшого времени: h является независимой переменной величиной. Трудности работы с нерастворимыми веществами, с коллагеном и эластином, вынуждают для удобства устанавливать величину h по усмотрению и делать g независимой переменной величиной; в этом случае активность измеряется дробью $\frac{1}{g}$.

Липолитическая активность измеряется количеством энзимов, необходимым для получения гидролиза определенного количества жира в определенное время.

Поскольку важно во время этих реакций поддерживать неизменными температуру и величину рН, Вильсон и Мерилл остановились на температуре 40° и значении рН = 7,9, что соответствует условиям наибольшей активности панкреатических энзимов, а также фактическим условиям процесса мягчения в заводском масштабе. Регулирование величины рН производилось при помощи буферных солей. При нерастворимых веществах, требующих размешивания, очень существенно, чтобы размешивание производилось равномерно. Необходимо также исключить возможность действия бактерий, применяя соответствующие антисептики. Некоторые вещества могут быть гидролизваны в известном пределе и при отсутствии в растворе энзима; в таких случаях должны быть проведены контрольные опыты с растворами без энзима и в результаты основных опытов надо внести соответствующие коррективы.

Активность энзимов на кератозу (метод Вильсона — Мерилла)

Активность энзима на кератозу определяется как обратная величина произведения концентрации энзима (в граммах на литр) на число часов, необходимое для растворения 40% наличной кератозы в растворе 2 г/л при 40° и $pH = 7,9$.

Приготовление раствора кератозы. Надо растворить в течение 18 час. 100 г промытого белого телячьего волоса в 1000 см³ двухнормальной NaOH при 25°. Затем медленно прибавлять HCl, пока концентрация водородных ионов не понизится приблизительно до 8,0. Конечная точка может быть установлена достаточно точно при применении красного фенолового и синего тимолового индикаторов. Полученный раствор надо профильтровать через складчатый фильтр из шведской фильтровальной бумаги и к нему долить разбавленной HCl, пока не получится стойкий обильный белый осадок. Прибавлять кислоты больше количества, необходимого для получения осадка, не следует. Затем следует добавить 200 см³ буферного раствора № 2 (см. ниже). Тщательно размешать и слить раствор в высокий цилиндр. Дать осадку отстояться и проверить отстоявшуюся жидкость на полноту осадка, добавив еще буферного раствора № 2. Прибавлять его до тех пор, пока не будет достигнуто полное осаждение. Держать смесь в холодном состоянии, лучше всего в рефрижераторе. Дать осадку отстояться и трижды промыть его посредством декантации.

Смешать осадок с 200 см³ воды и постепенно прибавлять, все время помешивая, нормальную NaOH, пока значение pH раствора не достигнет 8,0, что можно проверить феноловым и тимоловым индикаторами. Продолжать размешивать и, если необходимо, добавлять еще NaOH, чтобы поддерживать значение pH на уровне 8,0, до тех пор пока вся кератоза не перейдет в раствор. Затем перелить в банку с притертой пробкой, положить один кристалл тимола и хранить в рефрижераторе.

Буферный раствор № 1. Сделать 2000 см³ водного раствора, содержащего 61,7 г фосфорнокислого натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$), 60,7 г лимоннокислого натрия ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$), 10,3 г борной кислоты и достаточное количество NaOH или HCl, чтобы придать раствору конечное значение $pH = 8,0$. 100 см³ этого раствора на литр смеси будет поддерживать значение pH, неизменным в течение всего процесса.

Буферный раствор № 2. Сделать 2000 см³ раствора, прибавить 60 г уксусной кислоты и NaOH в количестве, необходимом, чтобы довести pH до 3,6. Когда 50 см³ этого раствора прибавлено к 100 см³ смеси, содержащей 10 см³ буферного раствора № 1 и 0,2 г кератозы, значение pH будет равно 4,1, что соответствует изoeлектрической точке кератозы и точке, при которой она начинает осаждаться.

Растворяющая смесь. Надо определить содержание кератозы в основном растворе следующим способом: смешать при помощи пипетки 10 см³ основного раствора с 80 см³ воды и 10 см³ буферного раствора № 1. Добавить 50 см³ буферного раствора № 2 и дать образующемуся осадку отстояться в течение 30 мин. Затем профильтровать через ватманскую фильтровальную бумагу № 40, которую предварительно надо просушить при 100°, охладить в сушильной камере и взвесить. Промыть осадок четыре раза сильно разведенной HCl (0,00025 N). Высушить фильтровальную бумагу и осевший на ней осадок в шкафу

при 100° в течение ночи, положить в бутылку для взвешивания с притертой пробкой, охладить в эксикаторе и взвесить.

При помощи пипетки влить в литровую колбу такое количество раствора кератозы, которое содержит ровно 2 г кератозы; добавить 100 см³ буферного раствора № 1, разбавить водой до 950 см³ и нагреть до 40°. Взять энзимный препарат в количестве, достаточном для растворения 40%, т.е. 0,8 г кератозы в период от 1 до 3 час. Если будет большая ошибка в первоначальной дозировке энзима, повторить опыт, взяв надлежащее количество. Ориентировочно можно взять 1 г обыкновенного мягчительного панкреатина, патентованного U. S. P. или 0,01 г чистого энзима. Развести энзим в 25 см³ при 40°, прибавив раствор кератозы и довести общее содержимое колбы до 1 000 г. Поставить бутылку в термостат при 40° и отсчитывать время с момента прибавления энзима.

По истечении определенных промежутков времени, например 0,25, 0,5, 1,0, 1,5, 2, 3 и 4 час. взять из колбы пробы по 100 см³ каждая. Взяв пробу, немедленно добавить к ней 50 см³ буферного раствора № 2, дать осадку отстояться в течение 30 мин., профильтровывать через предварительно взвешенную бумагу, промыть разбавленной HCl, высушить и взвесить, как описано выше. Это дает вес нерастворенной части кератозы плюс вес небольшого количества нерастворимого вещества энзимного препарата.

Коррективы. Чтобы внести поправку на нерастворимое вещество энзимного препарата, надо приготовить еще 1 л энзимного раствора, как описано выше, но без прибавления кератозы. Взять 100 см³ этого раствора и обработать его точно таким же образом, как пробы растворяющей смеси. Вычесть полученный вес из веса каждого осадка растворяющей смеси. Часто эти коррективы настолько малы, что ими можно пренебречь. Поскольку процесс длится всего 3—4 часа, нет необходимости вносить какие-либо коррективы на кератозу, растворенную в отсутствии энзима.

Вычисление активности. Количество кератозы, растворенное в конце каждого периода времени на 100 см³ смеси, составляет разность между весом кератозы в начале процесса и ее весом, в остатке после определенного периода растворения. Если представляется необходимым, вносится корректив на нерастворимое вещество, содержащееся в препарате энзима. Процент всего количества кератозы, переведенной в раствор, наносится затем графически как функция времени. Так например на одной пробе коммерческого панкреатина были получены следующие результаты:

Время растворения (в часах)	Количество осадка в г с коррективом на энзиму	Процент раство- ренной кератозы
— 1	0,2020	— 1
0,25	0,1807	10,54
0,50	0,1625	18,55
0,90	0,1350	33,22
1,50	0,1114	45,40
2,95	0,0775	61,98

¹ Первая строка относится к началу процесса растворения.

Эти цифры нанесены графически на рис. 83. Следующей стадией будет нахождение числа часов, потребных для растворения 40% кератозы. Из точки (рис. 83), отмечающей 40%, проводится горизонтальная

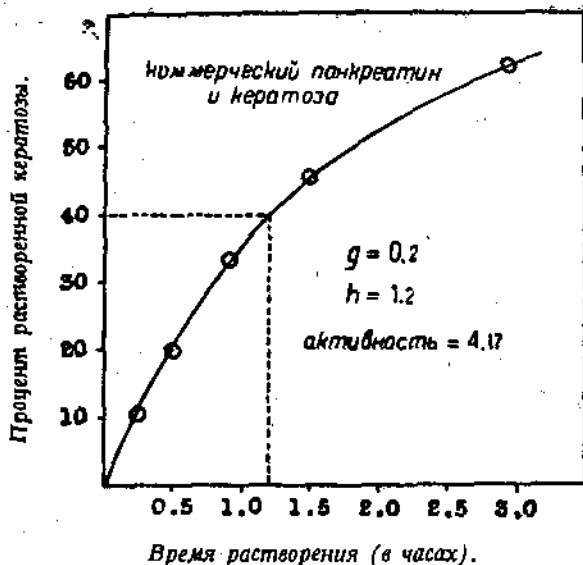


Рис. 83. Растворение кератозы коммерческим панкреатином как функция времени.

выбраны с таким расчетом, чтобы иметь по каждую сторону от точки в 40% растворения по крайней мере еще по две точки.

Активность на эластин (метод Вильсона — Дооба)

Активность данной пробы энзима на эластиновые волокна определяется в виде величины, которая обратно пропорциональна числу граммов энзима, необходимой для удаления всех эластиновых волокон из зольного опойка в течение 24 час. при 40° при значении рН = 9, и взятой на литр. В качестве буферного раствора употребляется раствор фосфорнокислого натрия, в состав которого входит 0,02-мольный раствор фосфорной кислоты и NaOH в количестве, достаточном для доведения величины рН до 7,9. Этого раствора берут около 10 бутылей, каждая емкостью около 500 см³. В бутылки добавляется энзим в постепенно повышающихся количествах. Температура доводится до 40°, и в каждую бутылку погружается полоска зольного обезвоженного и промытого опойка размером приблизительно 50 × 12,5 мм. Бутылки ставятся в термостат при 40° на 24 час., и содержимое время от времени взбалтывают. По прошествии 24 час. полоски опойка вынимаются из бутылок, нумеруются, промываются в проточной воде под краном в течение часа и затем кладутся в 80° спирт. Через день они перекадываются в 90° спирт и еще через день — в абсолютный спирт. После того как образцы опойка оставались в абсолютном спирте приблизительно 12 час., последний заменяют свежим абсолютным спиртом и

линия до пересечения с главной кривой, соединяющей точки, нанесенные на рисунке, на основании наблюдений над процессом. Из точки пересечения опускается перпендикуляр (пунктир) на горизонтальную ось рисунка. Пересечение этого перпендикуляра с горизонтальной осью соответствует периоду времени в 1,2 часа. Для испытания брали 0,2 г энзима на литр. Отсюда $g = 0,2$ и $h = 1,2$, а активность энзима на кератозу $\frac{1}{hg} = 4,17$.

Количество энзима и время должны быть

оставляют в нем опоек еще на полдня. После этого спирт заменяют смесью, состоящей из равных по объему частей чистого спирта и ксилола. Последний в свою очередь заменяется через 12 час. смесью, состоящей по объему из одной части кристаллического фенола и трех частей ксилола, а еще через 12 час. — чистым ксилолом. В чистом ксилоле опоек остается 12 час., после чего раствор заменяется свежим ксилолом, в котором опоек держится еще полдня. После этого полоски опойка пропитывают в расплавленном парафине, сменяя его пять раз с промежутками в один час. Этим заканчивается первая часть опыта, и полоски опойка в запарафинированном виде помещаются в микротом для получения срезов.

Срезы изготавливаются в 30 μ , фиксируются на предметных стеклах, споласкиваются последовательно ксилолом, абсолютным и 95° спиртом и помещаются на 2 час. в краситель Вейгерта, разведенный в пропорции 1:4. Затем препарат споласкивают последовательно 95° спиртом, фенолксилолом и ксилолом. На срез кладут каплю канадского бальзама, накрывают покровным стеклом, и в таком виде он готов для исследования под микроскопом. Наличие эластиновые волокна получают окрашенными в темносиний цвет, что облегчает наблюдение за удалением их под действием энзимов. Сила энзима определяется по действию наиболее слабой концентрации раствора, при помощи которого удалось удалить весь эластин из шкуры в 24 час. Иногда интервалы между растворами различных концентраций берутся настолько большими, что трудно точно измерить активность энзима. Предположим, например, что 0,4 г энзима на литр удалили весь эластин, а следующий взятый для испытания более слабый раствор содержал лишь 0,1 г энзима на литр. Активность измеряется дробью $\frac{1}{g}$. В нашем слу-

чае можно установить лишь очень грубые приблизительные пределы активности, а именно: между 2,5 и 10,0. Если бы надо было вычислить активность с точностью до единицы, то необходимо провести вторую серию анализов с растворами энзима следующих концентраций (в граммах на литр): 0,11; 0,125; 0,167; 0,200; 0,250 и 0,333. Для получения величины активности энзима с точностью до единицы редко требуется более 2 серий срезов по 10 в каждой.

Активность на коллаген (метод Вильсона—Мерилла)

Активность энзима на коллаген определяется как обратная величина количества граммов энзима на литр, необходимого для растворения в течение 3 час. 5 г очищенного гольевого порошка 1 л раствора при 40° и pH = 7,9.

Очищение гольевого порошка. Гольевой порошок для этих анализов готовится из стандартного гольевого порошка следующим образом. 450 г гольевого порошка помещается в стеклянный сосуд, куда вливают 7 л дистиллированной воды. Смесь остается стоять в течение полдня, причем время от времени размешивается; затем содержимое выливается на большой кусок кисей, и из него по возможности отжимается вода. Порошок снова кладут в стеклянный сосуд со свежей дистиллированной водой, и такая операция повторяется 5 раз. Такую же операцию над порошком дважды проводят с 40 объемными унциями

95° спирта, дважды — с 40 объемными унциями смеси из равных частей 95° спирта и ксилола и, наконец, один раз — с 40 объемными унциями чистого ксилола. После отжатия ксилола порошок на некоторое время оставляется под действием струи теплого воздуха, пока не улетучится запах ксилола. Полученный продукт не содержит легко растворимых азотистых веществ и жиров.

Из 450 г первоначального количества гольевого порошка может быть получено около 425 г очищенного продукта.

В таких нерастворимых протеиновых волокнах, как гольевой порошок, скорость гидролиза при помощи энзимов зависит от поверхности вещества, доступной непосредственному воздействию энзима. Для того чтобы скорость гидролиза оставалась по возможности неизменной гольевой порошок просеивается сквозь сито, и в опыт идет лишь та его часть, которая проходит через сито в 20 меш на $6,25 \text{ см}^2$ и задерживается на сите в 40 меш на $6,25 \text{ см}^2$.

Гольевой порошок хранится в склянках с притертыми пробками, чтобы предотвратить большие изменения в содержании влаги в порошке. Производится анализ на содержание воды и коллагена, причем коэффициент для пересчета азота в коллаген принимается в 5,62. Для всех опытов на 100 см^3 жидкости берут гольевого порошка в таком количестве, чтобы содержащийся в нем коллаген равнялся 0,5 г.

Техника испытания. В каждую из склянок с притертыми пробками кладется гольевой порошок в количестве, содержащем 0,5 г коллагена. В каждую бутылку вливается 10 см^3 буферного раствора № 1 (см. испытание на кератозу), 40 см воды и один кристалл тимола или одна капля толуюла для предотвращения влияния бактерий. Склянки ставятся на один час в термостат при 40°. В бутылку № 15 прибавляют 50 см^3 воды; смесь взбалтывается и отфильтровывается. Определяется количество азота в полученном фильтрате, и отсюда выводится количество коллагена, растворенного во время приготовления. В нашем случае фильтрат содержал количество азота, равное 10 мг коллагена, из чего следует сделать вывод, что каждая бутылка содержала $500 - 10 = 490 \text{ мг}$ коллагена к концу периода приготовления.

Две пробы энзима, каждая по 0,1 г, растворяются в небольшом количестве воды. Одна проба, предназначенная для контрольных опытов, кипятится в течение 15 мин., чтобы убить активность энзима. Затем каждая проба разводится до объема в 100 см^3 . В бутылки № 1—7 немедленно после отмачивания в течение 1 час. опускается раствор активного энзима, причем в каждую последующую по порядку бутылку раствора закладывается энзима больше, чем в предшествующую. Общий объем содержимого всех бутылок доводится до 100 см^3 . В бутылки № 8—14 вливается такое же количество раствора, но с прокипяченным энзимом. Энзимы берутся в таких количествах, чтобы получить значительное разнообразие концентрации раствора. В данном случае в бутылки № 1—7 было положено соответственно: 0,5, 1, 3, 5, 7, 10 и 20 мг энзима. Если в результате первой серии анализов окажется, что взятые концентрации энзима недостаточны для точного выявления степени концентрации, определяющей силу энзимов, то необходимо провести вторую серию анализов.

При смешивании энзимного раствора, воды и жидкости, содержащей гольевой порошок, все они должны иметь температуру в 40°.

Бутылки в течение всего процесса должны находиться в термостате также при 40°. Отсчет времени начинается с того момента, когда был добавлен энзим, и ровно через 3 часа бутылки вынимаются из термостата. Содержимое бутылей фильтруют через сухой фильтр до тех пор, пока не получится совершенно прозрачная жидкость. Затем определяется содержание азота в фильтрате, и делается пересчет на коллаген ($N \times 5,62$).

Полученные результаты наносятся на график как функция концентрации энзима (рис. 84). Верхняя кривая дает число миллиграммов азота в пересчете на коллаген, содержащееся в фильтратах, полученных из растворов активной

энзимы. Крестики на пунктирной линии внизу рисунка означают те же числа для фильтратов из растворов с прокипяченной энзимом. Количество коллагена, переведенного в раствор самым энзимом, представляется в виде разности между этими двумя кривыми и показано жирной непрерывной линией. Следует отметить, что, вычитая результаты растворения в жидкости с прокипяченным энзимом из результатов раствора активного энзима, мы получаем необходимые коррективы на азот. Последний образ-

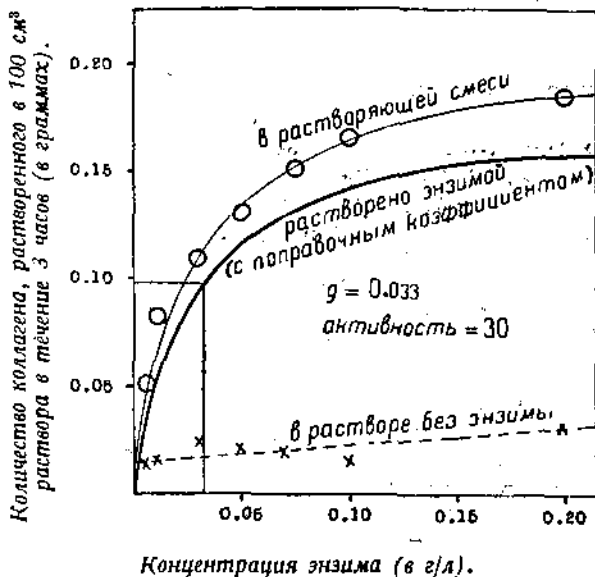


Рис. 84. Растворение очищенного гольевого порошка коммерческим панкреатином как функция концентрации энзима.

зовался в растворе от энзима и от отмачивания гольевого порошка.

Цифры активности энзима на коллаген выводятся из скорректированной кривой энзима. Начальное количество коллагена в момент добавления в раствор энзима равнялось 490 мг; 20% этого количества составят 98 мг. Проводя линии, как это показано на рис. 84, получаем, что переход в раствор 98 мг коллагена произошел при концентрации энзима 0,033 г/л. Активность данной пробы энзима равняется $\frac{1}{g} = \frac{1}{0,033} = 30$.

Было бы рискованно считать, что полученные этим методом величины могут быть непосредственно применены к мягчению голья. Для того чтобы действовать на коллагеновые волокна внутри шкуры энзим должен диффундировать. Скорость диффузии энзима может, однако, зависеть от ее природы. Энзим может обладать высокой активностью на коллаген, но слабой силой диффузии, и вследствие этого будет дей-

ствовать на шкуру слабее, чем более слабый энзим с более высокой способностью к диффузии. Этим, вероятно, объясняются результаты, показанные в табл. 27, где активность энзима на гольевой порошок не совпадает с действием его на голье опойка.

