

merklichen Abweichungen in den verdünnten Lösungen wären somit einfach auf eine Veränderung des Dispersitätsgrades zurückzuführen.

Zusammenfassung.

1. Die maximale Ladung eines kolloiden oder suspendierten Partikels ist seinem Radius proportional; e/r ist konstant.

2. Wird eine gewisse Substanzmenge einerseits iondispers, andererseits kolloid aufgelöst, so verhalten sich die von ihr hervorgerufenen Leitfähigkeiten umgekehrt wie die zweiten Potenzen der Radien. Demzufolge kann die Eigenleitfähigkeit

des Kolloids verändern. Darüber liegen aber meines Wissens keine experimentellen Ergebnisse in der Literatur vor.

Upsala.

eines Kolloids von bekannter Konzentration und bekanntem Dispersitätsgrade berechnet werden.

3. Auf Grund dieser Beziehung ergibt sich, daß die Eigenleitfähigkeiten von mäßig konzentrierten und mäßig hochdispersen Kolloiden — z. B. Metallsolen — nicht meßbare Werte erreichen. Die bei Messung erhaltenen Werte rühren nur von kleinen Mengen von Elektrolyten her.

4. In Kolloiden von sehr hoher Konzentration und besonders von sehr hohem Dispersitätsgrad — also besonders nicht-metallischen Kolloiden — kann die Eigenleitfähigkeit dagegen meßbare Werte erreichen. Auch hier muß aber bei den durch Messung erhaltenen Werten dem Einfluß der eventuell adsorbierten Elektrolyte Rechnung getragen werden.

Chemisches Universitätslaboratorium.

Die Peptisationserscheinungen in Gerbstofflösungen.

Von W. Moeller (Hamburg).

(Eingegangen am 12. Februar 1915.)

Ein spezielles Gebiet der Kolloidchemie stellen die sogenannten Peptisationserscheinungen bei Kolloiden dar, welche zuerst von Th. Graham¹⁾ beobachtet und genauer untersucht wurden. Graham fand, daß gewisse Körper in verhältnismäßig geringer Menge in wässriger Lösung einem Gel zugesetzt, die Fähigkeit besitzen, dieses in ein Sol zu verwandeln. Als Typus dieses Vorganges betrachtete Graham die Peptisation des Albumins durch das Pepsin, d. h. ein Gemisch kolloider Fermente auf andere Kolloide. Seitdem sind nun sowohl in der organischen als auch anorganischen Chemie zahlreiche Vorgänge bekannt geworden, welche eine völlige Analogie mit der Verdauung des Albumins im tierischen Organismus aufweisen, sodaß die von Graham von diesem Prozeß abgeleitete Bezeichnung der Peptisation eine weitgehende Bedeutung gewonnen hat. Ausführliche Untersuchungen sind von A. Lottermoser²⁾ und später von B. Szilard³⁾ bekannt geworden. Neuerdings hat P. P. v. Weimarn⁴⁾ in seinen Untersuchungen über den kolloiden Zustand der Materie die Peptisationserscheinungen berücksichtigt und zu erklären versucht.

¹⁾ Th. Graham, Ann. d. Phys. 2, 123, 159 (1864).

²⁾ A. Lottermoser, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 451 (1907); 62, 359 (1908).

³⁾ B. Szilard, Beiträge zur allgem. Kolloid-Chem. (Dresden 1908).

⁴⁾ P. P. v. Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie (Dresden 1914.)

Betrachtet man nun die in der Gerberei verwendeten Gerbstofflösungen unter diesem Gesichtspunkte, so findet man, daß sämtliche Lösungen, sowohl die vegetabilischen als auch die mineralischen Gerbmittel, in ihren Eigenschaften eine große Aehnlichkeit mit allen bisher bekannten Peptisationserscheinungen besitzen. Bei näherer Untersuchung auch einer anscheinend noch so einheitlichen Gerbstofflösung kann man feststellen, daß dieselbe mehr oder weniger große Mengen eines Körpers enthält, welcher an sich unlöslich ist in Wasser und nur auf dem Wege der Peptisation durch einen zweiten, chemisch oder auch nur kolloid, löslichen Körper in ein Sol übergeführt wird. Da meines Erachtens die Untersuchung dieser Verhältnisse zur Aufklärung des Gerbphänomens beitragen kann, so werde ich in den folgenden Betrachtungen zunächst den Zustand der Gerbstofflösungen nach der Peptisationstheorie zu erklären versuchen und ferner die sich hieraus für die Gerbtheorie ergebenden Schlüsse ziehen.

