F. Neuner und E. Stiasny¹²⁾ tatsächlich ein gewisses Diffusionsvermögen besitzen und daß die Gerbstofflösungen aller Art die verschiedensten Dispersitätsgrade umfassen und die in ihnen enthaltenen Gerbstoffteilchen daher ein entsprechend abgestuftes Diffusionsvermögen zeigen werden. Man kann sich vorstellen, daß die niedrig molekularen bzw. kristalloiden Gerbstoffteilchen leicht in das Innere der Haut und die feinen Hautfibrillen diffundieren, dort unter dem katalytischen Einfluß der Hautfasern durch Kondensationsvorgänge in den hochmolekularen bzw. kolloiden Zustand übergeführt und dann von der Hautfaser adsorbiert werden, während die von vornherein hochmolekularen bzw. kolloiden Gerbstoffteilchen unmittelbar oberflächlich und in grober Verteilung in der Haut zur Adsorption gelangen. Niedrig molekulare Stoffe bzw. deren Lösungen zeigen demnach als solche keine gerbenden Eigenschaften, sondern nur die an sich hochmolekularen bzw. kolloiden, sowie die nach dem Eindringen in die Haut unter dem Einfluß der Hautfasern entstehenden hochmolekularen bzw. kolloiden Umwandlungsprodukte kristalloider bzw. niedrig molekularer Stoffe. Die Haut wirkt bei der Gerbung in der Hauptsache wohl hauptsächlich in der Weise, daß sie infolge ihres fasrigen Gefüges, ihres gequollenen Zustandes und der

dadurch bedingten größeren Oberflächenentwicklung, sowie vielleicht auch katalytisch die zur Molekularvergrößerung und zum Uebergang in den Kolloidzustand führenden chemischen Vorgänge einleitet und begünstigt und in ihrer Eigenschaft als „organisiertes Gel“ die hochmolekularen bzw. kolloiden Stoffe durch Adsorption aufnimmt. Schließlich muß noch angenommen werden, daß die von der Hautfaser adsorbierten Gerbstoffteilchen noch weitere in der Hauptsache irreversible Zustandsänderungen im Sinne der Theorie Stiasny's durchmachen, wodurch sie zum größten Teil unlöslich werden. Nach dieser Anschauung müßten gerberisch verwertbare Stoffe entweder an sich hochmolekulare bzw. kolloide Beschaffenheit zeigen oder die Fähigkeit besitzen, beim Eindringen in die Haut unter dem Einfluß der Hautfasern in diesen Zustand, soweit er noch nicht vorhanden ist, überzugehen. Chemische Vorgänge spielen bei der Gerbung eine Rolle, soweit sie etwa zur Ueberführung der Gerbstoffe in jenen Zustand nötig sind und soweit sie die sekundären Zustandsänderungen der von der Hautfaser adsorbierten Gerbstoffe bedingen. Im übrigen kommen nur physikalische Wirkungen und Zustandsänderungen in Betracht. Insbesondere ist die Vereinigung des Gerbstoffes mit der Haut als Adsorptionsvorgang, die entstehende Verbindung als „Adsorptionsverbindung“ aufzufassen.

¹²⁾ Collegium Nr. 404, S. 192 (1910); Der Gerber Nr. 850, S. 31 (1910).

Die Kolloidtone, Kaoline und Talke in der Dermatologie.

Von Paul Rohland (Stuttgart).

(Eingegangen am 4. August 1915)

In der Dermatologie werden jetzt vielfach Präparate mit Bolus, Kaolin, Tierkohle, ferner Kieselsäure- und Tonerdepräparate in der Kriegsseuchentherapie zur Behandlung von Cholera¹⁾ und Ruhr, Diphtherie, Fisch- und Fleischvergiftung, ferner von Colitis ulcerosa²⁾, auch in der Augenheilkunde³⁾ angewandt.

¹⁾ R. Marcus, Kolloide Kieselsäure und Kieselsäurepräparate, deren Anwendung in der inneren Medizin, Chirurgie, Gynäkologie und Dermatologie (Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Aerzte 1912).

²⁾ R. Albu, Zur Kenntnis der Colitis ulcerosa (Mitt. a. d. Grenzgebieten d. Med. u. Chir. 1914).

³⁾ A. Rosen, Therapeutische Erfahrungen mit Kolloidpräparaten, Salusil, in der Augenheilkunde (Münch. med. Wochenschrift 6, 1915).

Ihr Heilwert beruht auf ihrer Wasserimbibitionskraft und ihrem starken Adsorptionsvermögen.

Was die Bolusarten, Talke und Kaoline anbetrifft, so haben meine Untersuchungen⁴⁾ ergeben, daß diese Silikate kolloid veranlagt sind, sie besitzen in lufttrockenem Zustande gewissermaßen im latenten Stadium kolloide Stoffe, die Hydroxyde des Siliziums, Aluminiums und Eisens und organische Stoffe, und bilden sie in Berührung mit Wasser oder Feuchtigkeit aus.

