Zur Kolloidchemie der Indikatoren, II. Kolloidchemische Untersuchungen am Kongorubin.

Von Wolfgang Ostwald.

(Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.)

1. Im Jahre 1912 hat der Verfasser in dieser Zeitschrift eine gleichbetitelt Arbeit veröffentlicht¹⁾, in der er zu dem Schlusse gelangte, „daß bei den Farbänderungen organischer Farbstoffe, z. B. der Indikatoren, in der Tat kolloid- resp. allgemein dispersoidchemische Vorgänge eine wichtige, in manchen Fällen vielleicht ausschlaggebende Rolle spielen“ (loc. cit. 1912, S. 146). Neben mannigfaltigen Uebersetzungen theoretischer Art und Angaben in der Literatur, die für die Richtigkeit dieses Satzes sprachen, führten ultramikroskopische Befunde an einer größeren Zahl von Indikatoren zu dieser These.

Der aufgestellte Satz hat nun im Laufe der verfloßenen Jahre neben gelegentlicher zum Teil auch nur vorsichtiger Zustimmung (A. Thiel, R. Höber, R. Zsigmondy usw.) auch lebhaften Widerspruch erregt, vor allen bei A. Hantzsch und seinen Schülern (K. Voigt, J. Lifschütz), ferner aber auch bei H. R. Kruyt und M. Kolthoff, in jüngster Zeit auch bei N. Pihlblad. Da die Mehrzahl dieser Arbeiten — zum Teil auf besonderen Wunsch des Verfassers — in der Kolloid-Zeitschrift erschienen sind, ist diese Sachlage den Lesern der Zeitschrift jedenfalls wohl bekannt.

Auf den folgenden Seiten beabsichtigt der Verfasser nicht, die verschiedenen Einwände der genannten Fachgenossen gegen den aufgestellten Satz zu diskutieren. Er ist der Meinung, daß überzeugender als durch jede Diskussion die Angemessenheit obigen Satzes durch den experimentellen Nachweis eines Sonderfalles dargetan werden kann, bei dem sich die „ausschlaggebende“ Rolle des Dispersitätsgrades als farbbestimmender Faktor über jeden Zweifel demonstrieren läßt. Ebenso wenig wie z. B. alle anorganischen Suspensioide eine deutliche Beziehung zwischen Farbe und Dispersitätsgrad zeigen, ebenso wenig ist dieser Zusammenhang bei organischen Farbstoffen in jedem Falle zu erwarten. Der Verfasser hat daher seit längerer Zeit auf einen besonders günstigen Fall auf-

gepaßt. Er glaubt ihn, angeregt durch einige Angaben in einer Arbeit von W. Schulemann²⁾ über Vitalfärbung, im Kongorubin gefunden zu haben, und hat dementsprechend das kolloidchemische Verhalten dieses Farbstoffes mit einiger Ausführlichkeit studiert.

Nach der Niederschrift der Abhandlung, welche die Hauptresultate dieser Untersuchungen enthielt, erwies sich das Manuskript als derartig umfangreich, daß an eine Veröffentlichung desselben in der Koll.-Zeitschr. bei den jetzigen beschränkten Raumverhältnissen nicht gedacht werden konnte. Diese ausführliche Abhandlung wird daher in den „Beiheften“ erscheinen; sie befindet sich im Druck. Aus mehrfachen Gründen erschien es aber dem Verfasser zweckmäßig, den Lesern der Kolloid-Zeitschrift selbst, in deren Rahmen sich ja die Hauptdiskussion über dieses Thema abgespielt hat, in kürzester Form eine Uebersicht über die Hauptergebnisse dieser Untersuchungen zu geben. In bezug auf alle Einzelheiten, insbesondere Zahlenmaterial usw. bittet der Verfasser auf die ausführliche Abhandlung in den „Beiheften“ verweisen zu dürfen.