Активность на казеин

Действие энзима на казеин включается в настоящее исследование лишь потому, что панкреатические энзимы часто расцениваются по их протеолитической активности на казеин. На самом же деле действие препаратов панкреатина на растворение казеина не имеет никакого отношения к его способности растворять кератозу, эластин или коллаген.

Одним из наиболее распространенных методов измерения растворяющего действия энзима на казеин является хорошо известный метод Фульда-Гросса, описанный во многих работах по физиологической химии. Этим методом измеряется количество энзима, необходимое для перевода без остатка в раствор в течение 1 час. определенного количества казеина. Результаты выражаются в условных единицах Фульда-Гросса, где значение 100 указывает, что 1 мг энзима может перевести в раствор 100 мг казеина ровно в 1 час.

Метод Фульда—Гросса. Растворяют 100 мг казеина, приготовленного по Гамерштейну в 2 см³ 0,05 N NaOH, слегка нагревая его, и разводят водой до объема в 50 см³. Растворяют 100 мг энзима в воде и разводят до объема 500 см³. В 10 пробирок, взятых для опыта, вводят при помощи пипетки по 5 см³ казеинового раствора. В каждую последующую пробирку кладут большие по объему количества энзимного раствора в следующей постепенности: 0,0; 0,2; 0,4; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 5,0 см³. Прибавляют воды, пока объем каждой пробирки будет равняться 10 см³, встряхивают пробирки и ставят их на 1 час в термостат при температуре 40°.

Приготавливают раствор из 55 см³ спирта, 5 см³ безводной уксусной кислоты и 45 см³ воды. Спустя час в каждую пробирку вливают по три капли этой смеси. Образование осадка указывает на существование казеина, не перешедшего в раствор. Если во всех пробирках образуется осадок, испытание должно быть повторено с более сильными концентрациями энзима. Если, наоборот, ни в одной пробирке не образуется осадка, испытание необходимо повторить с более слабыми концентрациями энзима.

Активность энзима измеряется наиболее низкой концентрацией, которая в состоянии растворять все количество казеина в течение часа. Так например в данном испытании после добавления смеси осадок образовался в первой, второй и третьей пробирках; в остальных осадка не оказалось. Четвертая пробирка представляет самую низкую концентрацию энзима, которая в течение часа перевела в раствор весь содержащийся казеин. В этой пробирке заключалось 0,7 см³ энзимного раствора, или 0,14 мг энзима.

По методу Фульда Гросса активность измеряется соотношением казеина и энзима. В данном примере активность энзима будет равняться $\frac{10}{0,14} = 71$. Более точное определение активности может быть полу-

чено повторной серией анализов на десяти пробирках с меньшими интервалами между концентрацией отдельных растворов.

Метод Фульда-Гросса имеет два явно слабых места. Наиболее серьезный его недостаток в том, что он не предусматривает регулирования величины рН во время процесса. Второе слабое место то, что моментом окончания считается полное растворение казеина, тогда как за конечную точку предпочтительнее брать момент частичного растворения казеина, например 40%.

Метод Норсбропа. Более удовлетворительный метод описан Норсбропом¹⁸. Он почти точно воспроизводит технику метода, описанного выше для кератозы. Отличие от первого метода лишь в следующем. Основной раствор готовится из чистого казеина, несколько граммов которого растворяется в 100 см³ буферного раствора № 1 и 900 см³ воды. Казеин, не перешедший в раствор, осаждается прибавлением буферного раствора из уксуснокислого натрия уксусной кислоты, значение рН которого равно 4,7. Буферный раствор берется в количестве, необходимом для доведения конечного значения рН до 4,7 (изоэлектрическая точка казеина). Промывка производится 0,0015 N HCl. Активность выражается величиной $\frac{1}{hg}$ совершенно так же, как и для кератозы.

Активность на жиры

Почти совершенно нет работ по вопросу о действии панкреатических энзимов на жировые составные части шкуры при процессе мягчения. Однако панкреатин содержит липазы — энзимы, обладающие способностью расщеплять жиры. Поэтому всякое измерение активности энзимов мягчителей было бы неполным без определения их жирорасщепляющей, или липолитической, активности. В этой области не существует исследовательной работы с натуральными жирами шкуры, а потому применяется методы, в которых для расщепления служит оливковое масло. Опишем два из этих опытов. Следует твердо помнить, что относительная активность двух энзимов по отношению к оливковому маслу может сильно разниться от их относительной активности по отношению к жирам шкуры.

Метод Вильштетера—Вальдшмидта—Лейтца и Меммена.²⁶ Липолитическая активность пробы энзима определяется как обратная величина числу граммов энзима, необходимого для гидролиза 24% от 2,5 г чистого оливкового масла в течение часа при следующих условиях.

В каждую из 7 небольших склянок с притертыми пробками отвешивается по 2,5 г чистого оливкового масла (число омыления равно 185,5) и прибавляется 12 см³ следующего буферного раствора: 670 см³ 0,1 N NaH₂Cl, 330 см³ 0,1 N NH₄OH и 200 см³ воды. В каждую колбу опускаются следующие весовые количества энзима (в граммах): 0,0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15 и 0,20. Колба, не содержащая энзима, служит контрольной. Немедленно после введения энзима колбы встряхиваются рукой в течение 3 мин., затем их помещают в термостат при 40° на 57 мин., так чтобы масло и энзим находились один час в соприкосновении.

По истечении часа содержимое каждой колбы выливается в колбу, содержащую 50 см³ смеси из пяти частей нейтрального спирта и одной

Части нейтрального этилового эфира. Туда же прибавляют 10 капель спиртового фенолфталеина и титрируют 0,1N NaOH до получения устойчивого розового оттенка.

При этой титрации поглощение щелочи происходит за счет:

- 1) свободной жирной кислоты, которую освободили энзимы;
- 2) свободной жирной кислоты, заключающейся в масле;
- 3) буферного вещества и
- 4) самих энзимов.

Для вычисления липолитической активности энзимов необходимо знать количество свободной жирной кислоты, освобожденной энзимами (п. 1). Для этого необходимо вычесть из общего результата остальные части. Пп. 2 и 3 являются величинами, константными для всех опытов данной серии, а потому они просто исключаются. Корректив на энзимы находим, титруя раствор, содержащий 500 мг энзимов 0,1N NaOH. В анализе, приводимом в качестве примера, 500 мг энзимы поглотили 4,7 см³ 0,1N NaOH, что дает корректив 0,0094 см³ на 1 мг энзимов.

Необходимо также знать, какие данные получатся при полном омылении масла. Эту величину мы определяем посредством деления числа омыления Кэттсдорфера, полученного обычным путем, на соотношение $\frac{5,61}{2,5} = 2,244$, где 5,61 — число миллиграммов КОН, эквивалентное 1 см³, а 2,5 — вес масла в анализе. Таким образом титрация всей жирной кислоты выразится: $\frac{185,5}{2,224} = 82,7$ см³. Соотношение скорректированной титрации, растворяющей смеси, к 82,7 дает процент масла, гидролизованного энзимом. Следующая таблица служит примером.

Титрация (кубические сантиметры) (N/10 NaOH).

Количество энзима в мг	Общее	За вычетом контрольного опыта	Корректив на энзим (г)	Процент гидролизованного вещества $\frac{100}{82,7}$
Отсутствуют	7,6	0,0	0,0	0,0
10	9,0	1,4	1,4	1,7
150	11,7	4,1	3,6	4,4
100	18,5	10,9	10,0	12,1
200	30,8	23,2	21,3	25,7
500	44,0	36,4	31,7	38,3

Цифры процента гидролизованного масла наносятся графически против количества энзимов, и вычерчивается плавная кривая. На кривой отмечается точка, соответствующая растворению 24%, что соответствует 0,19 г энзима. Отсюда липолитическая активность $\left(\frac{1}{g}\right)$ равна 5,2.

Метод Вольгемута.²³ В качестве показателей липолитической активности энзима принимается количество кубических сантиметров 0,1N раствора едкого натра, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, освобождаемых из 10 г эмульсированного оливкового масла 0,1 г испытываемого энзима в течение 2 час. при температуре 40°.

При изучении этого метода Вильсон и Мерилл поступали следующим образом. В три маленькие колбы отвешивалось по 10 г оливкового масла. В каждую колбу опускалось по капле фенолфталеинового раствора — индикатора, после чего растворы титровались раствором 0,25N NaOH. Смесь все время энергично размешивалась, пока не принимала легкий розовый цвет. Колбы помещались в термостат при 40°. С промежутками около 5 мин. в колбы № 1 и 2 опускалось по 1 г испытываемого энзима. Смесь сильно размешивалась. Время введения энзима отмечалось. В течение всего периода растворения, продолжавшегося 2 часа, смесь через каждые 15 мин. сильно размешивалась. В колбу № 3 добавлялась 0,1 г испытываемого энзима и 5 см³ воды, которая предварительно кипятилась 15 мин., чтобы убить энзиму.

По окончании периода растворения в каждую колбу прибавлялось по 30 см³ смеси из одной части нейтрального эфира и пяти частей нейтрального спирта, и смесь титровалась 0,1 N NaOH до получения стойкого розового цвета. Из титрации полученных в результате испытания двух растворов с активным энзимом была выведена средняя арифметическая. Результаты опытов с третьей колбой вычитались из среднеарифметического. Полученная разность представляет собой величину липолитической активности энзима. Этот метод имеет преимущество в смысле скорости, но в отношении точности следует отдать предпочтение методу Вильштетера.

Сравнение методов

Семь описанных выше методов для определения различных видов активности энзимов были использованы Вильсоном и Мериллом³² при изучении ими девяти образцов панкреатических энзимов, которые встречаются на рынке в качестве мягчителей. Результаты анализов представлены в табл. 29.

Таблица 29

Образчики панкреатина №	Активность на						
	казеин (F—G)	казеин (N)	коллаген	эластин	кератозу	на жиры (Wt)	на жиры (Wo)
1	3	7	4,3	40	2,4	17,2	46,5
2	7	14	3,3	11	4,2	3,4	1,2
3	22	14	1,8	10	4,5	4,0	18,5
4	33	52	6,1	17	11,5	4,4	10,5
5	60	114	12,1	25	23,3	5,2	53,0
6	83	133	13,3	20	27,3	1,8	31,0
7	167	308	31,3	20	45,0	4,3	29,5
8	143	—	30,0	0,4	86,0	1,4	0,5
9	333	770	38,5	50	133,0	0,9	0,7

Энзимные препараты перечислены в порядке их возрастающей оценки по методу Фульда — Гросса на казеин, потому что этот метод имеет более широкое распространение в практике рыночной оценки панкреатина. В следующей графе приводятся оценки по методу Норсерапа, и хотя они следуют в общем в том же порядке, как и оценки по Фульду —

Гросса, но количественно от них отличаются. Так например метод Фульда—Гросса указывает, что образец № 3 более чем в три раза сильнее № 2; метод Норсропа дает им совершенно одинаковую оценку. Метод Норсропа в действительности является более надежным, потому что он включает контроль над величиной рН и за момент окончания испытания принимает растворение известного процента казеина.

Цифры для кератозы следуют в том же порядке, как и для казеина; неполное количественное совпадение указывает на случайный, возможно, характер этого явления. Порядок показателей по коллагену значительно отличается от цифр по казенну, тогда как данные по эластину не имеют уже никакой связи ни с каким другим рядом.

В последних двух графах (жиры) цифры по Вильштетеру следует предпочесть данным, которые получены методом Вольгемута, потому что первый метод обеспечивает лучший контроль значения рН и дает результаты, которые значительно легче воспроизвести. Оба метода ясно показывают, что панкреатины, используемые для смягчения шкур, действительно обладают ясно выраженной способностью расщеплять жиры. Однако разнообразие оценок их протеолитических активностей указывает на то, что было бы неосторожно принимать цифры, полученные на анализах с оливковым маслом, как количественное измерение действия энзима на жиры шкуры.

Эта работа выявила следующие важные факты:

- 1) отдельные энзимы, входящие в состав рыночного панкреатина могут быть представлены в нем в весьма изменчивых пропорциях;
- 2) при измерении активности панкреатина на то или иное вещество необходимо для опытов брать самое вещество, а не его суррогаты;
- 3) при определении ценности какого-либо панкреатина для смягчения необходимо измерять действие препарата на отдельные главные составные вещества шкуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Becker H., Bacteriological reactions in the leather industry. «Z. öffent. Chem.», 10, 447, 1904.
2. Cruess W. and Wilson F. H., A bacterial study of the bating process. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 8, 180, 1913.
3. Falk K. G., The chemistry of enzyme action. Second edition. 1924, A. C. S. monograph. Chemical Catalog Co, New York.
4. Hollander C. S., Studies of the strength of proteolytic enzymes in the process of bating. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 17, 638, 1922.
5. Krall L., Ferments in the tannery. Société Anonyme anc. B. Siegfried, Zofingue, Switzerland. Private bulletin, 1918.
6. Long J. H. and Hull M., On the optimum reaction in tryptic digestion. «J. Am. Chem. Soc.», 39, 1015, 1917.
7. Marriot R. H., A critical examination of new and old theories of the bating process. «J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.», 10, 132, 1926.
8. Merrill H. B., Effect of temperature on bating. «Ind. Eng. Chem.», 19, 382, 1927.
9. Merrill H. B. and Fleming J. W., The action of trypsin on calfskin. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 22, 139, 274, 1927.
10. Michaelis L. and Davidsohn H., The dependence of the action of trypsin upon hydrogen-ion concentration. «Biochem. Z.», 36, 280, 1911.
11. Northrop J. H., The effect of the concentration of enzyme on the rate on digestion of proteins by pepsin. «J. General Physiol.», 2, 471, 1920.
12. Northrop G. H., The significance of the hydrogen-ion concentration for the digestion of proteins by pepsin. *Ibid.*, 3, 211, 1920.

13. Northrop G. H., The mechanism of the influence of acids and alkalis on the digestion of proteins by pepsin or trypsin. *Ibid.*, 5, 263, 1922.
14. Röhm O., U. S. patent 886, 411, May 5, 1908.
15. Röhm & Haas Co, Some observation on the histology of bated skins. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 17, 542, 1922.
16. Röhm & Haas Co, Further observations on the histology of bated skins. *Ibid.*, 18, 516, 1923.
17. Röhm & Haas Co, Bating and its relation to other processes. *Ibid.*, 19, 81, 1924.
18. Rosenthal G. J., Biochemical studies of skin. *Ibid.*, 11, 463, 1916.
19. Seymour-Jones, Alfred, The physiology of the skin. *J. Soc. Leather Trades Chem.*, 4, 60, 1920.
20. Sherman H. C. and Neun D. E., An examination of certain methods for the study of proteolytic action. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2199, 1916.
21. Sherman H. C. and Neun D. E., Action of pancreatic enzymes upon casein. *Ibid.*, 40, 1138, 1918.
22. Stiasny E. and Ackerman W., The action of trypsin on collagen and the influence of neutral salts upon this action. *Kolloidchem. Beihefte*, 17, 219, 1923.
23. Stiasny E. and Das Gupta S. R., The influence of neutral salts on the action of trypsin on gelatin. *«Collegium»*, no 658, 57, 1925.
24. Thomas A. W., A noteworthy effect of bromides upon the action of malt amylase. *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1501, 1917.
25. Thomas A. W. and Seymour-Jones F. L., The hydrolysis of collagen by trypsin. *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1515, 1923.
26. Willstaetter R., Waldschmidt-Leitz E. and Memmen F., Pancreatic enzymes. I. Determination of pancreatic fat hydrolysis. *Z. physiol. Chem.*, 126, 93, 1923.
27. Wilson J. A., The mechanism of bating. *«Ind. Eng. Chem.»*, 12, 1087, 1920.
28. Wilson J. A. and Daub G., A critical study of bating. *Ibid.*, 13, 1137, 1921.
29. Wilson J. A. and Gallun A. F., The points of minimum plumping of calf skin. *Ibid.*, 15, 71, 1923.
30. Wilson J. A. and Merrill H. B., Another important rôle played by enzymes in bating. *Ibid.*, 18, 185, 1926.
31. Wilson J. A. and Merrill H. B., Methods for measuring the enzymes activities of bating materials. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 21, 2, 1926.
32. Wilson J. A. and Merrill H. B., Activities of pancreatic enzymes used in bating upon different substrates. *Ibid.*, 21, 50, 1926.
33. Wohlgemuth J., *Grundriss der Fermentmethoden*. 1913. J. Springer, Berlin.
34. Wood J. T., The puering, bating and drenching of skins. 1912. K. & F. N. Spon, London.
35. Wood J. T., The properties and action of enzymes in relation to leather manufacture. *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, 1135, 1921.
36. Wood J. T., Notes on the constitution and mode of action of the dung bate. *J. Soc. Chem. Ind.*, 17, 1011, 1898.
37. Wood J. T. and Law D. J., Enzymes concerned in the puering or bating process. *Ibid.*, 31, 1105, 1912.

XI

КИСЕЛИ И ПИКЕЛЬ

Перед самым дублением величина рН раствора, поглощенного гольем и находящегося с ним в состоянии равновесия, должна быть приведена к значению, наиболее соответствующему применяемому способу дубления.

Во время золки величина рН-раствора была 12,5; во время процесса мягчения она понизилась до 7,5. Перед самым дублением, независимо от применяемого способа дубильного процесса, значение рН раствора должно быть сильно снижено против 7,5. При растительном дублении значение рН соков обычно ниже 5,0, а при хромовом — ниже 4,0. Употребляя дубильные соки, содержащие избыток кислоты, можно достигнуть понижения величины рН в самом дубильном соку. Но этого очень трудно добиться на тех заводах, где нет строго химического контроля.

Кисели

При выделке некоторых видов кожи голье до процесса дубления и после мягчения принято пропускать через так называемый кисель. Иногда даже процесс мягчения, как излишний, совершенно опускается, и голье непосредственно после промывки, вслед за обезволаживанием, получает кисель. Кисели приготавливаются из смеси воды 30—35° с отрубями в пропорции 5 — 10 г отрубей на 1 л воды. Смеси дают бродить, причем образуются органические кислоты. Голье загружается в гашиль с киселем. На некоторых заводах для брожения имеются особые чаны, и голье получает лишь вполне чистый отстоявшийся кислый раствор. Кислоты растворяют всю известь голья и приводят его в более соответствующее для дубления состояние. Кроме того отруби производят своего рода очистку голья, поглощая грязь и жиры. Процесс киселевания продолжается обычно несколько часов. Об окончании процесса может судить лишь опытный практик (по внешнему виду голья).

Во время процесса киселевания происходит большое выделение газов, вследствие чего шкуры всплывают на поверхность. Газы обыкновенного киселя по Вуду⁶ имеют следующий состав (в %):

Углекислый газ	25,2
Сероводород	следы
Кислород	2,5
Водород	46,7
Азот	26,0

Состав кислот:

Муравьиная кислота . . .	0,03 г/л
Уксусная . . .	0,20 "
Масляная . . .	0,1 "
Молочная . . .	0,79 "

Других веществ образуется небольшое количество; важнейшее из них — триметиламин.

Доказано, что крахмал отрубей превращается в глюкозу и декстрин под действием амилалитического энзима, цереалина, открытого Медж Мурис (Mege Mouries).³ Энзим этот похож на транслокационную диастазу, описанную Брауном (Brown) и Моррисом (Morris)⁴ в их труде о прорастании семян трав. Он превращает крахмал в декстрин и глюкозу, тогда как обыкновенный солодовый диастаз превращает крахмал в декстрин и мальтозу. Действие цереалина значительно медленнее, чем диастаза. Образовавшийся сахар ферментируется при помощи бактерий (*Bacillus furfuris*), причем образуются названные выше органические кислоты. Важнейшая кислота — молочная. Уксусная кислота образуется непосредственно из глюкозы без всякого предварительного спиртового брожения, вызываемого дрожжами. При наблюдениях опытного человека процесс киселевания редко приносит какие-либо неприятности, но последние не исключены. Если кислотность киселя возрастает слишком быстро и шкуры во-время не вынуть, то они слишком набухают и могут окончательно испортиться в силу гидролиза, особенно, если температура киселя была очень высока. Трудно сказать о той роли, которую играют энзимы в этом процессе гидролиза. Повидимому, опасность этого рода может быть предотвращена добавлением соли к сокам с целью уменьшить нажор в самом его начале.