Nicht jede Bolusart ist zu dermatologischen Zwecken verwendbar; diejenigen, die Anwen-

⁴⁾ Vgl. P. Rohland, Die Tone (A. Hartleben, 1909).

finden können, haben ganz bestimmte Eigenschaften; erstens sie zerfallen im Wasser von selbst zu einem feinen Pulver, zweitens in Berührung mit Hydroxylionen erfolgt eine Ausflockung der Tonteilchen, die mit einer vorübergehenden Volumenvergrößerung verbunden ist, drittens sie adsorbieren kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe, künstliche, wie die Anilinfarbstoffe, ferner pflanzliche und tierische, kolloidgelöste Stoffe und Kolloide, auch starke Gerüche.

Ebenso verhält es sich mit den Kaolinen, von denen sich die gering plastischen nicht eignen.

Ein sehr adsorptionsfähiger Kolloidton hat der Analyse nach folgende Zusammensetzung:

Glühverlust	8,26	Proz.
SiO ₂	61,30	"
TiO ₂	1,01	"
SO ₃	1,79	"
CO ₂	0,74	"
P ₂ O ₅	0,06	"
Al ₂ O ₃	17,03	"
Mn ₂ O ₃	0,14	"
CaO	1,53	"
K ₂ O	1,15	"
Na ₂ O	0,71	"

Aber die kolloidchemische Konstitution der Tone spielt dabei die Hauptrolle.

Beim Kaolin hängt diese auch von seiner Entstehungsweise ab; der von mir benutzte Kaolin, der sich aus Quarzporphyr unter Mitwirkung von Humusstoffen gebildet hatte, besitzt Kolloidstoffe in großer Menge und große Adsorptionsfähigkeit; der Analyse nach hat er folgende Zusammensetzung:

Glühverlust	12,67	Proz.
SiO ₂	49,96	"
Al ₂ O ₃	36,33	"
Fe ₂ O ₃	0,72	"
CaO	Spuren	
Na ₂ O	0,34	"

100,02 Proz.

Kolloidtone und Kaoline sind durch hohen Glühverlust ausgezeichnet, sie enthalten auch organische, sehr wahrscheinlich kolloide Stoffe, vielleicht Ueberreste einst organisierter Materie.

In der Tiefe eines böhmischen Kaolinwerks ist ein Kaolin gefunden worden, der ganz unplastisch war und keine kolloiden Eigenschaften hatte.

Bei solchen Adsorptionsversuchen mit Kolloidton und Kaolin muß also darauf geachtet werden, daß das Versuchsmaterial die erwähnten Eigenschaften hat.

G. Unna⁵⁾ vertritt die Ansicht, daß diese Adsorptionen nicht auf die Kolloidstoffe zurückzuführen sind, er meint, daß geglühter Kaolin keine organischen Kolloide enthalten könne und anorganische in sehr geringer Menge und doch adsorbiert.

Das erstere ist richtig, das zweite nicht. Auch der geglühte Kaolin bildet in Berührung mit Feuchtigkeit oder Wasser genügend anorganische Kolloide, um diese Adsorptionen ausüben zu können.

Dann hat Unna auch kristalloide Stoffe, wie Magnesiumkarbonat, angewandt; hier handelt es sich aber gar nicht um eigentliche Adsorptionen; ein bedeutsames Kennzeichen dieser ist, daß ein kompliziert zusammengesetzter Farbstoff, wie ein Anilinfarbstoff, der von Kolloidton oder Kaolin adsorbiert worden ist, von Wasser, auch von heißem, nicht wieder herausgewaschen werden kann.

Besonders interessant ist die Adsorption dieser kolloid veranlagten Silikate gegenüber starken Gerüchen; schüttelt man Kolloidton mit einer Lösung von Eisensaccharat, so geht der den Tonen eigentümliche Geruch und Geschmack auf das Eisensaccharat über, während der Ton dann süß schmeckt.

Schüttelt man Kaolin mit Ammoniaklösung, so hat diese den Geruch von Kaolin angenommen, während der Kaolin nach Ammoniak riecht. Es findet also ein Austausch statt.

Talk, in Berührung mit Chlorkalk, hatte in stärkstem Maße den Chlorgeruch angenommen. Auch Wohlgerüche werden übertragen⁶⁾.

Um jauchige Gerüche zu entfernen, empfiehlt K. Opitz⁷⁾ zehnpromzentiges Ichthyolkieselsäurepulver.

Da der Kaolin im Gegensatz zu den Kolloidtonen am wenigsten Verunreinigungen enthält, die Störungen verursachen könnten, so ist am besten ein sehr plastischer, kolloidreicher Kaolin, z. B. vom Kaolinwerk Spargau in Magdeburg in der Dermatologie zu verwenden.