2. Kongorubin, das Natrium-Salz der Benzidin-disazo- β -naphthol-sulfo-naphthion-Säure, ein typischer Indikatorfarbstoff mit annähernd demselben Umschlagpunkt wie Kongo rot, erweist sich in wässriger Lösung als ein hochdisperses, zwischen typischen Kolloiden und typischen Molekulardispersoiden stehendes System. Es dialysiert, diffundiert und ultrafiltriert mit Geschwindigkeiten, deren Werte zwischen denen typischer kolloider und molekulardisperser Systeme liegen, jedoch schneller als das nahverwandte Kongorot. Es ist wie letzteres negativ geladen.

Die rote wässrige Lösung schlägt nicht nur bei Säurezusatz, sondern auch bei Zusatz von ca. 75 verschiedenen Neutralsalzen nach blauviolett bis blau um. Aber auch alkalisch reagierende Salze wie Na_2CO_3 und Alkalien selbst wie z. B. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bewirken den Umschlag. Bei genügend hoher Elektrolyt-Konzentration findet in allen diesen Fällen nach

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 10, 97, 132 (1912); desgleichen schon früher: Grundriß, 2. Aufl. (1911), 1; Koll.-Zeitschr. 9, 92 (1911); Kolloidchem. Beih. 2, 409 (1911).

²⁾ W. Schulemann, Biochem. Zeitschr. 90, 1 (1917); Koll.-Zeitschr. 20, 113 (1917).

dem Umschlag eine Ausfällung des Farbstoffes statt. Nichteletrolyte sind unwirksam. Entsprechend seiner negativen Ladung wird der Umschlag wie die Fällung ausschlaggebend von Kationen insbesondere von mehrwertigen beherrscht. So fällt Baryt z. B. stärker als alle untersuchten Na- und K-Salze. Die Größenordnung der zum Umschlag erforderlichen Elektrolytkonzentrationen, ihre Reihenfolge usw. entspricht weitgehend den bei anorganischen Kolloiden wie Arsentrisulfid- oder Platinsol gefundenen Verhältnissen. Bei Sulfaten gilt dabei mit erstaunlicher Genauigkeit die Schulze'sche Wertigkeitsregel: Fällungswerte für

Alle technischen und im Laboratorium in verschiedenster Weise gereinigten Präparate (15 verschiedene Präparate bzw. Lösungen) verhalten sich qualitativ übereinstimmend in bezug auf die eben geschilderten Erscheinungen. Es sind nicht nur Dialyse, Diffusion, Ultrafiltration usw. qualitativ übereinstimmend, sondern insbesondere wird bei allen diesen verschiedenen Lösungen der Farbumschlag nicht nur durch Säure, sondern auch durch Neutralsalze und Baryt bzw. Soda hervorgebracht. Dagegen ergeben sich erhebliche quantitative Unterschiede in bezug auf die Fällungswerte je nach der Vorbehandlung der Präparate, ganz entsprechend dem Verhalten anderer Kolloide. Die Empfindlichkeit gegenüber dem Säureumschlag geht dabei stets symmetrisch mit der Empfindlichkeit gegenüber dem Umschlag durch Neutralsalz oder Baryt. Während z. B. aus Wasser umkristallisierte Präparate elektrolytempfindlicher sind als die Handelspräparate, wird das aus Alkohol umkristallisierte oder mit Äther ausgefällte Rubin so unempfindlich, daß es z. B. auch als Indikator gegen Säure nicht mehr brauchbar ist.

Alle durch Säure, Neutralsalz oder Baryt gebläuten Lösungen werden wieder rot durch einfaches Verdünnen, vorausgesetzt, daß der Ueberschuß des Fällungsmittels nicht zu groß ist. Durch Auswaschen des durch Säure, Baryt oder Neutralsalz frisch gefällten Niederschlags lassen sich blaue bis violette Hydrosole herstellen, deren Stabilität in der genannten Reihenfolge der Fällungsmittel abnimmt.