И. С. Роджерс (Rogers)⁴ исследовал влияние молочной и уксусной кислот на набухание гольевого вещества и нашел, что максимальная степень набухания независимо от того, какая была взята кислота, наблюдалась при $pH = 2,3$. При добавлении таннидов набухание уменьшалось.

Перечисляя повреждения голья при неудовлетворительном контроле над процессом киселевания, Вуд⁵ указывает, что началом современной практики киселевания является открытие свойств соли предупреждать порчу голья от чрезмерного нажора к кислом растворе.

Иногда процесс брожения происходит не совсем нормально, и кисель вместо кислого получается слабо щелочным, часто синевато-черного цвета, что объясняется присутствием хромогенных бактерий. В таких случаях в голье развиваются протеолитические организмы, и для спасения от порчи голье необходимо немедленно погрузить в раствор соли и кислоты.

Если брожение сопровождается слишком быстрым выделением газа, то голье может быть повреждено вследствие образования газа внутри самого голья; газы прорываются сквозь лицевой слой и образуют небольшие отверстия (побои). Подобный же по внешности порок вызывают протеолитические бактерии, развивающиеся в лицевом слое; каждая колония таких бактерий образует небольшое отверстие. Это обычно является результатом ведения процесса киселевания при слишком высокой температуре. Высокая температура, особенно при наличии

избыточной кислотности, может вызвать увеличение гидролиза коллагена, и готовая кожа получится губчатой и пустой на-ощупь.

Если во время киселевания началось развитие бактерий на лицевом слое, то в готовом товаре образуются грязные полосы, как будто кожа была оцарапана. Эйтнер² доказал, что причиной этих полос являются особые бактерии *Bacillus megaterium*, образующие слизистую пленку на лицевом слое, который поражается протеолитическим энзимом, выделяемым бактериями.

Вуд и Вилькоккс (Wilcox)⁷ нашли, что если кислоты, которые обычно входят в состав киселя, взять в чистом растворе и в той пропорции, в какой они входят в состав киселя, то они будут воздействовать на голье так же, как и кисели, но только значительно быстрее. Поскольку было установлено, что активным элементом в процессе киселевания являются образующиеся при этом кислоты, то кожевники и стали заменять кисель чистыми растворами органических кислот, как например, молочной, уксусной. Этими растворами можно пользоваться без всяких опасений, прибавляя кислоты в такой пропорции, чтобы держать раствор нейтральным по испытанию на метилоранж. Часто пользуются соляной кислотой вследствие ее дешевизны, но контроль за ней более труден. Такой обработкой голье освобождается от извести и получает к тому же достаточное количество кислоты; благодаря этому не падает кислотность обыкновенных растительных дубильных соков, в которые затем поступает голье.

Если при киселевании были даже применены чистые растворы кислот, то все-таки нельзя установить одинаковых правил для всех без исключения заводов. Если растительные дубильные соки содержат значительное количество солей и других растворимых нетаннидов, то киселевание можно безопасно производить при более низких значениях pH. Если же применяют свежие дубильные соки, содержащие сравнительно небольшое количество нетаннидов, то возникает опасность порчи голья вследствие ритмического нажора (см. гл. V), который происходит от падения величины pH киселей ниже известного фиксированного значения, зависящего от состава дубильного сока. Этого можно избежать прибавлением к дубильным сокам соли. Однако такое средство иногда так же нежелательно, как и самый нажор, потому что при прибавлении соли многие дубильные соки дают осадок.

Вобщем, чем чище первый дубильный сок, куда поступает голье непосредственно вслед за киселеванием, тем с большей внимательностью должно вестись наблюдение за самим процессом киселевания.

Нередко случается, что применяемые дубильные соки содержат легко ферментирующийся сахар, который беспрерывно переходит в органические кислоты. В таких случаях самое киселевание до процесса дубления становится нежелательным, так как роль киселей выполняют тогда сами дубильные соки, а образующиеся известковые соли предохраняют голье от ритмического нажора. Если применялось киселевание до погружения голья в такие соки, то в соках может оказаться излишек кислотности, что повлечет за собою порчу кожи.

Можно применять самые различные методы: один завод может пользоваться киселеванием и дубильными соками с малым содержанием кислот, другой может применять соки с большим содержанием кислот

и совершенно опустить операцию киселевания, причем на обоих заводах получится готовый товар, одинаковый по качеству.

Сказанное одновременно объясняет, почему нельзя дать одинаковые рецепты для процессов мягчения, киселевания, обеззолки и т. д., которые были бы применимы на любом кожевенном заводе. Все основные производственные процессы на любом кожевенном заводе тесно переплетены между собой, и изменение одной какой-либо операции, хотя бы в сторону улучшения, неизбежно вызывает соответствующее изменение почти во всех остальных операциях.

Пиклевание

Процесс пиклевания в основном различается от киселевания тем, что при нем соль применяется вместе с кислотой. В прошлом практиковалась обработка голья после золки и мягчения в чане с раствором разбавленной серной кислоты, пока оно несколько не разбучивалось. После этого голье погружали в насыщенный раствор поваренной соли, которая задерживала нажор. В настоящее время более принято применять кислоту вместе с солью; предварительное разбучивание признано излишним, а иногда даже нежелательным. Вполне удовлетворительный для разных целей пикель составлялся большей частью из обыкновенного раствора поваренной соли с прибавлением нужного количества серной кислоты. Пикель применяют для самых различных целей, преимущественно же для подготовки шкур к хромовому дублению и для сохранения голья в течение неопределенно долгого времени.

При подготовке голья к хромовому дублению наиболее желательная концентрация кислоты определяется степенью основности хромовых соков. Чем выше концентрация кислоты в пикеле, тем быстрее стремится система к состоянию приблизительного равновесия. Более того, чем больше кислоты поглощается гольем, тем быстрее идет во время процесса проникновение хромовых солей внутрь голья. С другой стороны, если концентрация кислоты слишком велика, то степень усвоения хрома гольем будет заметно уменьшаться до тех пор, пока излишек кислоты не будет нейтрализован во время дубления прибавлением двууглекислой соды, буры или других веществ.

Преимущество пиклевания перед киселеванием заключается в чрезвычайной легкости химического контроля. Если концентрация соли не опускается ниже полумоля, то контролирование пикеля может производиться простым титрованием с применением метилоранжа в качестве индикатора. Независимо от меняющихся количеств извести, содержащейся в голье перед пиклеванием, все шкуры могут быть приведены в одинаковое состояние простым регулированием концентрации кислоты, так что в конце концов шкуры приходят в равновесие с раствором той же концентрации. Таким образом пиклевание получает исключительно большое значение при хромовом дублении в качестве незаменимого стабилизатора. Если состояние кислотности поддерживается в 0,05 N или выше, то для пиклевания легких шкур достаточно нескольких часов, но при более легких растворах или для тяжелых шкур голье должно оставаться в пикеле всю ночь. В растворах кислоты выше 0,01 N отпадает всякая опасность развития

бактерий в голье. Присутствие соли вполне достаточно для предупреждения излишнего нажора при любом значении pH, так что процесс может считаться совершенно безопасным, если конечно соблюдать должную предосторожность.

Для консервирования голье после мягчения достаточно привести его в состояние равновесия с раствором, содержащим 1 моль поваренной соли и 0,01 моля серной кислоты в литре. Затем соки можно последовательно использовать для других партий голье, так как образующийся сернокислый кальций растворяется в кислом растворе. Пиклевание голье производится в гашилях. После того как равновесие установилось, шкуры вынимают, и им дают обтечь. В таком влажном состоянии голье может сохраняться в течение многих месяцев.

Если такое голье приходится затем дубить растительными соками, то последние дают осадок под влиянием соли и кислоты, содержащихся в голье. В таких случаях приходится предварительно производить процесс, обратный пиклеванию: голье обрабатывают в гашилях, содержащих полумольный раствор поваренной соли, куда прибавляют буру в такой пропорции, чтобы получить нейтральную реакцию на метилоранж. Когда состояние равновесия вполне установится, голье переносится в промывной чан и промывается проточной водой, после чего оно вполне готово для дубления. Эта операция отпадает при хромовом дублении.

При контроле пиклевания не следует думать, что уменьшение концентрации кислоты вызывается лишь нейтрализацией извести. В понижении кислотности принимают участие еще два фактора. После процесса мягчения голье обычно содержит по весу до 80% воды и лишь 20% коллагена, и уменьшение кислотности частично обуславливается разбавлением этой водой. Автором этого труда было найдено, что 1 г коллагена соединяется приблизительно с 0,00133 2-эквивалент кислоты. При учете уменьшения концентрации кислоты, вызванного разбавлением водой, с одной стороны, и соединением с коллагеном — с другой, можно приблизительно определить количество кислоты, затраченной на нейтрализацию извести.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown and Morris, «J. Chem. Soc.», 57, 458, 1890.
2. Eitner W., «Gerber», 204, 1898.
3. Mouries M., «Compt. rend.», 37, 351, 1853; 38, 505, 1854; 43, 1122, 1856; 48, 431, 1859; 50, 467, 1860.
4. Rogers J. S., The plumping of hide power by lactic and acetic acids. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 17, 611, 1922.
5. Wood J. T., The puering, bating and drenching of skins. 1912. E. & F. N. Spon, London.
6. Wood J. T., The properties and action of enzymes in relation to leather manufacture. «Ind. Eng. Chem.», 13, 1135, 1921.
7. Wood J. T. and Wilcox W. H., Further contribution on the nature of bran fermentation. «J. Soc. Chem. Ind.», 12, 422, 1893.

XII

ОЦЕНКА ДУБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ошибки официального метода определения танинов

Если вспомнить условия равновесия системы протеинов, изложенные в гл. V, то становится ясно, что официальный метод базируется на двух неправильных предпосылках. Первая предпосылка состоит в том, что гольевой порошок соединяется только с танидами; вторая — что раствор, поглощаемый порошком, содержит такую же концентрацию, как и окружающий его раствор. Надо отметить, что первое предположение влечет за собой значительно большие ошибки, чем второе. Уже давно, еще в 1903 г., Проктер и Блокей (Blockey),⁸ показали, что гольевой порошок удаляет из раствора значительные количества таких нетанидов, как галловая кислота, хинон, катехин. Видисон и Керн¹⁴ доказали это еще более убедительно, подвергая чистые растворы галловой кислоты анализу на таниды по методу A. L. C. A.¹ Путем изменения концентрации кислоты или количества гольевого порошка можно добиться любых результатов. Табл. 30 и 31 показывают, что содержание танидов в образце при определении по официальному методу уменьшается с повышением концентрации раствора и повышается с увеличением массы гольевого порошка. При применении раствора в 1 г галловой кислоты на 1 л этот метод показывает содержание 60% танидов в испытуемом образце, несмотря на то, что они в нем в сущности отсутствуют.

Таблица 30

Результаты анализа чистых растворов галловой кислоты по методу A. L. C. A.

47 г влажного гольевого порошка
при 73% влажности на 200 см³ раствора.

Галловая кислота в г/г	Нетанида в %	Танида в %
8,88	54,0	46,0
4,44	47,1	52,9
2,22	43,8	56,2
1,11	40,4	59,6

¹ Американский союз химиков-кожевников.

Влияние изменения количества гольевого порошка на количество таннидов в растворе галловой кислоты (по методу A. L. C. A.)

Гольевой порошок с 73%, влажности в 2 г на 200 см ³	Нетанниды в %	Танниды в %
5	91,8	8,2
10	86,0	14,0
25	69,6	30,4
50	52,1	47,9
75	43,7	56,3

Первоначальный метод Вильсона — Керна определения таннидов

С целью избежать ошибок метода A. L. C. A. Вильсон и Керн¹⁴ выработали способ для точного определения того, что на практике принято называть таннидами, т. е. той части растворимых растительных дубильных материалов, под действием которых желатина выпадает из раствора и которые образуют с кожными волокнами соединения, стойкие в воде. Основной принцип выработанного метода состоит в том, что соответствующее количество дубильного раствора встряхивается с известным количеством очищенного кожного порошка до тех пор, пока все танниды не будут удалены из раствора, что определяется испытанием с желатиной и поваренной солью. Выдубленный гольевой порошок затем промывается для удаления растворимых веществ, в том числе и нетаннидов, воспринятых из раствора кожным порошком. Эти нетанниды являются причиной больших ошибок метода A. L. C. A. Порошок затем тщательно высушивают и принятым для растительного дубления способом определяют содержание в нем таннидов. Из полученных данных уже легко можно вычислить процентное содержание таннидов в исходном материале.

Для того чтобы показать приемлемость своего метода, Вильсон и Керн выбрали восемь типичных дубильных материалов, отличающихся между собой различной степенью вяжущей способности. Были исследованы наиболее распространенные на американском рынке виды дубителей, как то: квебраховый экстракт и четыре жидких экстракта — из дубовой коры, коры лиственницы, каштанового дерева и желтого дерева. Кроме того были исследованы остиндский гамбир в виде пасты, сумах из Палермо, состоящий из листьев и маленьких цветочков, и гемлоковая кора из лесов Висконсины. Экстракты были растворены в горячей воде, медленно охлаждены и приготовлены должным образом. Кора и сумах были мелко размолоты и экстрагированы. Использовались лишь экстрагируемые части, и экстракт доводился до определенного объема. При каждом опыте 12 г гольевого порошка с определенным содержанием гольевого вещества помещались в банку емкостью 0,25 л с широким отверстием и резиновой пробкой. Туда прибавляли 200 см³ раствора дубильного материала и вместе встряхивали в течение 6 час.

Количество материала, которое могло быть взято для анализа, определялось тем количеством таннидов, которое гольевой порошок способен извлечь в течение 6 час. С другой стороны, старались брать по возможности больше дубильного материала, так как чем меньше взято таннидов на единицу порошка, тем метод менее точен, поскольку процент таннида вычисляется по разности. Всякий раз, когда после 6-часового встряхивания раствор давал при испытании желатиной и солью муть или осадок, — испытание повторялось с меньшим количеством экстракта.

Продубленный порошок промывался встряхиванием в продолжение 30 мин. с 200 см³ воды и отжимался через полотно. Операция промывания повторялась до тех пор, пока вода не становилась бесцветной и не переставала давать окраски с хлорным железом. Такие нетанниды, как галловая кислота, дают темную окраску при прибавлении раствора хлорного железа. За исключением экстрактов из желтого дерева и каштана, отличающихся вообще в некотором отношении от других экстрактов, для всех других экстрактов требуется не менее 12 промываний, чтобы полностью освободить порошок от нетаннидов. Это показывает, что для обыкновенных экстрактов различие между таннидами и нетаннидами весьма велико. Гольевой порошок при экстракте из желтого дерева приходилось промывать 50 раз, а при каштановом экстракте 25 раз, чтобы освободить его от растворимых веществ, дающих темную окраску с хлорным железом. Все промывные воды испытывались при помощи раствора желатины — поваренная соль, и во всех случаях получалась отрицательная реакция.

Промытый порошок высушивался при комнатной температуре в течение 24 час. или дольше, а затем подвергался анализу на содержание воды, золы, жира и гольевого вещества. Процентное содержание гольевого вещества определялось путем умножения на 5,62% содержания азота. Разность между 100 и суммой, показывающей процентное содержание воды, золы, жиров и гольевого вещества, принималась как процент содержания таннидов в продубленном порошке. Число частей таннидов на 100 частей гольевого вещества, деленное на число частей дубильного материала, использованного на единицу гольевого вещества, составляет процентное содержание таннидов в исходном дубильном материале. Результаты опытов над 8 образцами дубильных материалов приведены в табл. 32.

Сравнение методов А. Л. С. А. и Вильсона—Керна

Методы А. Л. С. А. и Вильсона—Керна дают совершенно различные результаты. Вследствие этого желательно провести тщательное сравнение этих методов, особенно потому, что тогда можно лучше уяснить сущность процесса растительного дубления, а одновременно и самое понятие «танниды». Следует напомнить, что подавляющее большинство определений таннидов, встречающихся в литературе, получены или методом А. Л. С. А. или каким-либо другим методом, основанным на принципах метода А. Л. С. А. Метод Вильсона—Керна представляется пока слишком новым, чтобы претендовать на общее признание,

Дубильный материал	Материал в г/г	Вода	Зола	Жир	Гольевое вещество (N × 5,02)	Танины (по рв.-ности)	На 100 г гольевого вещества		Танины в дубильном материале в %
							Танины в г	Ирраст.-ное дубиль-ного матери-ла в г	
Квебрахо	18,8	11,56	0,14	0,35	74,92	13,03	17,39	36,8	47,26
	18,8	11,42	0,08	0,35	75,05	13,10	17,46	36,8	47,45
	11,5	13,81	0,08	0,30	77,53	8,33	10,74	22,6	47,52
Гемлоковая кора	150,0	9,94	0,12	0,24	76,54	13,16	17,19	287,9	5,97
	100,0	10,73	0,13	0,28	79,39	9,47	11,93	191,9	6,22
	75,0	12,76	0,05	0,28	79,53	7,38	9,28	147,1	6,31
Дубовая кора	67,5	12,54	0,07	0,12	74,76	12,51	16,73	131,6	12,71
	45,0	11,19	0,09	0,24	79,36	9,12	11,49	87,6	13,12
	25,0	13,53	0,05	0,34	81,00	5,08	6,27	48,9	12,82
Кора лиственницы	67,5	12,59	0,09	0,13	75,61	11,58	15,32	131,6	11,64
	45,0	13,65	0,09	0,30	77,90	8,06	10,35	87,7	11,80
	25,0	16,52	0,08	0,25	78,65	4,50	5,72	48,9	11,76
Каштановое дере-во	67,5	12,43	0,11	0,05	75,76	11,65	15,38	131,6	11,89
	45,0	12,82	0,13	0,19	78,54	8,32	10,59	87,7	12,08
	37,5	12,05	0,10	0,21	80,74	6,90	8,55	71,7	11,92
Сумах	93,8	11,39	0,16	0,36	74,92	13,17	17,58	179,3	9,80
	62,5	12,26	0,23	0,31	78,38	8,82	11,25	119,5	9,41
	37,5	11,75	0,12	0,37	81,97	5,79	7,06	73,5	9,64
Желтое дерево	48,8	12,82	0,13	0,17	77,35	9,53	12,32	95,0	12,97
	32,5	12,83	0,09	0,25	80,09	6,74	8,42	63,3	18,30
	26,3	12,43	0,12	0,25	81,43	5,77	7,09	51,2	13,85
Гамбир	50,0	12,08	0,18	0,19	81,44	6,11	7,50	97,4	7,70
	49,5	11,77	0,26	0,28	81,70	5,99	7,33	94,7	7,74
	29,0	13,06	0,14	0,35	82,74	3,71	4,48	56,5	7,93

Анализ дубильных материалов

Таблица 33

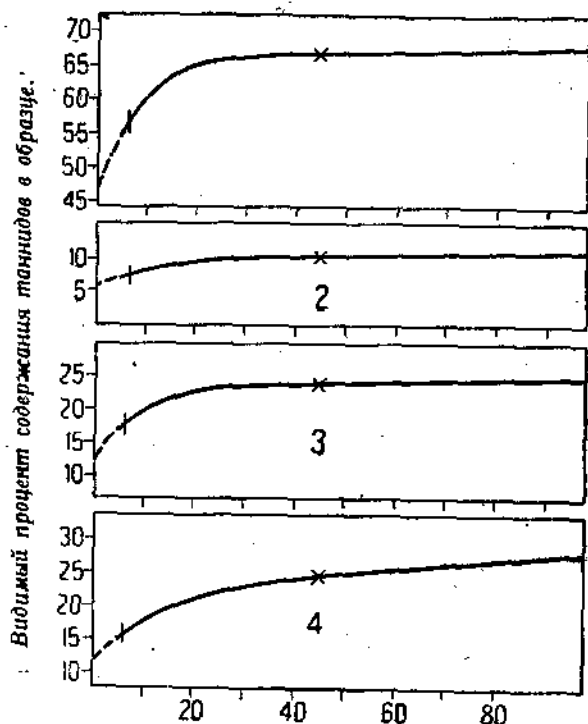
Дубильный материал	Вода	Метод А. Л. С. А.			Метод Вильсона-Керна	Процент ошибок в методе А. Л. С. А.
		Нерастворимые вещества	Растворимые вещества			
			танниды	танниды	танниды	
Квебрахо	17,87	7,16	6,96	68,01	47,41	43
Гемлоковая кора	8,90	74,33	8,71	10,06	6,17	63
Дубовая кора	52,66	3,68	19,46	24,20	12,88	88
Кора лиственницы	51,08	5,88	20,99	22,14	11,71	89
Каштановое дерево	58,90	1,50	13,80	25,80	11,90	117
Сумах	9,25	47,20	17,99	25,56	9,61	166
Желтое дерево	46,05	3,45	10,63	39,87	13,37	198
Гамбир	51,12	5,36	18,57	24,95	7,79	220

Вильсон и Керн для своих опытов проанализировали обоими методами 8 материалов. Результаты приведены в табл. 33. Процентная ошибка метода А. Л. С. А. исчислена при предположении, что метод Вильсона—Керна правилен. Хотя ошибки по методу А. Л. С. А. громадны, но они, возможно, не так уж велики. Ошибки эти окажутся значительно меньшими, если принять во внимание большее количество таких таннидов, как галловая кислота, которая по методу А. Л. С. А. относится к таннидам, как это можно видеть из таблицы 30 и 31.