Die Folgerungen, zu welchen ich bei meinen Untersuchungen gelangte, lassen sich nun in verschiedene Grundsätze zusammenfassen, welche ich zunächst voranstelle:

I. Eine wahre Lösung kann niemals gerbende Eigenschaften zeigen, sondern nur peptisierte Sole. Alle gerbenden Substanzen enthalten demnach Gele, welche durch Einwirkung eines lös-

lichen Körpers, des Peptisators, in wässriger Lösung zu einem Sol peptisiert werden.

II. Der Gerbprozeß ist auf die Aufhebung des Sol-Zustandes der peptisierten Lösung durch die Hautsubstanz zurückzuführen. Die Hautsubstanz entzieht dem Sol durch Absorption den Peptisator, und das ausgeschiedene koagulierte Gel umlagert die Hautfaser in Form von Mikrokristallen.

III. Die Eigenschaften der Gerbstoffe sind Funktionen des Peptisations-Gleichgewichtes zwischen peptisierter Substanz und dem Peptisator in der Lösung.

IV. Die Eigenschaften des gegerbten Leders sind in erster Linie von der Beschaffenheit und Menge der aufgenommenen peptisierten Substanz abhängig. Der Peptisator spielt eine sekundäre Rolle und folgt bei seiner Aufnahme durch die Haut den Absorptionsgesetzen.

Zur Aufstellung dieser Grundsätze gelangte ich mit Hilfe einer vergleichenden Betrachtung der verschiedenen Gerbstofflösungen und Gerbarten, wobei ich fand, daß zwischen allen Gerbmaterien, vegetabilisch und mineralisch, eine große Analogie in kolloid-chemischer Beschaffenheit und Wirkung vorhanden ist und dieselbe sich aus den Peptisationserscheinungen bei den Kolloiden erklären läßt.

Am deutlichsten sind nun diese Peptisationserscheinungen bei den mineralischen Gerbstofflösungen, besonders den Chrom- und Aluminiumgerbstoffen zu beobachten, da es sich bei diesen Körpern um relativ einfache Verbindungen handelt, welche leicht rein darzustellen sind. Aus Zweckmäßigkeitsgründen beginne ich aber zunächst mit der Besprechung der vegetabilischen Gerbstofflösungen, da dieselben infolge der zahlreichen möglichen Variationen einen breiten Raum in der Gerbstoffchemie einnehmen. Ferner bemerke ich, daß ich die chemisch behandelten Gerbstoffauszüge zunächst ausschalte, da erklärlicherweise die Peptisationserscheinungen durch Zusatz von Chemikalien wesentlich verändert werden. Die behandelten Gerbstoffauszüge sollen daher in einem besonderen Abschnitte besprochen werden.

I. Die vegetabilischen Gerbstofflösungen.

Die aus den vegetabilischen Gerbmaterien für den Gerbprozeß hergerichteten Gerbstoffbrühen stellen ein Lösungsgemisch von Körpern dar, welche allem Anschein nach ursprünglich in den einzelnen Teilen der Pflanzenkörper getrennt eingelagert sind und erst bei der Auslaugung mit Wasser in gegenseitige

Wechselwirkung treten. Ein großer Teil des eingelagerten Gerbstoffes ist für sich allein unlöslich, ein anderer Teil leichtlöslich in Wasser. Beim Zusammenbringen der Gerbmaterien mit Wasser löst sich zunächst der leichtlösliche Bestandteil in dem Wasser auf, und diese Lösung wirkt als Peptisator weiter auf die unlöslichen Bestandteile ein.

Es ist ohne weiteres klar, daß diejenige Methode zur Herstellung von peptisierten Gerbstofflösungen am zweckmäßigsten ist, bei welcher die Lösungen der leichtlöslichen Bestandteile möglichst lange auf die unlöslichen Körper einwirken. Dieser Vorgang findet am vollkommensten im Diffusionsprozeß statt, wie derselbe zur Herstellung vegetabilischer Gerbstoffauszüge Verwendung findet.

Je nach Beschaffenheit und Gewinnungsart überwiegen in den so erhaltenen Brühen die löslichen oder unlöslichen Bestandteile, d. h. also, man hat entweder eine teilweise oder vollkommen peptisierte Lösung vor sich.