Alle blauen Rubinlösungen werden durch Temperaturerhöhung wieder rot, vorausgesetzt, daß der Ueberschuß des Fällungsmittels nicht zu groß ist. Die Erscheinung ist nicht

etwa eine Wirkung des Alkalis aus dem Glase; die Versuche gelingen genau so im Quarzrohr. Bei Abkühlen werden diese Lösungen wieder blau; erst bei mehrmaliger Wiederholung von Erhitzen und Abkühlung verschiebt sich die Farbe allmählich irreversibel nach violett und rot.

Minimale Mengen von Schutzkolloiden hemmen den Umschlag des Rubins nicht nur gegenüber Säure, sondern ebenfalls gegenüber Neutralsalz und Baryt. Es lassen sich genau so wie beim Goldsol „Goldzahlen“, beim Kongorubin „Rubinzahlen“ feststellen. Die absoluten Werte der Rubinzahlen sind annähernd von derselben Größenordnung wie die der Goldzahlen, vielleicht im Durchschnitt etwas größer. Die Reihenfolge ist in beiden Fällen (abgesehen von Gelatine) praktisch dieselbe, nämlich

Kasein < Hämoglobin < Albumin < Stärke.

Zusatz von Alkohol, Azeton, Pyridin usw. bewirkt bei Säure-, Salz- und Baryt-Rubinblauen wieder einen Umschlag nach rot, wobei getrübbte Lösungen wieder klar werden. Die Elektrolytempfindlichkeit (gegen Säure, Neutralsalz und Baryt) wird durch Alkoholzusatz stark herabgesetzt, ebenfalls ein Zeichen für die Dispersitätserhöhung infolge dieses Zusatzes.

Die eingehende dispersoidchemische Untersuchung der blauen Rubinlösungen (Dialyse, Diffusion, Ultrafiltration, Kapillarisation usw.) zeigt nochmals, wie aus dem offenkundigen Zusammenhang zwischen Umschlag und Ausfällung schon hervorgeht, daß alle blauen Lösungen gröber dispers sind als die zugehörigen roten, aus denen sie entstanden sind.

Rubinlösungen zeigen die Erscheinung des „fraktionierten“ Umschlages bzw. der „fraktionierten“ Koagulation, enthalten m. a. W. Teilchen verschiedenen Dispersitätsgrades. Diese Kennzeichnung der Lösungen als „polydisperser“ Systeme entspricht den Ergebnissen von W. Biltz und anderen Forschern bei verwandten Farbstoffen. Die bei kleineren Elektrolytzusätzen nach dem Ausfallen des ersten blauen Anteils übrigbleibende rote Lösung kann bei weiterem Elektrolytzusatz ein zweites Mal umschlagen usw. Bei der Dialyse, Diffusion und Ultrafiltration ferner beim Kapillarisieren blauer Lösungen werden regelmäßig rote höher disperse Anteile abgetrennt. Es zeigt sich dabei, daß in den roten Lösungen auch orangefarbene, noch höher disperse Fraktionen enthalten sind. Auch Zusätze von Alkali, mancher Salze, Alkohol und Azeton rufen eine ähnliche Aufhellung, zum Teil vorübergehend, hervor. Ja durch Erhitzen

mit verdünnter Salzsäure werden — hier vermutlich unter Mitwirkung chemischer Veränderungen — zitronengelbe Anteile erhalten.

Die optische Untersuchung zeigt zwar eine große quantitative Mannigfaltigkeit der Absorptionsspektren, andererseits eine weitgehende qualitative Uebereinstimmung zwischen den blauen Lösungen, die durch Säure-, Salz- oder Baryt-Zusatz entstehen. Eine interessante quantitative Differenz im langwelligen Spektralgebiet wird vermutlich erklärt durch den Bichroismus mancher dieser blauen Lösungen.

3. Auf Grund dieser und verwandter Ergebnisse, deren Einzelheiten in der ausführlichen Abhandlung eingesehen werden müssen, glaubt der Verfasser für den Sonderfall des Kongorubins den experimentellen Nachweis erbracht zu haben, daß hier in der Tat Variationen des Dispersitätsgrades „ausschlaggebend“ die Farbvariationen beim Umschlag usw. bestimmen. Wird aber die Angemessenheit der kolloidchemischen Betrachtungsweise im vorliegenden Falle anerkannt, so ergibt sich hieraus auch die Richtigkeit des Eingangs zitierten Satzes in dem angegebenen Umfang.