Необходимость уточнить метод А. Л. С. А. была ясно показана опытами с галловой кислотой. Эта необходимость еще более подчеркнута подобными же опытами с настоящими дубильными растворами. Результат изменения пропорций гольевого порошка с растворами восьми дубильных материалов показан в табл. 34 и на рис. 85, 86, 87. На рис. 85 и 86 короткие вертикальные линии показывают наименьшие количества гольевого порошка, которые необходимо взять, чтобы целиком извлечь танниды из растворов по методу А. Л. С. А., как это определяется испытанием с желатиной и поваренной солью. Крестики обозначают

соответствующее количество гольевого порошка, требующегося по методу А. Л. С. А. Начальные точки показывают процентное содержание таннидов, определяемое по методу Вильсона—Керна, а пунктирные части кривых получены путем экстрагирования.

Количество гольевого порошка, которое требуется при применении метода А. Л. С. А. до сих пор с научной точки зрения не может считаться обоснованным. Если исходить из принципов данного метода, то значения, приведенные в табл. 34, могут быть признаны правильными; так как растворы во всех случаях были полностью обездублены. Это нужно иметь в виду при применении цифр содержания таннидов,



Граммы влажного гольевого порошка на 200 см³ дубильных соков.

Рис. 85. Влияние изменения количества гольевого порошка при определении таннидов по методу А. Л. С. А.

1—квасцовый экстракт, 2—гемлокковая кора, 3—экстракт дубовой коры, 4—экстракт из коры лиственницы.

Влияние количества гольевого порошка
на процентное содержание таннидов по методу A. L. C. A.

Дубильные материалы	г/г	Влажный голье- вой порошок (73% воды) для обесдубливания 200 № дубиль- ного раствора в г	Средний % таннидов по методу A. L. C. A.	Ошибка в % по методу A. L. C. A.
Квебрахо	3	93,3 46,7 26,7 13,3 6,7	68,18 67,56 66,61 64,36 57,56	44 43 40 36 21
Гемлоковая кора	20	93,3 46,7 26,7 13,3 6,7	10,98 10,60 9,76 9,35 7,98	78 72 58 52 29
Дубовая кора	4,11	93,3 46,7 23,3 11,7 5,9	25,02 24,59 24,01 22,09 18,77	94 91 88 72 46
Кора леспецины	4,37	93,3 46,7 23,3 11,7 5,9	28,10 24,52 21,97 19,10 16,24	140 109 88 63 39
Каштановое дерево	15	93,3 46,7 26,7 23,3 16,0	26,87 25,80 24,59 23,52 22,49	126 117 107 98 89
Сумах	4	93,3 46,7 23,3 11,7 5,9	24,98 25,05 24,47 23,45 21,45	160 161 155 144 123
Желтое дерево	8	93,3 46,7 26,7 13,3 9,3	40,48 39,47 38,21 36,27 35,67	203 195 186 171 167
Гамбир	4,58	93,3 46,7 23,3 11,7 5,9	29,04 25,60 22,56 17,22 13,38	273 229 190 121 72

встречающихся в литературе, которые найдены методом A. L. C. A. или другими аналогичными методами.

Как и следовало ожидать, наибольшие ошибки в методе A. L. C. A. получаются с такими материалами, в которых отношение между не-таннидами и таннидами наибольшее. Квебрахо дает наименьшую

ошибку, так как он имеет наименьшее количество нетанидов. Однако, если квебрахо смешивается с галловой кислотой для того, чтобы до-

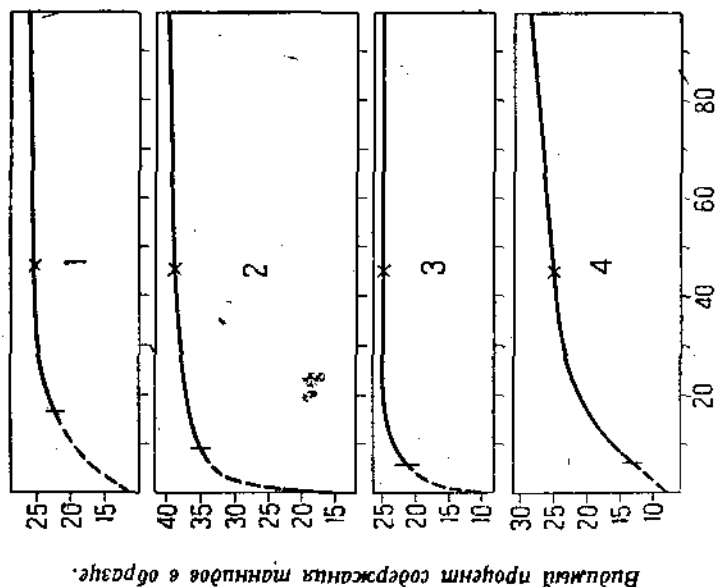


Рис. 86. Влияние изменения количества гольевого порошка при определении танинов по методу А. Л. С. А. 1 — экстракт из каштанового дерева, 2 — экстракт желтого дерева, 3 — листья скиммистого сушаха, 4 — экстракт гамбиров.

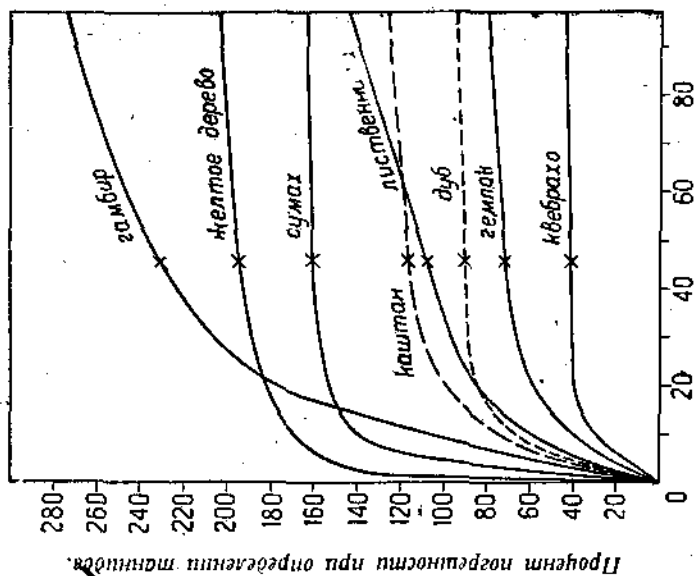


Рис. 87. Влияние изменения количества гольевого порошка на погрешность при определении танинов по методу А. Л. С. А.

вести отношение между нетанидами и танидами до таких же размеров, как например в гамбире, то ошибка увеличивается и становится такой же, как и при гамбире. Это можно видеть из табл. 35.

Сравнение двух методов выявило один факт, имеющий важное практическое значение: дубильные материалы, которые дают наимень-

Смесь квебрахового экстракта и галловой кислоты

Влажный сырой гольевой порошок (73% воды), примененный для извлечения таннидов из 200 см ³	Данные анализа смеси из 5 ч. квебрахового экстракта и 9 ч. сухой галловой кислоты по методу A.L.C.A.				Метод Вильсона—Керна	% погрешности метода A.L.C.A. в присутствии			
	вода	нерастворимые вещества	растворимые вещества			таннины	одного экстракта (из диагр. 90)	галловой кислоты	1 г гамбира
			нетаннины	таннины					
Дубильные соки в г									
93,3	5,80	3,96	33,87	56,37	16,93	44	233	273	
46,7	5,80	3,96	37,14	53,10	16,93	43	214	229	
23,3	5,80	3,96	44,07	46,17	16,93	39	173	190	
11,7	5,80	3,96	53,39	36,85	16,93	33	118	121	
5,9	5,80	3,96	63,34	26,90	16,93	18	59	72	

шие ошибки при методе A.L.C.A., обладают наибольшей вяжущей способностью и наоборот — дающие наибольшие ошибки обладают наименьшей вяжущей способностью. Порядок расположения дубильных материалов в табл. 33 представляет собою ряд дубителей с постепенно понижающейся вяжущей способностью, хотя конечно строгого параллелизма не проведено. Обычно считают, что квебрахо и гемлоковая кора отличаются наибольшей, а сумах и гамбир — наименьшей вяжущей способностью. Это указывает на известную связь, существующую между вяжущей способностью, с одной стороны, и соотношением между нетаннидами и таннидами — с другой. Вяжущая способность, повидимому, зависит еще от быстроты соединения таннидов с протенинами. В опытах, перечисленных в табл. 32, гольевой порошок в течение 3 час. поглощает из квебраховых соков вдвое больше таннидов, чем из соков гамбира в течение 6 час. Если же прибавить достаточное количество галловой кислоты и крепкого квебрахового сока, чтобы получилось такое же отношение нетаннидов к таннидам, как и в гамбире, то гольевой порошок в течение 6 час. не удаляет всех таннидов. При добавлении к сокам реактива желатина — поваренная соль после шестичасового встряхивания образовывался большой осадок, указывающий на значительное понижение вяжущей способности. Что понижение это влияет на замедление процесса дубления, доказывается еще тем фактом, что гольевой порошок в состоянии полностью извлечь из раствора все таннины в течение 24 час. Это также объясняет собою умеренное действие дубильных соков, бывших много раз в употреблении и, следовательно, аккумулялировавших большое количество нетаннидов.

Пolemика, вызванная опубликованием метода Вильсона—Керна, послужила стимулом для исследований свойств дубильных материалов. На 17-м годичном собрании американской ассоциации химиков-кожевников вокруг метода Вильсона—Керна развернулась большая дискуссия. Оппозиция доказывала, что низкое содержание таннидов объясняется потерей их во время операций. Согласились на том, что определенная часть таннидов в соках образует стойкую связь со

шкурой только после долгого контакта с гольем и что значительная часть танидов, которые уже соединились с гольевым порошком, удаляется в результате промывки, применяемой методом Вильсона—Керна. Однако в подтверждение этих мнений не было приведено никаких обоснованных данных.

Действие промывки

Описанные различия в свойствах некоторых дубильных материалов послужили причиной широко распространенного мнения, что некоторые таниды образуют более стойкие соединения со шкурой, чем другие. Например предполагают, что таниды гамбира образуют со шкурой менее стойкое соединение, чем таниды гемлоковой коры. Предполагают, что смеси дубильных материалов обладают иными свойствами, чем отдельные материалы, входящие в эти смеси.

Вильсон и Керн,¹⁷ применяя свой метод, тщательно изучили возможные потери танидов при промывке и пришли к заключению, что эти потери очень малы и не могут оказать никакого влияния на результаты определения содержания танидов. Табл. 36 показывает, что для значительного числа дубильных материалов получаются одинаковые результаты, независимо от того, промывались ли продубленные порошки 15, 25 или 50 раз. С теоретической точки зрения дубление представляет собою обратимый процесс, но быстрота гидролиза настолько мала, что не может иметь значения для метода Вильсона—Керна, который одинаково применим для обоих видов дубильных материалов, обладающих как слабой, так и сильной вяжущей способностью.

Таблица 36

Влияние обильной промывки продубленного гольевого порошка на процентное содержание танидов по методу Вильсона—Керна

Экстракты	Экстракт в 200 см ³ раствора	Гольевого вещества в порошке, использованного для извлечения танидов из 200 см ³ раствора в %	Процентное содержание танидов в экстракте. Значение получ. из анализа дублем гольевого порошка, промытого		
			15 раз	25 раз	50 раз
Квебрахо	3,80	10,44	48,84	47,25	46,90
Гамбир	10,00	10,44	7,87	7,89	7,67
Смесь гамбир-квебрахо ¹	6,90	10,44	20,67	20,34	20,43
Каштановое дерево	13,60	10,32	— ²	13,99	13,93
Гемлоковая кора	13,00	10,32	23,47	23,38	23,50
Смесь кашт. и гемлоковой коры ³	13,30	10,32	— ²	18,73	19,05
Дубовая кора	13,60	10,40	15,52	15,36	15,55
Кора лиственницы	13,60	10,32	— ²	11,29	11,28
Сумах	13,00	10,39	16,36	16,29	16,39
Мимозовая кора	8,00	10,32	24,66	24,16	24,73

¹ Смесь из 19 частей твердого квебрахового экстракта и 50 частей экстракта гамбир.

² Смесь из 68 частей каштанового экстракта и 65 частей экстракта гемлоковой коры.

³ Исчисления не производились, так как вода пятнадцатой промывки дала реакцию на нетаниды с хлорным железом.

Переход нетаннидов в танниды

Критикуя метод Вильсона — Керна, Шульц (Schultz)¹⁸ говорит: «Мы взяли нетанниды и промывные воды и выпаривали их под сильным вакуумом до первоначального объема в 200 см³. Затем этим раствором продубили гольевой порошок и путем вычислений нашли определенное процентное содержание таннидов». Шульц упоминает также, что сгущенный сок дает положительную реакцию для таннидов с реактивом желатина — поваренная соль. С первого взгляда может показаться, что обездубленные соки и промывные воды до сгущения действительно содержали танниды. Таков, очевидно, был взгляд Шульца. Вильсон и Керн подтвердили экспериментальное открытие Шульца анализом образца экстракта гамбира при помощи своего нового метода. Обездубленный сок и 15 промывных вод, которые не давали реакции на желатину — поваренную соль, были сгущены до 200 см³, после чего оказалось, что с этим реактивом соки дали большой осадок. Когда же эти соки после сгущения были вновь разбавлены до 3 200 см³, то они вновь давали большой осадок с реактивом желатина — поваренная соль. Это указывает на то, что во время сгущения в растворах происходят какие-то важные химические изменения. Другой образец гамбира был проанализирован по новому методу, и было обнаружено, что он содержит 7,94% таннидов. Соки без таннидов и 17 промывных вод, общим объемом 3 600 см³, были выпарены до 250 см³ и анализированы новым методом. Было найдено, что они содержат 5,56 части таннидов на 100 частей оригинального экстракта. Экстракт, таким образом, содержал 13,5% таннидов. Детальные результаты приведены в табл. 37.

Таблица 37

Экстракт гамбир

Из 200 см³ раствора, содержащего 9 г экстракта, были выделены танниды при помощи 12 г воздушн. сухого гольевого порошка, с держащего 10,4 г гольевого вещества. Затем продубленный порошок 17 раз промывался, причем объем промывки вод равнялся 3 000 см³. Оставшиеся раствор и промывные воды были сгущены до 200 см³ и обездублены 12 г свежего гольевого порошка, который промывался обыкновенным образом.

Анализ воздушносухого продубленного порошка	Гольевой порошок, продубленный в:	
	оригинальном растворе	концентрированных промывных водах
Вода	17,31	16,24
Зола	0,16	0,14
Жир (экстракция хлор-формом)	0,39	0,42
Гольевое вещество ($N \times 5,62$)	78,86	79,38
Танниды (по разности)	5,28	3,82
При пересчете на 10 г гольевого вещества:		
Найдено таннидов в г.	6,87	4,81
Взято материала в г.	86,54	86,54
Процент таннидов в экстракте	7,94	5,56

Общее содержание таннидов в гамбире, имевшихся первоначально или образовавшихся во время концентрации промывных вод, составляет 13,5%.

Чтобы показать, что указанное возросшее количество таннидов могло соединиться с гольевым порошком, если бы оно было в первоначальном растворе, Вильсон и Керн сделали новый раствор этого экстракта, концентрировали и разбавляли его несколько раз и затем анализировали по новому методу. Они нашли 12,69% таннидов. Если бы сгущение продолжалось несколько дольше, вероятно была бы достигнута или даже превзойдена указанная выше цифра — 13,5. Результаты приведены в табл. 38.

Таблица 38

Экстракт гамбир (тот же, как и в табл. 37)

60 г экстракта растворялись в 1 л воды. Раствор сгущался до 250 см³ и затем снова растворялся до 1 л. Эта операция повторялась три раза, а в четвертый раз раствор разбавлялся до 2 л. 200 см³ раствора, содержащие 6 г оригинального экстракта, были освобождены от таннидов 12 г воздушносухого гольевого порошка, содержащего 10,37 г гольевого вещества, которые затем были промыты обычным порядком.

Анализ воздушносухого продубленного порошка в %

Вода	18,23
Зола	0,18
Жиры (экстрагированы хлороформом)	0,42
Гольевое вещество ($N \times 5,62$)	75,62
Танниды (по разности)	5,55

На 100 г гольевого вещества:

Найдено таннидов	7,34 г
Использовано дубильного материала в г.	57,86 г
Таннидов в экстракте	12,69%

Несмотря на большое изменение дубильных соков вследствие их сгущения, анализ, сделанный по методу A.L.C.A., не обнаружил этих изменений, как это видно из табл. 39. Концентрирование дубильных соков и последующее растворение вызвали увеличение процентного содержания таннидов по новому методу с 7,94 до 12,69, а при применении метода A.L.C.A. увеличение составляет только от 26,14 до 26,40%. Эта разница настолько мала, что может быть приписана ошибке анализа. Причина столь малой разницы, очевидно, та, что нетанниды, которые превращаются в танниды, вначале поглощаются гольевым порошком, хотя потом легко удаляются при промывках.

Таблица 39

Экстракт гамбир (тот же, как и в табл. 37)

Оба раствора — оригинальный, показанный в табл. 37, и обработанный, приведенный в табл. 38 — были соответствующим образом растворены и проанализированы по методу A.L.C.A.

	Содержание в экстракте в %	
	в оригинальном растворе	в обработанном растворе
Нерастворимые вещества ..	7,66	8,62
Нетанниды	18,33	17,57
Танниды	26,14	26,40

До сих пор, за отсутствием достаточных данных, точно не установлено, какие химические процессы участвуют в превращении нетаннидов в танниды. Повидимому, при этом встречаются процессы: окисление, конденсация и полимеризация. Можно представить, что галловая кислота при соответствующих условиях превращается в дигалловую кислоту. Это тем более возможно, что полимер дигалловой кислоты обладает дубящими свойствами. Растворы чистой галловой кислоты не дают никакой реакции на танниды, но Вильсон и Керн нашли, что после кипячения в течение некоторого времени они дают объемистый осадок при прибавлении раствора желатина — поваренная соль и приобретают способность дубить. Раствор, освобожденный от таннидов, который не дает реакции на танниды, может дать сильную реакцию при простом пропускании через него кислорода. Подобное же действие оказывает длительное соприкосновение с воздухом. Очевидно, метод Вильсона — Керна дает ценные данные для изучения превращения нетаннидов в танниды и может быть применен для изучения образования таннидов в природе и для обогащения коры.