⁵⁾ G. Unna, Die Kaolinglyzerinpaste in der Dermatologie (Med. Klinik 41 und 42, 1913).

⁶⁾ Vgl. P. Rohland, Kolloidchemie und Parfümeriefabrikation (Deutsche Parfümeriezeitung Nr. 6, 1915).

⁷⁾ R. Marcus, Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Aerzte 1912, loc. cit.

Die Prüfung, ob sich ein Kaolin, Talk oder Kolloidton hierzu eignet, kann bequem durch eine quantitative Bestimmung der Kolloide mit Hilfe der Adsorption durch einen kompliziert zusammengesetzten Farbstoff, z. B. Methylenblau, ermittelt werden.

10 g Bolus oder Kaolin werden mit 100 ccm der Farbstofflösung bekannten Gehalts geschüttelt, mehrere Stunden absetzen gelassen, filtriert und durch eine kolorimetrische Bestimmung der Farbstoffgehalt ermittelt.

Die Differenz des ursprünglichen Gehalts der Farbstofflösung und des Gehalts des Filtrats gibt die vom Kaolin adsorbierte Farbstoffmenge an, und nach dem Grad seiner Adsorptionsfähigkeit läßt sich auch der Grad seiner Verwendbarkeit in der Dermatologie beurteilen.

Die zu den Versuchen benutzten Talke⁹⁾ hatten nach der Analyse folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	61,65	Proz.
MgO	34,52	"
Al ₂ O ₃	2,61	"
H ₂ O (chem. geb.)	0,60	"
Fe ₂ O ₃	0,25	"
Kalziumkarbonat	Spuren	
	99,83	Proz.

Die Talke, saure Salze der Metakieselsäure, Mg₃H₂(SiO₃)₄ werden schon bei gewöhnlicher Temperatur hydrolytisch gespalten, noch stärker bei 50°, sie bilden in Berührung mit Wasser kolloide Stoffe, die Hydroxyde des Siliziums, Magnesiums, Aluminiums und Eisens und haben daher eine sehr starke Adsorptionsfähigkeit.

Werden außer dem Wasser ein paar Tropfen verdünnte Salzsäure zu dem Talk gesetzt, so tritt ein eigentümliches Schäumen auf, in ähnlicher Weise wie beim Eiweiß.

Bezüglich der Kieselsäure sind noch einige Unstimmigkeiten vorhanden in Hinsicht

⁹⁾ Bezogen von der Firma Bernfeld & Rosenberg in Wien.

auf ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber Toxinen. So ist gefunden worden, daß es eine chemisch reine Kieselsäure gibt, die Diphtherietoxin adsorbiert, aber nicht Diphtherieantitoxin, und eine andere, ebenfalls chemisch reine, die dieses nicht adsorbiert, hingegen Diphtherietoxin. Die zweite Kieselsäure ist auf elektroosmotischem Wege gewonnen worden, die erste auf rein chemischem. Nach Versuchen von E. Zunz⁹⁾ adsorbiert die chemisch reine Kieselsäure Antitoxin von Tetanus und Antilysin von Cobra, die osmotische aber nicht.

Die beiden chemisch reinen Kieselsäurepräparate scheinen ganz verschieden in ihren Adsorptionseigenschaften zu sein.

Auch Kieselgur hat nicht die geringste Fähigkeit, Diphtherietoxin zu adsorbieren.

Die Erklärung hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß in den Adsorptionsvermögen der einzelnen Kieselsäuren gegenüber den Toxinen je nach ihrer Struktur eine Abstufung stattfindet; bei keiner aber ist die Adsorptionsfähigkeit gleich Null, sondern nur sehr klein.

Etwas Ähnliches ist auch bei den Kolloidtonen zu beobachten; sie adsorbieren zwar alle Anilinfarbstoffe, aber je nach ihrer Konstitution in verschiedenem Maße; und dann wieder die blauen viel besser als die gelben¹⁰⁾.

Nach einem neuen Verfahren ist es jetzt gelungen, auch Balsame, z. B. Perubalsam, von Kieselsäure usw. adsorbieren zu lassen; trotzdem adsorbieren diese Präparate noch Toxine.

Nach meinen Versuchen hatten von den Präparaten der Salusitwerke in Mainz-Kastel bzw. Frankfurt a. M. die größte Adsorptionsfähigkeit gegenüber kompliziert zusammengesetzten Farbstoffen diejenigen, die aus Kieselsäuregallerte, elektroosmotischer Kieselsäure, chemisch gefällter reiner Kieselsäure und Tierkohle zusammengesetzt waren.

⁹⁾ E. Zunz, Zeitschr. f. Immun.-Forsch. 19, Heft 3 (1913).

¹⁰⁾ Vgl. P. Rohland, Die Adsorptionsfähigkeit des Kolloidtons (Koll.-Zeitschr. 16, 16, 1915).