Die Fortschritte in der Gerbereichemie im Jahre 1916.*)

Von R. Lauffmann (Freiberg i. Sa.). (Eingegangen am 27. September 1917.)

Während des Krieges hat auch die Lederindustrie unter der Knappheit an Rohstoffen, namentlich an Häuten, Gerbstoffen und Fetten, die in Friedenszeiten zum weitaus größten Teile aus dem Auslande eingeführt wurden und deren Zufuhr während des Krieges in der Hauptsache abgeschnitten ist, zu leiden und es machte sich immer dringender die Forderung geltend, diesem Uebelstand abzuhelpen. Das Berichtsjahr ist daher besonders durch eine Reihe von Arbeiten und chemisch-technischen Leistungen gekennzeichnet, die die Beschaffung und den Ersatz der Roh- und Hilfsstoffe der Lederindustrie zum Gegenstand haben.

Folgende neue Fachwerke sind im Berichtsjahre erschienen:

„Neue Gerbmethode und Gerbethorien“ von W. Fahrion (Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig).

„Die Lederfabrikation“ von H. R. Procter. Deutsch von J. Jettmar (I. Band der Bücherei des „Gerber“, Prag).

„Ostindische Kipse“ von Ferd. Kopecky (II. Band der Bücherei des „Gerber“, Prag).

1. Struktur, Chemie und Physik der Haut und ihrer Abbauprodukte.

In einer Arbeit „Untersuchungen über die Mikro- und Ultrastruktur der Haut- und Lederfaser“ kommt W. Möller¹⁾ auf Grund mikroskopischer, ultramikroskopischer und mikroche-

mischer Untersuchungen zu nachfolgenden Ergebnissen über die Struktur der Haut, sowie ihres Abbauproduktes, der Gelatine: Die Hautfasern sind in der Hauptsache zu Hautbündeln vereinigt. Jede Hautfaser besteht aus einer Anzahl von noch bestimmbarer Fibrillenkomplexen, jeder Fibrillenkomplex aus einer sehr großen, mikroskopisch nicht mehr bestimmbarer, Anzahl von Fibrillen. Die Rohhautfasern sind durch Querbänder und die Fibrillenkomplexe durch quer verlaufende spiralförmig um die Fasern gewundene Fibrillenstränge miteinander verbunden. Die Zwischenräume zwischen den Hautfaserelementen, deren Substanz das Kollagen ist, sind von einer „Interzellulärsubstanz“ ausgefüllt, die in der Hauptsache aus peptonisiertem Kollagen (Gelatine) besteht, das beim Gerbprozeß bis zu Gelatose abgebaut werden kann.

Mit Bezug auf die mikroskopische Struktur unterscheidet sich die getrocknete, ungequollene Hautfaser sehr wesentlich von der gequollenen Rohhautfaser und letztere wieder von der für die Gerbung vorbereiteten gequollenen Hautfaser. Bei der Quellung in Wasser sowohl als auch in Säuren oder Alkalien führen die Elemente der Hautfaser und zwar die Fibrillenkomplexe an sich, als auch die Fibrillen selbst ganz bestimmte Bewegungen aus, die in der Mikrostruktur deutlich beobachtet werden können. Bei der Entquellung der gequollenen Haut durch Wasserentziehung mit Alkohol, Glycerin oder bestimmten Salzen treten die der Quellung entgegengesetzten Bewegungserscheinungen auf, die als „Schrumpfungerscheinungen“ bezeichnet werden. In der zerfallenen Haut befinden

*) Kann wegen früher bestehender Zensurschwierigkeiten erst jetzt zum Abdruck kommen. — Die Schriftleitung.

1) W. Möller, Collegium 1916, Nr. 549—557.