Влияние времени хранения

Превращение нетаннидов в танниды, очевидно, весьма важно для двух факторов, имеющих большое значение у кожевников, вырабатывающих тяжелые кожи. Эти факторы — продолжительность процесса дубления и длительность хранения кожи. На упомянутом выше совещании А. Л. С. А. Альсон (Alson)¹ заметил, что подошвенная кожа, продубленная медленно, не только не содержит больше таннидов, но действительно требует меньше дубильных материалов, чем кожа, выдубленная скорым дублением.¹ В частном сообщении Проктер обратил внимание автора на тот факт, что кожа, пролежавшая долгое время перед промывкой, содержит больше таннидов, чем если бы она была промыта немедленно после дубления. Многие критики утверждают, что метод Вильсона—Керна не надежен еще потому, что он не включает в число таннидов всех тех материалов, которые соединились бы с гольевым веществом при долгом лежании. Этот аргумент однако слаб, так как метод Вильсона—Керна предлагает очень удовлетворительные способы для изучения свойств различных дубильных материалов в зависимости от долгого хранения. Применение метода для изучения 10 экстрактов, встречающихся на рынке, и их смесей, показано в табл. 40.

Интересно отметить, что ни в одном случае хранение в течение целого года не увеличивало содержания таннидов до таких пределов, как это дает метод А.Л.С.А. Гольевой порошок, продубленный гамбиром и хранившийся в течение года, содержал такое же количество таннидов, какое было получено простой концентрацией раствора перед дублением, как это показано в табл. 37 и 38. Изменение в содержании таннидов, происходящее под влиянием хранения, вероятно, того же характера, как описано выше при превращении нетаннидов в танниды.

¹ Факт этот опровергается данными заводской практики заводов СССР, где разница составляет около 20% в пользу скорого дубления.

В производстве верхней кожи растительного дубления влияние хранения, возможно, не столь заметно. Вильсон и Керн нашли, что кожа,

Таблица 40

Влияние срока хранения на процентное содержание танинов в коже

Три порции гольевого порошка, в 12 г каждая, были употреблены для обездубливания 200 см² раствора дубильных материалов, приводимых в табл. 36. Одна порция гольевого порошка промывалась 25 раз немедленно после дубления, а остальные две высушивались без промывки. Из этих двух порошков один промывался 25 раз через каждые 30 дней, другой — тоже 25 раз — по истечении одного года.

Экстракты	% танинов по расчету на первоначальное количество экстракта			
	Метод Вильсона—Керна			Метод А.Л.С.А.
	промыт тотчас после дубления	промыт после 30 дней хранения	промыт после 1 г. хранения	
Квебрахо	47,25	53,00	54,59	60,87
Гамбир	7,89	10,49	13,13	25,61
Смесь гамбир — квебрахо	20,34	23,92	25,34	33,22
Каштан (древесина)	13,99	18,02	18,36	25,70
Гемлоковая кора	23,38	24,87	25,46	26,68
Смесь каштан — гемлок	18,73	20,45	21,25	25,64
Дубовая кора	15,36	17,23	20,08	26,19
Кора дистевеницы	11,29	13,22	18,73	22,96
Сумах	16,29	17,94	17,96	25,51
Кора мимозы	24,16	25,89	26,61	33,55

хранившаяся в течение 3 лет на заводе, при анализе методом А. Л. С. А. содержала лишь около 50% танида, израсходованного на нее при производстве. Итак, почти половина танидов исчезла. Но когда был применен новый метод контроля, то было обнаружено, что количество танидов, израсходованных в производстве и оказавшихся в готовой коже, примерно, одинаково и что разница не превышает предела обычной экспериментальной ошибки.

В производстве подошвенной кожи влияние долгого хранения более заметно. Метод Вильсона — Керна в практических целях может быть применен на заводах, вырабатывающих подошвенные кожи. Для этого продубленный порошок до промывки следует держать достаточно долгое время в сухом виде в условиях, соответствующих хранению подошвенной кожи. Метод А. Л. С. А. менее применим для тяжелых кож, чем для легких верхних кож. Это доказывают следующие данные, полученные автором настоящего труда. Из 100 кг танидов, поступивших в экстракционное отделение и определенных методом А. Л. С. А., в готовой коже в виде связанного танида оказалось лишь только 39 кг. Потери дубильных материалов, расход соков и размер растворимых в воде веществ из кожи были определены методом А. Л. С. А. Если принять во внимание все эти потери, то все же остается большая уценка, которую нельзя объяснить одним утверждением, что метод А. Л. С. А. дает при анализах слишком высокие значения.

Влияние значения pH

Томсон, Сешакхалем (Seshachalam) и Гассан (Hassan) ¹⁹ изучали влияние добавления уксусной и соляной кислот к экстрактам: квебраховому, мимозовому, мангровому, гамбирному, миробалану, каштановому и дубовому. Они нашли, что прибавление малых количеств кислоты оказывало влияние на результат определения танинов. На рис. 88, взятом из работ Вильсона и Керна, показано изменение количества танинов, определяемых по методу А. Л. С. А., и по методу Вильсона — Керна при изменении значений pH.

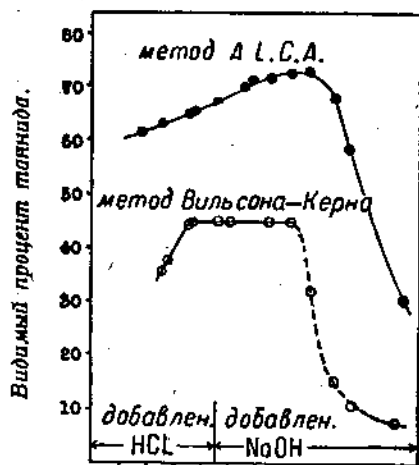


Рис. 88. Влияние pH на определение танинов в образце квебрахового раствора.

бражены на кривых рисунка, чтобы показать влияние величины pH на скорость дубления.

Вслед за последней работой Роджерса, ⁹ Кноуса (Knowles) ⁸ Аткина ¹ и др. значение величины pH для официального определения танинов получило общее признание.

Новый метод Вильсона — Керна для определения танинов

В целях упрощения Вильсон и Керн ¹⁸ внесли изменения в свой метод, не уменьшая, однако, точности его. Результаты, получаемые от обоих методов, всегда одинаковы. Сущность видоизмененного метода такова.

Приготовление гольевого порошка. Достаточное количество стандартного гольевого порошка, или его эквивалент, промывается дистиллированной водой для удаления растворимых веществ. Затем он промывается этиловым спиртом для обезвоживания и ксилолом для удаления спирта. После просушки он годен для употребления. Одновременно можно приготовить запас на целый год.

Раствор танинда. Раствор танинда для анализов готовится точно так же, как и в методе А. Л. С. А., или по временному интернациональному методу. Для каждого определения необходимо не менее 100 см³ фильтрата.

Определение танинов. Берут 2 г специально приготовленного голевого порошка определенной влажности и кладут в 170-г банку с широким отверстием. Туда прибавляется 100 см³ профильтрованного дубильного раствора, и все это помещается во вращающийся ящик и взбалтывается в течение 6 час. Рекомендуется держать раствор в холодном состоянии и промывать холодной водой, чтобы продубленная часть голевого порошка не разлагалась. Так рекомендуется поступать в жаркую погоду.

Смесь порошка и раствора промывается в экстракторе конструкции Вильсона—Керна, изображенном на рис. 89. Этот экстрактор состоит из трех стеклянных частей, плотно пришлифованных одна к другой. Небольшой кусок 283-г стандартной белой хлопчатобумажной фильтровальной ткани, приготовленный под полотно, располагается над нижним выходным отверстием части В. Ткань подвизывается нитками, туго охватывающими желобок. Части В и С соединяются, и кран открывается. Порошок и раствор промывается в части В. Раствор проходит через открытый кран в мензурку, возвращается обратно в аппарат, пока не сделается вполне прозрачным и не перестанет давать реакции на танины путем прибавления капли свежеприготовленного раствора из 10 г желатины и поваренной соли 100 г/л.

Присутствие осадка указывает на наличие танинов. В таком случае опыт следует повторить, применяя более слабый раствор дубильного материала. Если танины отсутствуют, то клапан закрывается; часть В до половины наполняется водой и надевается на часть А с закрытой пробкой.

Остальная часть промывного аппарата представляет собою резервуар с дистиллированной водой, расположенный над экстрактором. Последний обычно располагают на следующем этаже и соединяют с экстрактором резиновой трубкой, проведенной к А. Кран в А широко открыт, и быстрота притока воды регулируется 500 см³ в час посредством клапана в С, который соединен с отводной трубой. Так как промывка обычно заканчивается в 12 час., то удобнее начать промывку вечером с таким расчетом, чтобы она была полностью закончена к началу следующего дня. Однако промывание не следует прекращать до тех пор, пока промывная вода не станет совершенно бесцветной и не будет темнеть при прибавлении капли хлорного железа. Порошок после промывки кладется в бюхневскую воронку и насколько возможно обезвреживается отсасыванием. Затем его оставляют в течение ночи на открытом воздухе для просушки, которую заканчивают в вакуум-сушилке, откуда через два часа вынимают и взвешивают. После того порошок еще раз помещают в сушилку и взвешивают для проверки достаточности просушки. Увеличение в весе сухого порошка показывает количество танинов, находящихся в 100 см³ исходного дубильного раствора.

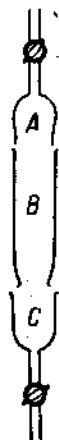


Рис. 89. Стеклянный аппарат для промывки, применяемый при методе Вильсона—Керна для определения растворимого в воде вещества кожи или для анализа танинов. Общая длина экстрактора в монтированном виде 45 см.

Чувствительность реактива желатина — соль на танинды

Для испытания присутствия таниндов в соках обычно прибавляют каплю из раствора 10 г желатины и 100 г соли на литр воды. Осадок или муть указывает на присутствие таниндов. Эта реакция подвергалась многочисленным исследованиям уже более столетия. Ее чувствительность, как средство для обнаружения таниндов в растворе, была недавно изучена Томасом и Фриденом¹⁰. Они нашли, что прибавленная желатина полностью осаждается, когда отношение желатины к таниндам в растворе не превышает 0,5; большой излишек желатины препятствует осаждению.

Томас и Фриден изучили осаждение таниндов желатиной при различных значениях pH и концентраций соли. Применяя раствор желатины без соли, они добились максимального осаждения танинда в чистом растворе при значении pH в 4,4; при значении pH ниже 4,0 или выше 5,0 растворы показывали опалесценцию, но не давали осадка. Влияние прибавления соли заключалось в том, что увеличивались границы между значениями pH, при которых получались осадки. Прибавление соли, повидимому, не оказывало никакого влияния на чувствительность реакции между pH=4 и 5. Применяя различные рыночные экстракты, эти ученые нашли, что оптимальные значения pH для осаждения танинда желатиной лежат в пределах от 3,5 до 4,5. Квебрахо, мимоза и гемлок осаждаются более легко при значениях pH несколько выше 4,0, а гамбир, дуб, лиственница — при pH несколько ниже 4,0.

Было найдено, что чувствительность реакций, при которых могут быть обнаружены танинды, зависит от того, насколько близок раствор к оптимальному значению pH для получения осадка. Это значение неодинаково для разных видов экстракта, но, очевидно, всегда лежит между 3,5 и 4,5. При оптимальном значении гамбир, наименее чувствительный к реакции, может быть обнаружен при разбавлении 1 ч. таниндов на 110 000 ч. воды. Экстракт мимозы может быть обнаружен при разбавлении 1 : 200 000.

Когда экстракты, обычно обращающиеся на рынке, были просто разбавлены дистиллированной водой, не считаясь со значением pH, то чувствительность реакции резко понижалась. Низшая чувствительность гемлока лежит при разбавлении 1 части на 6 500, а наибольшая чувствительность — при разбавлении 1 части на 30 000. Томас и Фриден нашли, что свежесть раствора желатина — поваренная соль не оказывает влияния на чувствительность реакции, если раствор предохранен от действия бактерий посредством толлола.

Измерение вяжущей способности

Когда голье погружается в дубильный сок, то соединение таниндов с поверхностным слоем белков сокращает площадь внешней поверхности голья по сравнению с площадью остальной части шкуры. В результате происходит натяжение. Дубильный сок на вкус производит ощущение терпкости. Это действие дубильных соков называется вяжущей способностью. В дубильных материалах, обладающих вяжущей способностью, голье дубится быстро, и скорость дубления в данном дубильном соке иногда служит для измерения вяжущей способности.

соков. Некоторые кислотные нетанинды заметно уменьшают вяжущую способность дубильных растворов. Так как таннидность большей части таких материалов измерялась по методу А. Л. С. А., то расхождение в количестве таннидов, найденных по методу А. Л. С. А. и методу Вильсона — Керна, обычно большее для материалов, отличающихся меньшей вяжущей способностью.

• Это обстоятельство позволило Креду (Crede)⁴ считать, что вяжущая способность растительных дубильных материалов определяется отношением процентного содержания таннидов, определенного по методу Вильсона — Керна, к процентному содержанию таннидов, определенному по методу А. Л. С. А. В практике дубления предложение Креда признано полезным.

Измерение степени нажора

Результаты растительного дубления зависят в некоторой степени от нажора голья в процессе дубления. Поэтому интересно знать, насколько шкуры набухают в дубильных соках. Степень нажора зависит от многих изменчивых факторов: от концентрации водородных ионов, от солей, таннидов, нетанинидов и пр. Поэтому лучше всего измерить действие набухания какого-нибудь сока непосредственно на голье. Было предложено много различных методов. Ограничиваемся описанием наиболее полезных.

Метод Вильсона — Галлена (Gallun). Метод измерения нажора и опадания голья в соках разных составов, предложенный Вильсоном и Галленом подробно описан в гл. IX и X. Метод этот успешно применяется на практике для измерения действия нажора дубильных соков. Он имеет то преимущество, что позволяет воспроизводить условия заводского дубления. При этом методе степенью нажора голья служит отношение сопротивления шкуры давлению в условиях опыта по сравнению с сопротивлением давлению при обычных условиях. Большое практическое значение этого метода заключается в том, что стандартные условия могут быть рассматриваемы как нормальные, при которых голье обычно поступает на кожевенный завод.

Опыт можно произвести в таких условиях, чтобы соотношение шкуры к сокам было таким же, какое обычно бывает на кожевном заводе. Сравнительные измерения различных дубильных соков или одного и того же сока, но обработанного различными способами, дают точные указания о степени нажора, которого можно достичь на практике.

Метод Портера. Портер,⁶ работавший совместно с комиссией Американской ассоциации химиков-кожевников, нашел, что в измерениях нажора можно достичь большой точности, заменяя голье, которое применяется при методе Вильсона — Галлена, гольевым порошком. Для опытов он пользовался стеклянным цилиндром с внутренним диаметром в 26 мм и длиной в 230 мм. Он применял стандартный гольевой порошок, который не проходил сквозь сито с 40 мешами на 6,25 см². 1,5 г такого порошка клали в цилиндр, обливали 50 см³ воды и держали несколько часов, время от времени взбалтывая.

Измерительный стержень (плунжер) сделан следующим образом. Нижняя трубка пипетки в 15 см срезана у самой чашечки, и на ее

место поставлен диск с отверстиями, который очень близко пригнан к диаметру цилиндра. В пипетку впускали ртуть в таком количестве, чтобы вес плунжера составлял 175 г. Плунжер затем вводился в цилиндр так, чтобы просверленный диск оказывался на гольевом порошке. Каждые 5 мин. высота столба гольевого порошка отмечалась с точностью до 0,1 мм. Затем плунжер извлекался; посредством сифона удалялось 25 см³ воды, прибавлялось 75 см³ испытываемого дубильного сока, и смесь стояла в течение 24 час. После этого плунжер опять вводился и погружался до поверхности гольевого порошка. Высота порошка измерялась каждые 5 мин. Последние данные, деленные на первые, служат измерением степени набухания гольевого порошка, или, иначе говоря, показывают бучащую силу соков.

Метод Портера в действительности представляет собою модификацию метода Вильсона—Галлена, в котором голье заменяется гольевым порошком. Преимущество этого метода состоит в том, что он применяет стандартный гольевой порошок вместо голья. Неудобство же в том, что не применяется голье в том виде, в котором оно обычно идет в дубильные соки, а это обстоятельство может заметно повлиять на результаты.

Ультрафильтрация дубильных растворов

Р. Броун (Browne)⁸ пытался отделить таниды от нетанидов посредством ультрафильтрации. Он предполагал, что в дубильном растворе между частицами, образующими эти два класса, большая разница в величине. Он приготовил мембраны следующим образом: диски из фильтровальной бумаги погружались в 6% раствор пироксилина, алкоголь и эфир до тех пор, пока не прекращалось образование пузырьков воздуха, затем диски вынимались и вновь погружались на несколько секунд в растворы; передвигались в горизонтальном направлении, чтобы получить ровную поверхность, покрытую коллодием, и затем вновь погружались в воду. Оказалось, что проницаемость зависит от продолжительности сушки перед погружением в воду. Мембраны изготовлялись насколько возможно проницаемыми, но так, чтобы таниды не могли проходить через них. Это определялось анализом фильтрата на реакцию желатина-соль.

Броун нашел, что такая мембрана пропускает галловую кислоту, но не танин. Он применил этот способ для фильтрования дубильных растворов под давлением, взвешивал сухой остаток от выпаривания аликвотного фильтрата и исчислял их как нетаниды. Когда этот метод был применен в отношении ряда обычных дубильных экстрактов, то полученные значения для нетанидов вполне совпадали с данными, полученными официальным методом общества химиков-кожевников. Броун рассматривал это как доказательство правильности официального метода.

Томас и Келли¹¹, однако, показали, что результаты ультрафильтрации растительных дубителей меняются в зависимости от значения рН раствора и изменения техники обработки.

Мембраны изготовлялись из коллодия той же торговой марки, которой пользовался Броун, и тем же способом. Перепонки применяли для ультрафильтрации экстракта из гемлоковой коры. Раствор кол-

лодия сохранялся в эксикаторе, чтобы предотвратить потерю растворителя.

Одновременно был приготовлен запас раствора гемлокового экстракта, содержащий приблизительно 1,6 г таннидов (танниды были определены путем анализа по официальному методу). После того как этот раствор едким натром или соляной кислотой был приведен к различным значениям рН путем электрометрической титрации, он был разбавлен до концентрации 0,4 г таннидов на 100 см³ и затем подвергнут ультрафильтрации.

Оба примененных ультрафильтра были типа Колумбия. Один был сделан в собственной лаборатории этих ученых, другой же представляет улучшенный тип, сделанный фирмой Гай и Витмар (рис. 90). Пресс был снабжен резервуаром со сжатым азотом, соединенным с ультрафильтром через клапан Гока. Азот применялся вместо сжатого воздуха для того, чтобы избежать окисления дубильных растворов. Сухие остатки каждого раствора до ультрафильтрации определялись путем выпаривания определенного объема образца, а количество растворимых веществ, проходивших через ультрафильтр, так же определялось посредством выпаривания и высушивания определенной части ультрафильтрата. Все взвешивания в таблице относятся к 25 см³ раствора.

В табл. 41 серия III, при рН = 4,1 и 4,5 даны результаты параллельных ультрафильтраций. Наблюдаемые отклонения в 8—10% объясняются разницей в проницаемости двух мембран вследствие несовершенной техники высушивания.

Серии I и II произведены с теми же растворами гемлоковой коры, но мембраны, примененные в серии II, были сделаны после других из того же 6% раствора коллодия. Этот раствор хотя и тщательно охранялся от испарения, все же сделался более концентрированным. Это объясняется легким испарением алкоголя и эфира при изготовлении мембран, вследствие чего они менее проницаемы.

В серии III были использованы различные растворы гемлоковой коры, но приготовлены они были тем же способом, как в сериях I и II. В серии III был применен новый 6% раствор коллодия; следовательно, мембраны в этой серии были по существу одинаковы с мембранами, использованными в серии I.

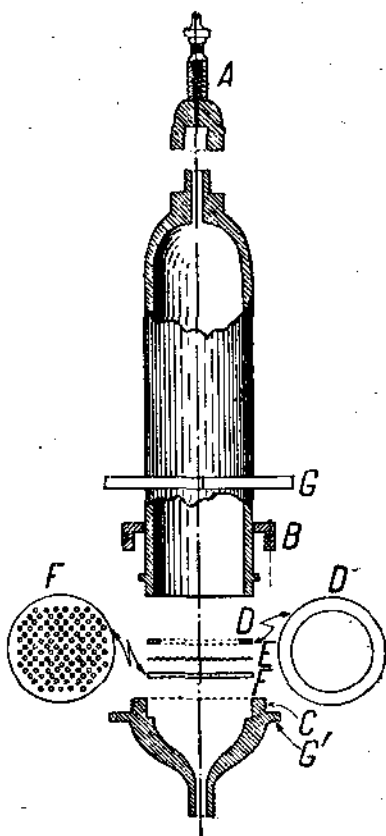


Рис. 90. Ультрафильтр.

А — клапан автомобильной шины; В — кольцо, захватывающее воронку С; D — резиновая прокладка; Е — металлическая жила, на которой покоится переломка; F — просверленная пластинка; O — шестиугольная форма.

Ультрафильтрация танидных растворов гемлоковой коры при различных значениях рН

рН	Остаток сухого вещества в 25 см ³ первоначального раствора в г	Ультрафильтрат в г	Реакция на танин ¹	Твердые вещества, задержанные в ультра-фильтре из г	Процент задержания твердых веществ ²
1	2	3	4	5	6

Серия I. Давление 80 фунт/дм² (234 кг/см²)

2,0	0,125	0,073	—	0,052	42
3,0	0,132	0,044	—	0,089	67
3,7 ¹	0,130	0,065	+	0,065	50
4,0	0,131	0,050	++	0,081	62
4,5	0,131	0,050	+++	0,081	62
7,1	0,135	0,135	+++	0,000	0
9,0	0,140	0,141	+++	0,000	0

Серия II. Давление 200 фунт/дм² (588 кг/см²)

2,0	0,122	0,055	—	0,067	55
3,0	0,131	0,037	—	0,095	72
3,7 ¹	0,132	0,086	+	0,046	35
4,5	0,133	0,043	—	0,090	68
7,1	0,131	0,025	—	0,106	81
9,0	0,138	0,040	—	0,094	68

Серия III. Давление 120 фунт/дм² (352 кг/см²)

2,5	0,130	0,055	+	0,075	58
3,3	0,134	0,055	++	0,079	59
3,8 ¹	0,132	0,052	++	0,080	61
4,1	0,132	0,049	++	0,083	64
4,1	0,132	0,045	—	0,087	
4,5	0,132	0,044	—	0,088	
4,5	0,132	0,048	—	0,084	65
6,0	0,137	0,064	—	0,074	54
7,0	0,138	0,082	+	0,056	41
8,0	0,140	0,097	+++	0,044	31
9,0	0,148	0,118	+++	0,030	20

Изучение данных кривых на рис. 91 отчетливо показывает разницу в результатах ультрафильтрации растворов гемлоковой коры как функции рН. Сравнение трех серий показывает большую разницу в степени ультрафильтрации одинаковых растворов в зависимости от разницы растворов коллодия, из которых были изготовлены мембраны, и от индивидуальных особенностей мембран. Далее, характер реакции на

¹ "Натуральная" рН дубильного раствора.

² Знаки этой графы — результаты реакции ультрафильтрата на раствор желатина-поваренная соль.

³ Данные граф 5-й и 6-й следовало бы озаглавить "танины и нерастворимые твердые вещества", а графу 3 — "нетанины" по Броуну.

танин реактивом желатина — соль (4-я колонка) дают дополнительные указания на ненадежность этого метода отделения танинов от нетанинов. Падение кривых серий I и II до натурального значения рН растворов экстракта может быть отнесено и за счет применения менее проницаемых мембран.

Все твердые тела или сухие остатки, показанные в графе 4, невелики при значении $pH = 2$ и значительно больше при значениях $pH = 7$. Это происходит вследствие того, что (а) при $pH = 2$ в результате гидролиза образуются некоторые органические летучие вещества и (в) — в щелочных растворах до $pH = 7$ окисление органических веществ увеличивает вес сухих остатков.

Томас и Келли сомневаются в надежности аналитического значения ультрафильтрации растворов растительных танинов в качестве метода отделения танинов от нетанинов.

Цвет

Кожевники очень заинтересованы в том, чтобы знать, какой цвет данный дубильный экстракт сообщит готовой коже. Поэтому химики пытались выяснить этот вопрос. Первоначально принято было дубить овчину или опоек экстрактом и отмечать полученный цвет. Затем распространился метод измерения цвета раствора путем сравнения со стандартными цветными стеклами. Проктер⁷ и Блекедер (Blackadder),⁸ независимо друг от друга, ввели методы, основанные на применении красных, желтых, зеленых и голубых частей спектра. Принцип, предложенный Блекедером, заключается в измерении количества света, проходящего через раствор дубильного материала при стандартных условиях. Четыре отдельных измерения делаются в следующих частях спектра: красная волна — длиной от 600 до 700, желтая — длиной от 550 до 600, зеленая — длиной от 510 до 550 и голубая — длиной от 400 до 510.

Вполне понятно, что один и тот же экстракт может придавать коже разнообразные оттенки цвета в зависимости от состояния кожи, температуры, концентраций кислоты, соли, танинов и нетанинов в соках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atkin W. R., Notes on the effects of varying hydrogenion concentration on tannin analysis. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 19, 442, 1924.

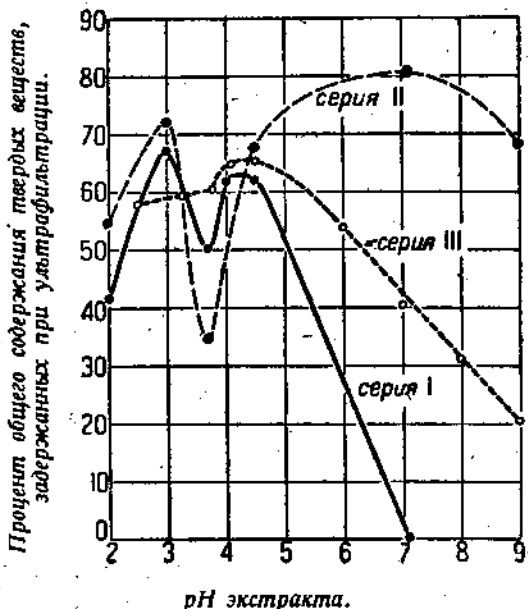


Рис. 91. Ультрафильтрация гемлоковой коры.

2. Blackadder T., A practical method of color measurement for tanning materials. *Ibid.*, 18, 194, 1923.
3. Browne R. J., The ultrafiltration of tannin and other solutions. «J. Soc. Leather Trades' Chem.», 7, 365, 1923; 10, 235, 1926.
4. Crede E., The astringency of vegetable tanning materials. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 20, 573, 1925.
5. Knowles G. E., Effect of adjusting the pH value in tannin analysis. «J. Soc. Leather Trades' Chem.», 7, 437, 1923.
6. Porter R. E., Direct measurement of plumping power of tan liquors. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 21, 425, 1926.
7. Procter H. R., The measurement of the color of brown solutions with special preference to tannin extracts. Presented before the Leather Division at the 62nd meeting of the American Chemical Society, New York City, Sept. 9, 1921. «J. Soc. Chem. Ind.», 42, 73, 1923.
8. Procter H. R. and Blockey F. A., Absorption of non-tanning substances by hide power and its influence on the estimation of tannin. *Ibid.*, 22, 482, 1903.
9. Rogers J. S., Effect of definite hydrogen-ion concentration upon analysis of tanning extracts by the official method. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 19, 314, 664, 1924; 20, 370, 1925.
10. Thomas A. W. and Frieden A., The gelatin-tannin reaction. «Ind. Eng. Chem.», 15, 839, 1923.
11. Thomas A. W. and Kelly M. W., Ultrafiltration of vegetable tanning solutions. *Ibid.*, 18, 136, 1926.
12. Thomson F. C., Seshachalam K. and Hassan K., Influence of degree of acidity on the tannin content of solutions. «J. Soc. Leather Trades' Chem.», 5, 389, 1921.
13. Wilson J. A., Alsop W. K., Schultz G. W. et al. Discussion of the true tanning value of vegetable tanning materials. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 15, 451, 1920.
14. Wilson J. A. and Gallun A. F. Jr. Direct determination of the plumping power of tan liquors. «Ind. Eng. Chem.», 15, 376, 1923.
15. Wilson J. A. and Kern E. J., The true tanning value of vegetable tanning materials. «Ind. Eng. Chem.», 12, 465, 1920.
16. Wilson J. A. and Kern E. J., The nontanning enigma. «J. Am. Leather Chem. Assoc.», 13, 429, 1918.
17. Wilson J. A. and Kern E. J., Nature of the hide-tannin compound and its bearing upon tannin analysis. «Ind. Eng. Chem.», 12, 465, 1920.
18. Wilson J. A. and Kern E. J., The determination of tannin. *Ibid.*, 13, 772, 1921.
19. Wilson J. A. and Kern E. J., Effect of hydrogen-ion concentration upon the analysis of vegetable tanning materials. *Ibid.*, 14, 1129, 1922.

ХШ

ХИМИЯ ТАННИДОВ

Вещества, которые содержатся в коре, древесине и других частях некоторых видов растений и обладают способностью, соединяясь с белками шкуры, образовывать кожу, называются *т а н н и д а м и*.

В водных растворах танинды обладают вяжущей способностью, образуют темноголубые и зеленые окраски с железными солями и осаждают из раствора желатину и другие растворимые белки и алко-лоиды. Попытки выделить чистые танинды и изучить их органическую структуру оказались исключительно трудными. Не лишне отметить, что большая часть работ по органической химии таниндов принадлежит покойному Эмилю Фишеру, тому исследователю, который сделал больше всех для освещения сложной структуры белков.

Органическая химия таниндов

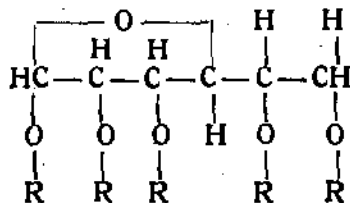
Еще в 1852 г. Штрекер (Strecker)⁴² установил, что таннины представляют собою соединение глюкозы и галловой кислоты. Его поддержали в своих работах Ван-Тигем (Van Tieghem),⁴³ который нашел глюкозу среди продуктов гидролиза танина и Поттвин (Pottevin),⁴⁰ который добился гидролиза танина с помощью энзимы *Aspergillus niger*. Но обнаруженное непостоянство в пропорции глюкозы вызвало сомнение в правильности этого взгляда. Поэтому долгое время господствовало предположение Шифа (Schiff), который рассматривал таннины просто как дигалловую кислоту. Хотя формула Шифа для танина получила широкое распространение, тем не менее в конце концов было доказано, что дигалловая кислота вовсе не является танином. В его формуле отсутствует асимметрический атом углерода, который необходим для объяснения оптической активности натурального танина и установленного высокого молекулярного веса. Путем измерения электропроводности абсорбции света и действием на мышьяковистую кислоту Вальден (Walden)⁴⁷ доказал, что дигалловая кислота Шифа совершенно отлична от натурального танина.

Фишер⁸ и его сотрудники прежде всего стали выяснять вопрос, является ли глюкоза, найденная Штрекером, действительно постоянной составной частью или только случайной примесью таниндов. Они вели свой опыт с наиболее чистыми видами технического танина. Предполагая, что молекулы таниндов не содержат карбоксильных групп, эти ученые стремились отделить танин от примесей кислот, делая раствор слегка щелочным и экстрагируя его этилацетатом. Этот метод, независимо от Фишера и Фрейденберга, был еще раньше открыт и опубликован Паннкером (Paniker) и Стиасни²⁰. Кан они

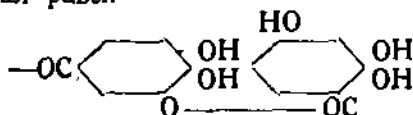
предвидели, танин действительно растворился в этилацетате, оставив в водном растворе натровую соль галловой кислоты. Это они приняли за доказательство того, что карбоксильные группы отсутствуют в танине. Применяя этот метод очистки ко многим различным видам танинов, обращающихся на рынке, они получили относительно однообразные продукты.

После гидролиза очищенного таннина серной кислотой Фишер и Фрейденберг получили 7—8% глюкозы. Исследуя наиболее чистые образцы таннина, они обнаружили, что одна молекула глюкозы соединяется с 10 молекулами галловой кислоты. Никакой другой фенол-карбоновой кислоты кроме галловой они не могли обнаружить в танине, даже тогда, когда гидролиз производился посредством щелочи. При избытке щелочи и при отсутствии воздуха были получены большие количества продуктов относительно чистой щелочной соли галловой кислоты.

Фишер⁴ полагал, что наиболее верный метод для доказательства его предположения относительно структуры таннина заключается в синтезе. Он исходил из предположения, что танины не содержат карбоксильных групп и что, следовательно, галловая кислота вся должна быть связана в виде сложного эфира. Это его мнение могло бы считаться обоснованным, если бы рассматривать танин как соединение одной молекулы глюкозы с пятью молекулами дигалловой кислоты, что бывает у пентаацетил-глюкозы. Ему удалось приготовить пента-п-дигаллоил-β-глюкозу, которая, как доказано, является изомером таннина, получаемого из китайских чернильных орешков. Формула для так называемого галло-таннина изображается так:



где R — радикал равен



Успех Фишера побудил к изучению танинов, получаемых из многих других растений. Было найдено, что таниды разного происхождения существенно отличаются друг от друга по своему составу и по своим свойствам. Хотя химия этих исключительно сложных веществ еще мало изучена, литература о ней настолько обширна, что для освещения состояния всей дисциплины потребовался бы огромный труд. Мы ограничимся здесь кратким суммированием данных, представляя их в форме таблиц и следуя плану Вильсона и Томаса,⁴⁸ изложенному в «Интернациональных критических таблицах» (International Critical Tables).

Сводка физических и химических величин дубильных веществ расти-

тельного происхождения в табличной форме представляет много трудностей. Терминология предмета часто неясная и путаная. Например, каштановые таниды могут означать сырой экстракт, из древесины, коры, листья или же продукт, полученный при различной степени очистки и выделения органических соединений, которые не являются танидами. Термин «катехин» или «катехоль» может обозначать d = катехин, l = катехин или d, l = катехин. Неизвестной представляется иногда идентичность изучаемых образцов. Перкин и Эверест (Everest)²⁸ жалуются на неопределенность терминологии при изучении танидов из дубовой древесины и дубовой коры.

Ниренштейн (Nierenstein)²⁹ указывал, что катехин можно добывать одинаково из *Acacia catechuoides*, *Acacia Sundra* и из *Acacia catechin*, хотя лишь последнюю принято считать источником этого вещества.

Естественные таниды раньше разделяли на два класса: пирогалловые таниды, которые с железными солями дают голубую окраску, и пирокатехиновые таниды, которые дают с ними зеленую окраску. Эта классификация теперь потеряла свое значение и заменена системами Перкина²⁸ и Фрейденберга.¹⁵

Классификация Перкина

Перкин разделяет таниды на три группы: α = группа, содержащая депсиды, или галлотаниды; β = группа — дифенилметиллиды, или еллаготаниды; γ = группа — флобатаниды, или пирокатехиновые таниды. Группы эти характеризуются следующими реакциями.

Хлорное железо с α дает голубое окрашивание, а с γ — зеленое.

Кипящий раствор разбавленной H_2SO_4 с α образует галловую кислоту; с β — эллаговую кислоту (осадки); с γ — флобефены, или «красные» осадки. Вг с γ дает осадок. HCl и **сосновая лучина**: с γ дают флороглюциновую реакцию, в то время как с α и β они такой реакции не дают.

C_6H_5N : HCl с γ дает осадок, что указывает на присутствие флороглюциновых или резорциновых групп. α и β таких осадков не дают.

Сплавление с щелочами: α образует галловую кислоту и немного пирогалловой; γ — протокатехиновую кислоту.

Нагревание в глицерине: α образует пирогаллюл, γ — пирокатехин. $HSNO$ и HCl : γ дает полный осадок, другие виды осадка не дают. **Уксуснокислый свинец** в CH_3CO_2H : α дает осадки, а γ не дает.

Классификация Фрейденберга

Фрейденберг разделяет таниды на две главные категории, а каждую категорию на три группы.

А. К этой категории принадлежат гидролизующие таниды, у которых бензольные ядра соединены при посредстве атомов кислорода. Группа категории **А**:

Гр. 1. Эфиры фенокарбоновых кислот или других оксикислот (депсиды).

Гр. 2. Сложные эфиры фенолкарбоновых кислот с многоатомными спиртами и сахарами.

Гр. 3. Глюкозиды.

В группе А преобладает галловая кислота в виде фенолового компонента. Кроме того в ней особым образом распределена кофейная кислота и присутствует новая фенолкарбоновая кислота — хебулиновая кислота. Глюкозиды аллаговой кислоты также принадлежат к этой группе. Наиболее существенным признаком, по которому таниды относят к этой группе, является разложение на простые компоненты при посредстве энзим, особенно танназы и эмульсина.

В. К этой категории относятся таниды, у которых ядра соединены углеродом..

Категория В не разлагается на простые компоненты посредством энзимов. Таниды эти в общем также не всегда дают осадка при действии брома, но при действии окислителей или сильных кислот они образуют соединения высокого молекулярного веса, так называемые «флобафены». При сильной обработке, особенно щелочами, углеродная связь разрушается, флороглюцин, если он имелся, растворяется, при этом образуются, главным образом, фенолкарбоновые кислоты.

Категория В разделяется на три группы:

Гр. 1. Простые кетоны, как гидроксibenзофенон и гидрооксифенилстиролкетон.

Гр. 2. Эта группа более сложная. Молекулы флороглюцина и бензольные ядра находятся в ней в равных пропорциях. Группа эта включает пирокатехиновые таниды и близкие к ним, а также флобафены. Это наиболее распространенный вид танидов.

Гр. 3. О третьей группе танидов трудно сказать что либо определенное. Возможно, что они представляют конденсированные системы танидов. Как и первая группа, они дают осадок при действии брома и превращаются в флобафены. С другой стороны, они не имеют ядер флороглюцина. Возможно, что гидрооксикоричная кислота является их важнейшей составной частью; кофейновая кислота сама легко конденсируется, образуя вещество такого же характера, как флобафены.

Физическая химия танидов

Хотя органической химией танидов значительно больше занимались, чем их физической химией, последняя оказалась значительно более полезной для теорий дубления. Возможно это объясняется тем, что органическая химия белков, танидов и нетанидов еще слишком сложна, чтобы можно было легко выяснить их взаимные химические реакции. Между тем многие принципы физической химии относительно просты и могут быть вполне применимы к процессам дубления.

Разность потенциалов дубильных растворов

В гл. V было указано, что стойкость коллоидной дисперсии определяется в меньшей степени абсолютным значением электрического

заряда на частицах, чем разностью потенциалов между пленкой раствора, смачивающей частицы, и массой окружающего раствора.

Согласно теории Проктера — Вильсона, вяжущая способность дубильных соков фактически зависит от разности потенциалов между соками, находящимися непосредственно в соприкосновении с частицами таниндов и остальной массой дубильных соков; она также зависит от разности потенциалов между дубильным соком и коллагеновым студнем. Грассер (Grasser)²⁷ изучал электрохимию дубильных соков, но результаты, полученные им, оказались неясными, и ценность их довольно сомнительна. Это быть может объясняется тем, что он недостаточно контролировал концентрацию водородных ионов в соках.

Томас и Фостер⁴ добились больших успехов, применяя трубку V-образной формы, которой пользуются для электрофореза и которая описана Бертоном (Burton);¹ им удалось измерить разность потенциалов дубильных соков при различных условиях. В табл. 42 дан ряд значений, полученный для дубильных соков, приготовленных из 8 дубильных материалов. Интересно отметить, что гамбир, наиболее мягкий дубильный материал, имеет наименьшую разность потенциалов, а квебрахо, как более вяжущий, наоборот, имеет наиболее высокую разность потенциалов. Располагая дубильные материалы в порядке убывающей электропроводности растворов, получаем: сумах, гамбир, дубовая кора, кора лиственницы, гемлоковая кора, каштановое дерево, желтое дерево и квебрахо. Очевидно, разность потенциалов не является простой функцией электропроводности, но зависит как от вида, так и от количества электролита.

Таблица 42

Разность потенциалов таниндов
разного происхождения

Экстракт	Всего раство- римых веществ в г/л	Разность потенциалов в В
Гамбир	18,7	— 0,005
Дубовая кора	17,0	— 0,009
Каштановое дерево	17,8	— 0,009
Гемлоковая кора	16,7	— 0,010
Сумах	19,6	— 0,014
Кора лиственницы	19,5	— 0,018
Желтое дерево	13,7	— 0,028
Квебрахо	11,0	

Если абсолютное значение электрического заряда частиц остается постоянным, то в согласии с теорией, приведенной в гл. V, разность потенциалов на поверхности должна уменьшаться с увеличением концентрации электролита или увеличиваться при уменьшении концентрации. Томас и Фостер обнаружили, что разность потенциалов растворов квебрахового экстракта действительно увеличивается с понижением концентраций, как это показано в табл. 43. Прибавление кислоты понижает разность потенциалов, уменьшая абсолютное значение электрического заряда. Это остается верным для всех отрицательно заряженных дисперсий, и показано в табл. 44.

Разность потенциалов в растворах
квебрахового экстракта

Концентрация сухого вещества в г/л	Разность потенциалов в V
32	— 0,024
16	— 0,028
8	— 0,029
4	— 0,030

Диализ дубильного сока влияет понижающе на концентрацию электролита, что вызывает повышения разности потенциалов. Данные, приведенные в табл. 45, показывают, что это фактически бывает, хотя увеличение частично может быть приписано растворению.

Таблица 44

Влияние прибавления кислоты
(16 г сухого квебрахового экстракта на 1 л)

Прибавлено см ³ 0,1 N HCl на 1 л	Разность потенциалов в V
0	— 0,024
10	— 0,014
15	— 0,010
20	приблизительно 0

Таблица 45

Влияние диализа

Экстракт	Количество экстракта в г на 250 см ³	Длительность диализа (часов)	Конечный объем в см ³	Разница потенциалов в V
Квебрахо	4	60	415	0,033
Желтое дерево	4	24	370	0,024
Сумах	4	24	480	0,026
Г. мбир	8,2	24	390	0,029
Гемлоковая кора	—	24	—	0,024

Изоэлектрические точки танинов

Томас и Фостер⁴⁴ сделали попытку определить изоэлектрические точки для танинов разного происхождения. Различные дубильные экстракты были растворены в лимоннокислых буферных смесях, значение pH которых равно 2,0. Затем растворы доводились до необходимых значений pH, что измерялось посредством водородного электрода. Буферная смесь помстала, очевидно, избежать или задержать побочные явления, как например диффузию и изменение реакции экстрактов вследствие электролиза, который прежние опыты делал безрезультатными.

Между значениями pH в 2,5 и 2,0 направление движения частиц таннидов изменялось от анода к катоду в растворах экстрактов дубовой коры, гемлоковой коры, мимозовой коры, сумаха и гамбира. При квебраховом экстракте не было никакого движения в V-образной трубке при значениях pH в 3,0 или 2,5, но при значении 2,0 замечалось небольшое движение к катоду. Квебрахо был осажден буферной смесью из верхнего слоя, и для опытов применялись только чистые, отстоявшиеся соки. Этим, возможно, объясняется неопределенность результатов опытов.

Пока, до получения более точных результатов можно признать, что изоэлектрическая точка таннидов лежит между значениями pH от 2,0 до 2,5 — во всяком случае для таких экстрактов, как гемлоковый, дубовой коры, мимозовой, сумаха и гамбира.

Изоэлектрические точки протеинов лежат обычно при более высоких значениях pH, чем 2,5; так например изоэлектрическая точка желатинны — при $pH = 4,7$. Протеины амфотерны, диссоциируя на кислоту и щелочь. Изоэлектрическая точка их наступает тогда, когда кислотная и щелочная диссоциации равны. Мы не имеем никаких оснований приписывать таннидам амфотерные свойства. С увеличением концентрации водородных ионов происходит, очевидно, аккумуляция водородных ионов на поверхности частиц, положительный заряд которых стремится нейтрализовать отрицательный заряд, вызванный кислотной диссоциацией таннидов. При значениях pH ниже 2,0 аккумуляция превышает слабо кислотную диссоциацию, и частицы заряжаются положительно.

Осаждение дубильных соков

В надежде пролить некоторый свет на коллоидальную природу таннидов Томас и Фостер изучали действие различных электролитов на разные дубильные соки.

Водные растворы различных дубильных экстрактов были составлены таким образом, чтобы 100 см³ растворов содержали 4 г твердых дубильных веществ. Растворы приготавливались при 85°, охлаждались до 25° и затем приводились к желательному объему. Раствор подвергался в течение 5 мин. центрифугированию со скоростью 1 000 об/мин, для удаления грубых частиц. Порции по 25 см³ помещались в градуированные трубки объемом в 100 см³. Затем прибавляли 25 см³ электролита, растворы оставались на 15 — 30 мин. для осаждения и затем вновь подвергались центрифугированию в течение 5 мин. при 1 000 об./мин. Объем осадков учитывался и сопоставлялся с концентрацией примененного электролита.

Результаты лучше всего изучать путем группировки их в зависимости от примененных электролитов. Каждый экстракт не подвергался испытанию со всеми электролитами, так как в некоторых случаях предварительные испытания показывали, что дальнейшая работа была бы бесполезна.

Одновалентные катионы

Хлористый калий. Концентрация хлористого калия от 0,02 до 4 моль дала только незначительный осадок в растворе гамбира и кве-

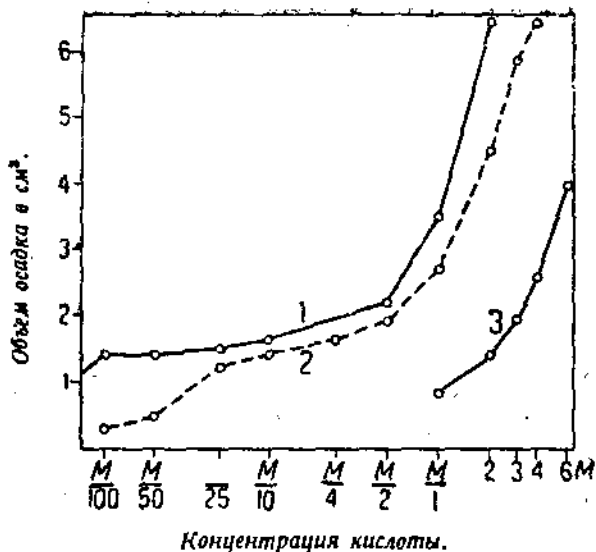


Рис. 92. Осаждение таннидов соляной и фосфорной кислотами.

брахо. При высаливании дубовой коры концентрация постепенно увеличивалась. Так как гамбир и квебрахо представляют собой крайние виды дубильных экстрактов (наиболее вязкий и наиболее мягкий), то необходимость в дальнейших опытах отпадает. Нужно принять во внимание, что растворы, к которым прибавлялись нейтральные соли, были получены путем простого растворения экстрактов в дистиллированной воде и имели значение pH примерно 4,5.

Соляная кислота. Были применены концентрации от 0,01 до 6 молей. Гамбир и квебрахо дали значительные осадки только при высоких концентрациях кислоты. Так как осаднения получались не кол-

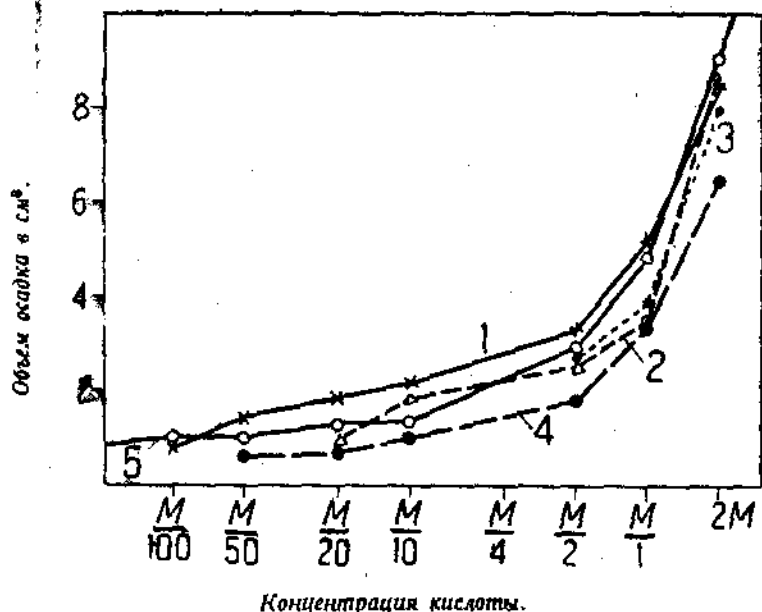
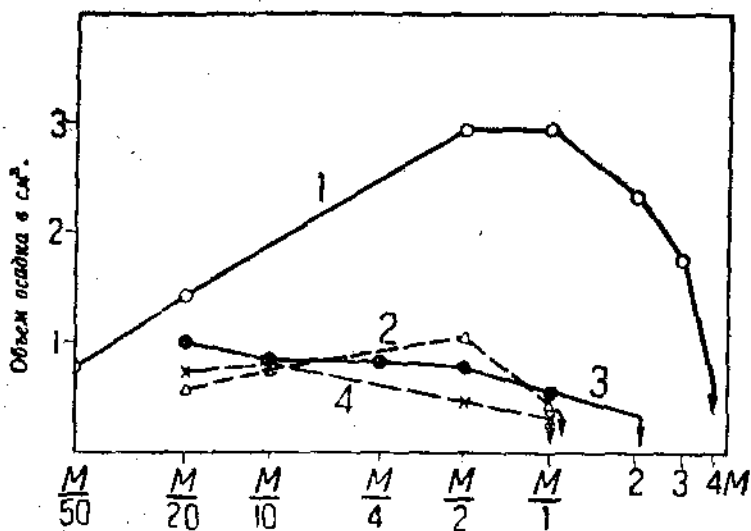


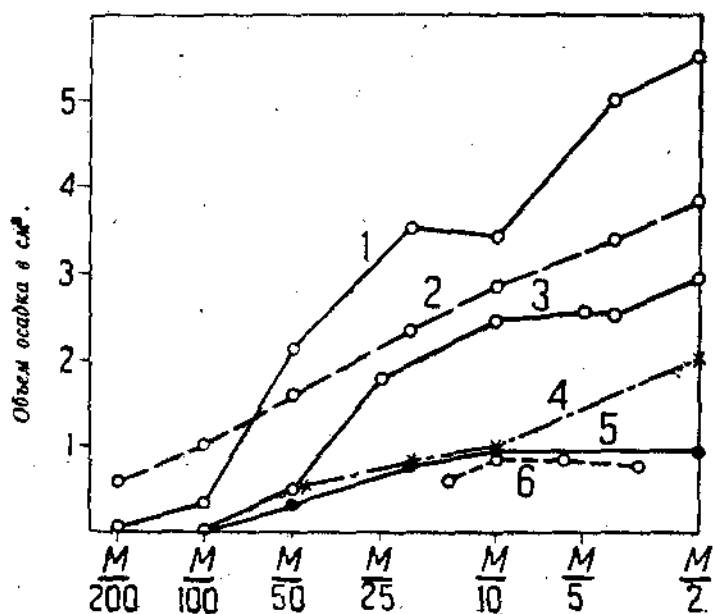
Рис. 93. Осаждение таннидов серной кислотой.



Концентрация кислоты.

1 — кверцитрон (муравьиная), 2 — кверцитрон (молочная), 3 — квебрахо (муравьиная), 4 — квебрахо (молочная).

Рис. 94. Осаждение танинов муравьиной и молочной кислотами.



Концентрация хлористого бария.

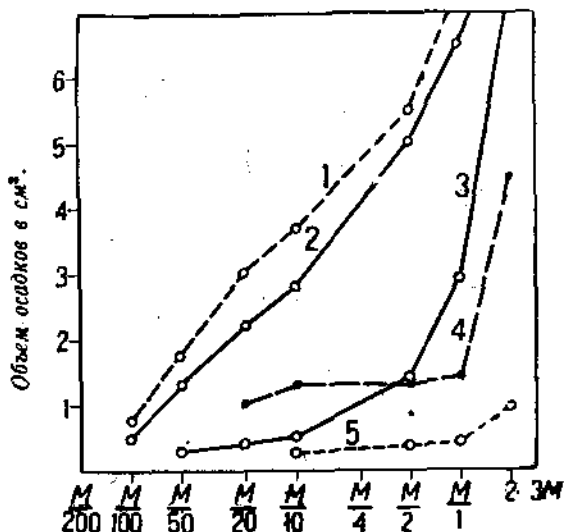
1 — дубовая кора, 2 — каштановое дерево, 3 — гемлок, 4 — квебрахо, 5 — сумах, 6 — ганбир.

Рис. 95. Осаждение танинов хлористым барием.

лоидные, то дальнейшие опыты не производились. Высаливание достигнуто для дубовой коры (рис. 92).

Серная кислота. Квебрахо, гемлоковая кора, дубовая кора и кора лиственницы дали прогрессивно увеличивающиеся осадки с увеличением концентраций кислоты, как это показано на рис. 93. Никакого осадка не получилось с сумахом, пока не была достигнута такая молярная концентрация, что образовалась клейкая масса, подобная получающейся с серноокислым алюминием. При 4-молярной концентрации образовался хлопьевидный осадок.

Фосфорная кислота. Гамбир начинал давать заметный осадок только при концентрации от 4 до 7 молей. С сумахом образовывалась клей-



Концентрация хлористого кальция.

1 — кверцитроновая кора, 2 — кора дуба, 3 — квебрахо, 4 — гамбир, 5 — сумах.

Рис. 96. Осаждение таннидов хлористым кальцием.

концентрациях суспендированное вещество начинало растворяться.

Муравьиная кислота. При применении концентрации от 0,005 до 12,5 моля сумах, кора дуба и каштана, кора лиственницы, гамбир и гемлоковая кора не давали осадков до 4-молярной концентрации. При этой концентрации суспендированное вещество начинало растворяться. Квебрахо и кверцитроновая кора были осаждены, но осадок вновь растворился при концентрации от 2 до 4 молей (рис. 94).

Молочная кислота. Употреблялись концентрации от 0,005 до 2 молей. Результаты работы с этой кислотой похожи видом, но не силой действия на результат работ с муравьиной кислотой. Осадки квебрахо и кверцитрона растворялись вновь при концентрациях молочной кислоты более низких, чем муравьиной кислоты. Так как молочная кислота слабее и так как растворение не происходит в случае применения соляной и серной кислот, то получаемый эффект должен быть приписан скорее химическим свойствам, а не действию водородных ионов. Это чрезвычайно важно при химическом контроле дубильных соков.

кая масса при 2-молярной концентрации; то же происходило при прибавлении серной кислоты и серно-кислого алюминия. При 4- и до 7-молярной концентрации образовывался хлопьевидный осадок, который оставлял раствор почти бесцветным. Квебрахо же высаливалось, прогрессивно увеличиваясь (рис. 92).

Уксусная кислота.

Опыты с квебрахо, сумахом, гамбиром и дубовой корой производились при концентрации кислоты от 0,005 до 4 молей. Ни в одном случае не наблюдалось заметного осаждения.

При более высоких кон-

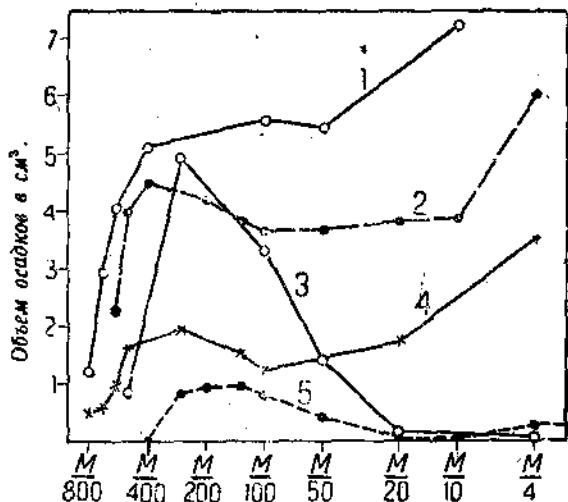
Двухвалентные катионы

Хлористый барий. Так как хлористый барий имеет определенный предел растворимости, то концентрация его применялась только до 0,5 моля. Эффект высаливания приведен на рис. 95.

Хлористый кальций. Были применены концентрации до 2 молей. Так же, как и при хлористом барии, получались все возрастающие осадки с различным содержанием дубильных материалов, как это показано на рис. 96. При одинаковых концентрациях этих солей отдельные экстракты давали в некоторых случаях меньше, а в других случаях больше осадки, что указывает на присутствие веществ, образующих с ионами бария и кальция соединения различной степени растворимости.

Трехвалентные катионы

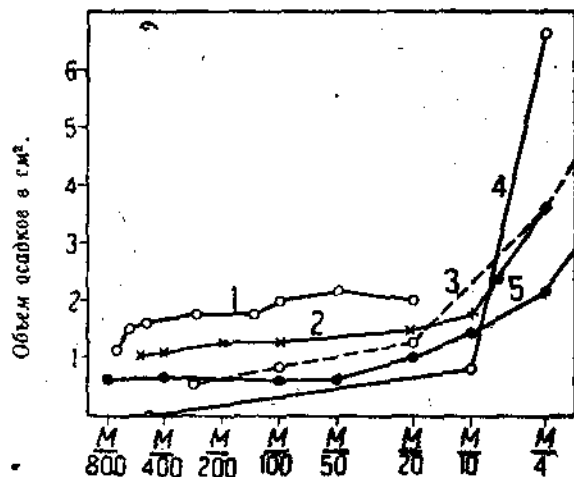
Сернокислый алюминий. Сернокислый алюминий представляет собою не только хорошее средство для осаждения отрицательно заряженных коллоидных дисперсий, но образует также «неправильные ряды» или «безразличную зсн». Это является характерным для действия солей с слабощелочным катионом и сильнокислым анионом, как это указали Бекстон (Buxton) и Тиг (Teague)² Фрейндлих и Шухт (Schucht).²⁰ Концентрации сернокислого алюминия применялись от 0,00126 до 0,5 моля.



Концентрация сернокислого алюминия.

1 — кверцитрон, 2 — рубовое дерево, 3 — сумах, 4 — дубовая кора, 5 — гамбир.

Рис. 97. Осаждение танидов сернокислым алюминием.



Концентрация сернокислого алюминия.

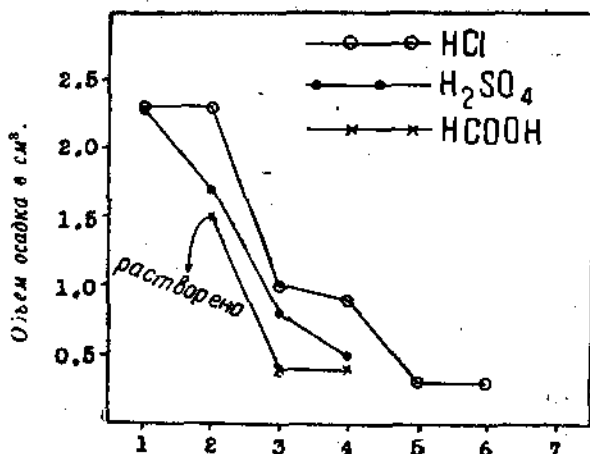
1 — жолтое дерево, 2 — каштановое дерево, 3 — земляничная кора, 4 — лиственница, 5 — квебрако.

Рис. 98. Осаждение танидов сернокислым алюминием.

Явление «неправильного ряда» получалось с гамбиром, сумахом, дубовой корой и корой кверцитрона. Осадок обычно образовывался

при концентрации в 0,00125 моля, быстро увеличивался до максимума, переходил в «безразличную зону», затем вновь возрастал, как это показано на рис. 97.

Не давали «неправильных рядов» по крайней мере при 0,5-молярной концентрации следующие солн: желтое дерево, квебрахо, верблюжье катеху, каштановое дерево, кора дуба и каштана, кора гемлока и кора лиственницы, как это показано на рис. 98.



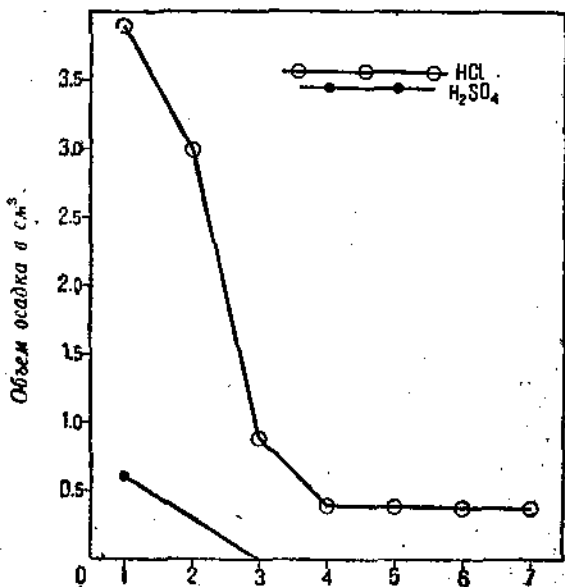
Значение pH дубильного раствора.

Рис. 99. Осаждение танидов квебрахового экстракта как функция значения pH.

Осадок начинал выпадать при 0,00125-молярной концентрации и постепенно увеличивался до 0,1-молярной концентрации, после чего резко поднимался вверх, подобно тому, как это наблюдалось при высаживании. Эти экстракты не так чувствительны к осаждению разбавленными растворами сернистого алюминия, как указанные на рис. 97. Бенгальские катеху, по-видимому, относятся к особой категории, так как прибавление сернистого алюминия не производит на них никакого действия.

Концентрация водородного иона

Роль концентрации водородного иона на осаждение растворов квебрахо, гамбира, коры лиственницы и дубовой кислотами серной, соляной и муравьиной показана на рис. 99, 100, 101 и 102.



Значение pH дубильного раствора.

Рис. 100. Осаждение танидов гамбира как функция значения pH.

Растворы сумаха, гемлоковой коры и мимозовой коры не осаждались этими кислотами даже при увеличении кислотности до $pH = 1,0$. Очевидно, объем образовавшегося осадка зависит не только от концентрации водородного иона, поскольку все три кислоты дают кривые различных форм.

Вообще при образовании осадка количество его неизменно увеличивается с повышением концентрации водородного иона в случаях, если были применены соляная и серная кислоты. Но увеличенная концентрация муравьиной кислоты растворяла осадок или суспендированное вещество в тех случаях, если предварительно осадок не образовывался.

Было установлено, что осадки, полученные при соляной кислоте, растворялись в крепком алкоголе и в 9-молярном растворе молочной кислоты. При взбалтывании с водой эти осадки переходили в

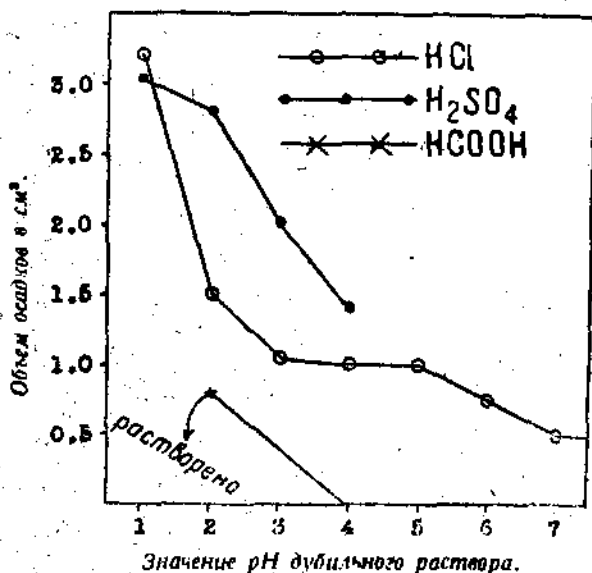


Рис. 102. Осаждение танинов экстракта дубовой коры как значение pH.

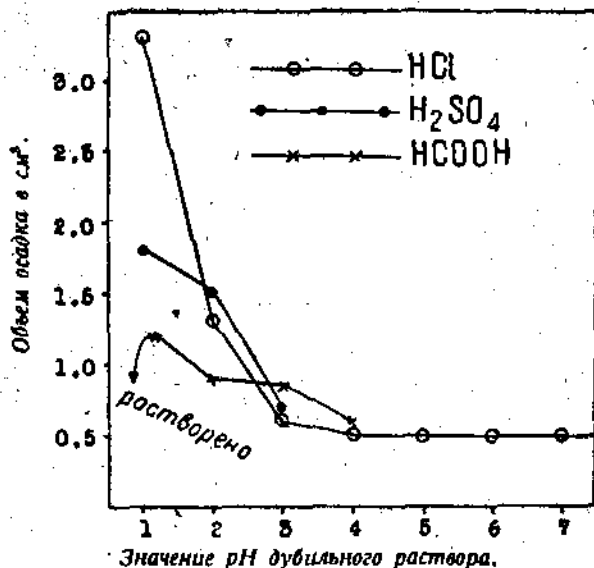


Рис. 101. Осаждение танинов экстракта дубовой коры как функция значения pH.

состояние дисперсии, но постепенно более или менее полно восстанавливались в течение 24 час. Было также установлено, что в работах с дубовой корой и квебрахо приблизительно две трети всего наличия твердого вещества осаждались при значении $pH = 1,0$.

Когда значение pH увеличивалось при добавлении едкого натра, то увеличивалась также растворимость; в каждом случае при значении $pH = 8$ получался вполне прозрачный сок. Влия-

ние гидрата окиси кальция очень различно: при значениях pH выше 7,2 — количество осадка возрастало с увеличением значения pH.

Растворы дубильных экстрактов напоминают по многим признакам коллоидные дисперсии; их свойства лежат между промежуточными и гидрофильной системами; по некоторым другим признакам они похожи на настоящие кристаллоидные растворы органических кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burton E. F., Physical properties of colloidal solutions. 1916. Longmans, Green & Co., London.
2. Buxton B. H. and Teague O., Agglutination and allied phenomena in their physico-chemical aspects. «Z. physik. Chem.», 57, 75, 1907.
3. Fischer E., Synthesis of depsides, lichen-substances and tannin. Ber., 46, 3253 1913; «J. Am. Chem. Soc.», 36, 1170, 1914.
4. Fischer E., Researches on depsides and tannins. 1919. Julius Springer, Berlin.
5. Fischer E. and Bergmann M., New galloyl derivatives of dextrose and comparison of them with chebulic acid. Ber., 51, 298, 1918.
6. Fischer E. and Bergmann M., Tannin and the synthesis of similar substances. Ibid., 51, 1760, 1918; 52B, 829, 1919.
7. Fischer E. and Freudenberg K., Tannin and the synthesis of similar substances. Ibid., 45, 915, 2709; 47, 2485, 1914.
8. Fischer E. and Freudenberg K., Carbomethoxy derivatives of phenolcarboxylic acids and their use for synthesis. Ann., 384, 225, 1911.
9. Fischer E. and Rapaport M., Carnomethoxy derivatives of the phenolcarboxylic acids and their use for syntheses. Ber., 46, 2389, 1913.
10. Freudenberg K., Hamamel tanning. Ibid., 52B, 177, 1919.
11. Freudenberg K., Chebulinic acid. Ibid., 52B, 1238, 1919.
12. Freudenberg K., Constitution of gambir catechol. Ibid., 53B, 1416, 1920.
13. Freudenberg K., Chemistry of the natural tannins. 1920. Julius Springer, Berlin.
14. Freudenberg K., Böhme O. and Beckendorf A. Stereosomeric catechols. Ber., 54B, 1204, 1921.
15. Freudenberg K., Böhme O. and Purrmann L., Stereosomeric catechols. Ibid., 55B, 1734, 1922.
16. Freudenberg K. and Fick B. Chebulinic acid. Ibid., 53B, 1728, 1920.
17. Freudenberg K., Orthner L. and Fikentscher H., A new degradation of catechol. Ann., 436, 286, 1924.
18. Freudenberg K. and Peters D., Hamamel tannin. Ber., 53B, 953, 1920.
19. Freudenberg K. and Purrmann L., Stereosomeric catechols. Ibid., 56B, 1185, 1923.
20. Freudenberg K. and Purrmann L., Stereosomeric catechols. Ann., 437, 274, 1924.
21. Freudenberg K. and Scilasi W. Chinese tannin. Ber., 55B, 2813, 1922.
22. Freudenberg K. and Vollbrecht E., The quantitative determination of tannase. «Z. physiol. Chem.», 116, 277, 1921.
23. Freudenberg K. and Vollbrecht E., The tannin of the native oaks. Ber., 55B, 2420, 1922.
24. Freudenberg K. and Vollbrecht E., The tannin of the native oaks. Ann., 429, 284, 1922.
25. Freudenberg K. and Walpuski H., The tannin of the Spanish chestnut. Ber., 54B, 1695, 1921.
26. Freundlich H. and Schucht H., Adsorption in the precipitation of suspension colloids. «Z. physik. Chem.», 85, 641, 1913.
27. Grasser G., Electrochemistry of tannins. «Collegium», № 597, 17; № 598, 49; № 602, 277; № 603, 332, 1920.

28. Iljin L. F., Molecular weight of tannin. «J. prakt. Chem.», 82, 422, 1910.
29. Karrer P. and Salomon H. R., Crystallised synthetic tannins. «Helvetica Chim. Acta», 5, 108, 1922.
30. Karrer P., Salomon H. R. and Peyer J., Chinese tannin. Ibid., 6, 3, 1923.
31. Karrer P., Widmer R. and Staub M., Turkish tannin. Ann., 433, 288, 1923.
32. Nierenstein M., Abderhalden's Biochemisches Handlexikon, Band 7, 1912. Julius Springer, Berlin.
33. Nierenstein M., Paulinia tannin. «J. Chem. Soc.», 211, 23, 1922.
34. Nierenstein M., Gallotannin. «J. Soc. Chem. Ind.», 41, 29T, 1922.
35. Nierenstein M., 4, 5, 7, 3¹, 4¹ = pentahydroxy-flavan. «J. Am. Chem. Soc.», 46, 2793, 1924.
36. Paniker R. and Stiasny E., Acid character of gallotannic acid. «J. Chem. Soc.», 99, 1819, 1911.
37. Perkin A. G., The constituents of gambler and acacia catechus. Ibid., 87, 398, 715, 1905.
38. Perkin A. G. and Everest A. E., The natural organic coloring matters. 1918. Longmans, Green & Co, London.
39. Perkin A. G. and Yoshitake E., constituents of acacia and gambler catechus. «J. Chem. Soc.», 81, 1160, 1902.
40. Pottevin H., Compt. rend., 132, 704, 1901.
41. Schiff H., Ber., 4, 232, 967, 1871; 12, 33, 1879.
42. Strecker A., Ann., 81, 248, 1952; 90, 328, 1854.
43. Thomas A. W. and Foster S. B., The colloid content of vegetable tanning extracts. «Ind. Eng. Chem.», 14, 191, 1922.
44. Thomas A. W. and Foster S. B., The electrical charge of vegetable tannin particles. Ibid., 15, 707, 1923.
45. Van Tieghem P., «Annal. d. Sciences naturelles», V. Serie Botanique, 210, 1867.
46. Vollbrecht E., The tannin of the native oak. «Collegium», № 617. 394; № 618, 418, 1921.
47. Walden P., Ber., 30, 3151, 1897; 31, 3167, 1898.
48. Wilson J. A. and Thomas A. W., Tannins and vegetable tanning materials. «International Critical Tables», 2, 239, 1927.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие Г. Бондаренко.....	3
I. Введение.....	7
II. Гистология шкуры.....	11
Общая гистология шкуры.....	—
Яловка.....	31
Опоек.....	39
Овчина.....	43
Козлиная шкура.....	46
Конская шкура.....	47
Свиная шкура.....	48
Собачья шкура.....	51
Шкура морской свинки.....	—
Рыбьи шкуры.....	—
Прочие шкуры.....	53
Л и т е р а т у р а.....	—
III. Химический состав шкуры.....	57
Альбумины и глобулины.....	62
Муцины.....	63
Меланины.....	64
Кератины.....	65
Эластины.....	66
Ретикулин.....	67
Белки лицевого слоя.....	68
Коллаген.....	—
Жировые составные части.....	71
Минеральные составные части.....	72
Л и т е р а т у р а.....	74
IV. Измерения кислотности и щелочности.....	77
Водородные электроды, употребляемые для анализа дубильных соков.....	78
Платинирование электродов.....	79
Изготовление каломельного элемента.....	80
Как производятся определения.....	81
Значение pH обычных растворов и щелочей.....	82
Общая кислотность.....	84
Хингидронный электрод.....	—
Индикаторы.....	86
Значение pH обычных растворов и щелочей.....	87
Кислоты.....	88
Щелочи.....	89
Порядок «силы» кислот.....	—
Температура.....	—
Влияние прибавления солей.....	96
Активность и концентрация.....	99
Значения pH в кожевённом производстве.....	100
Л и т е р а т у р а.....	—
V. Физическая химия белков.....	102
Теория Доннана о равновесии у перепонки.....	103
Набухание белковых студней.....	108

	Стр.
Равновесие в системе кислота — белок.....	109
Действие многоосновных кислот.....	116
Понижение набухания под действием солей.....	117
Равновесие в системе щелочь — белок.....	118
Две формы коллагена и желатины.....	120
Разность потенциалов между белковым студнем и водным раствором.....	125
Ритмическое набухание белкового студня.....	127
Структура желатиновых растворов и студней.....	128
Взаимоотношение между осмотическим давлением и вязкостью желатиновых растворов и набуханием желатиновых студней.....	131
Осмотическое давление и потенциалы у перепонки.....	133
Изменение вязкости желатиновых растворов в зависимости от времени.....	135
Набухание в чистой воде.....	137
Коллоидальные растворы.....	—
Природа потенциала у поверхности.....	139
Теория высаливания.....	142
Адсорбция.....	143
Л и т е р а т у р а.....	144
VI. Микроорганизмы и энзимы.....	147
Бактерии.....	—
Порча шкур бактериями.....	149
Влияние степени концентрации водородных ионов.....	153
Как производится подсчет бактерий.....	154
Влияние солей.....	156
Микроскопическое исследование чистых культур.....	160
Дрожжи.....	—
Плесени.....	162
Приготовление культур для наблюдения.....	165
Размножение плесеней.....	168
Значение плесеней в кожевенном производстве.....	171
Средства для предупреждения плесени.....	174
Различные виды плесени.....	175
Энзимы.....	176
Л и т е р а т у р а.....	178
VII. Консервирование и дезинфекция сырья.....	180
Засолка.....	181
Тузлучный метод консервирования.....	182
Преимущества тузлучного метода перед засолкой.....	—
Диффузия соли и воды при консервировании.....	183
Антисептическое значение соли при консервировании.....	—
Солевые пятна.....	185
Идеальное консервирование.....	187
Действие различных солей на белки шкуры.....	188
Действие смеси солей.....	192
Сушка.....	196
Сухосоление.....	197
Пиклевание.....	—
Дезинфекция.....	—
Л и т е р а т у р а.....	200
VIII. Отмока и мездрение.....	202
Теория отмоки.....	206
Поглощение воды.....	—
Потеря белков.....	207
Действие бактерий.....	212
Антисептики.....	215
Л и т е р а т у р а.....	217
IX. Обезволаживание и чистка.....	218
Щицевание.....	—

	Стр.
Золка	220
Нажор и опадание	227
Изменения шкуры в зависимости от времени пребывания ее в стерильном известковом молоке	229
Кислотный и щелочный гидролиз шкуры и волоса	231
Влияние сульфидов	236
Действие аммиака на коллаген	246
Аммиак как обезволашивающий агент	249
Метиламин как обезволашивающий агент	252
Влияние бактерий и энзимов на процесс золки	253
Свойства свежих и старых зольников	255
Обезволаживание сульфидами и щелочами	256
Сгонка волоса при помощи кислот	258
Обезволаживание солями олова	—
Обезволаживание посредством триптических энзимов	259
Одновременное обезволаживание и удаление эластина при помощи энзимов	263
Л и т е р а т у р а	264
Х. Мягчение	266
Механизм мягчения	269
Опадание	270
Концентрация водородных ионов	274
Обезоливание	—
Действие бактерий	275
Удаление эластиновых волокон	276
Влияние концентрации водородных ионов	285
Влияние времени на мягчение	287
Влияние концентрации энзимов	—
Влияние концентрации хлористого аммония	288
Распределение волокон эластина в шкурах различных животных	289
Значение удаления эластиновых волокон	—
Растворение кератозы	290
Гидролиз коллагена	299
Оценка мягчительных материалов	307
Активность энзимов на кератозу (метод Вильсона—Мерилла)	310
Активность на эластин (метод Вильсона—Дюоба)	312
Активность на коллаген (метод Вильсона—Мерилла)	313
Активность на казеин	316
Активность на жиры	317
Сравнение методов	319
Л и т е р а т у р а	320
ХI. Кисели и пикель	322
Кисели	—
Пиклевание	325
Л и т е р а т у р а	326
ХII. Оценка дубильных материалов	327
Ошибки официального метода определения таннидов	—
Первоначальный метод Вильсона—Керна определения таннидов	328
Сравнение методов А. Л. С. А. и Вильсона—Керна	329
Действие промывки	335
Переход нетаннидов в танниды	336
Влияние времени хранения	338
Влияние значения pH	340
Новый метод Вильсона—Керна для определения таннидов	—
Чувствительность реактива желатина—соль на танниды	342
Измерение вяжущей способности	—
Измерение степени нажора	343
Ультрафильтрация дубильных растворов	344
Цвет	347
Л и т е р а т у р а	—

	Стр.
XIII. Химия танинов.	349
Органическая химия танинов.	—
Классификация Перкина.	351
Классификация Фрейденберга.	—
Физическая химия танинов.	352
Разность потенциалов дубильных растворов.	+
Изoeлектрические точки танинов.	354
Осаждение дубильных соков.	355
Одновалентные катионы.	—
Двухвалентные катионы.	359
Трехвалентные катионы.	—
Концентрация водородного иона.	360
Л и т е р а т у р а.	362

Редактор Г. А. Бондаренко.

Книга сдана в набор 9/V 1932 г.

Инд. 1 Гизлегпром. № 101/к.

Технич. редакторы Корнеева и В. Сокологорский Я.

Подписана к печати 13/X 1932 г.

Тираж 5110.

Ленгорамт № 58458.

Зак. № 718.

Формат бумаги 62×94 см, 23 печ. л. (103456 тип. знаков в 1 бум. л.) Бум. л. 11 1/2.

Типография „Печатный Двор“. Ленинград, Гатчинская, 26.