Früher galt als Grundsatz bei Brühengerbung, nur mit klaren Brühen zu arbeiten, und bei den hierfür verwendeten Extrakten war der Ueberschuß an nicht peptisierter Substanz durch Klärung oder chemische Behandlung beseitigt. Bei der modernen Faßgerbung ist aber ein Ueberschuß an peptisierter Substanz in den Brühen zur Erzielung gewisser Gerbeffekte sehr erwünscht. Für die Faßgerbung werden daher die sogenannten warmlöslichen Extrakte verwendet, welche mehr oder weniger Satz auch in den schwachen Brühen absetzen. Die weitere Peptisation dieser Rückstände findet dann im Verlauf des Gerbprozesses durch Vermischen mit solchen Brühen statt, denen bereits bei der Gerbung größere Mengen peptisierter Substanz entzogen wurden und demnach einen Ueberschuß des Peptisators enthalten.

Die chemische Konstitution der unlöslichen Körper, welche in den Gerbmaterien der beiden Hauptgerbstoffgruppen, den Pyrogallol- und den Pyrokatechin-Gerbstoffen vorkommen, ist heute noch nicht genügend aufgeklärt. Wir bezeichnen gewöhnlich die aus den Pyrogallol-Gerbstofflösungen unter gewissen Bedingungen ausscheidende unlösliche Verbindung als Ellagsäure, in der praktischen Gerberei „Blume“ genannt. Die Pyrokatechin-Gerbstofflösungen enthalten dagegen die sogenannten Phlobaphene. Diejenigen Gerbmaterien, welche Verbindungen beider Gerbstoffgruppen darstellen, enthalten sowohl Ellagsäure als auch Phlobaphene. Es muß aber gleich an dieser Stelle betont werden, daß

ein fundamentaler Unterschied zwischen der Ellagsäure und dem Phlobaphen, vom Standpunkt der Peptisationserscheinungen aus betrachtet, nicht existiert. Diese beiden Körper können sich vielmehr in ihren Funktionen als peptisierbare Substanzen vertreten. Ellagsäure sowohl als auch Phlobaphen sind größtenteils bereits fertig gebildet in peptisiertem Zustande in den Gerbstofflösungen vorhanden und werden bei Störung des Peptisationsgleichgewichtes nur wieder ausgefällt. Auch ist auf Grund neuerer Untersuchungen anzunehmen, daß die Bildung der Ellagsäure und des Phlobaphens im Pflanzenorganismus aus einem und demselben Körper, einem Pyrogallolgerbstoff, nämlich dem Tannin, vor sich geht. Die Tatsache, daß viele Gerbstoffe, welche Phlobaphene enthalten und die Reaktion auf Pyrokatechin geben, spricht nicht gegen diese Annahme. Wir wissen, daß das Tannin sich leicht zu hochmolekularen unlöslichen Verbindungen kondensieren läßt, und es ist wahrscheinlich, daß hierbei unter Austritt einer OH-Gruppe aus den dreiwertigen zweiwertige Phenolgruppen gebildet werden. Die Kondensation des Tannins zu Ellagsäure muß als eine Vorstufe dieser Kondensationen betrachtet werden. Ellagsäure und Phlobaphen stellen jedenfalls in der Hauptsache in allen Gerbstoffen die peptisierte Substanz dar.

Diejenige Verbindung, welche nun als Peptisator bei Herstellung der Gerbbrühen auf diese genannten unlöslichen Verbindungen einwirkt, ist fast bei allen vegetabilischen Gerbmaterien eine und dieselbe Substanz, und zwar derjenige Körper, welcher vorwiegend das Tannin des Handels darstellt. Die Pyrogallolgerbstoffe enthalten gewöhnlich im Verhältnis mehr Tannin als Ellagsäure. Es ist also in diesen Gerbmaterien stets ein gewisser Ueberschuß des Peptisationsmittels vorhanden, und sind diese Brühen im allgemeinen leicht löslich, weil dieselben größtenteils vollkommen peptisiert sind. Die Pyrokatechingerbstoffe dagegen enthalten nur sehr wenig Tannin, sondern überwiegend Phlobaphene. Die gewöhnlichen Reaktionen zum Nachweis des Tannins versagen hier, weil die charakteristischen Färbungen und Fällungen infolge der Anwesenheit großer Mengen Phlobaphene verdeckt werden. Untersucht man beispielsweise ein Gemisch von unbehandeltem Quebrachogerbstoff mit einigen Prozenten Gallustanninzusatz auf Pyrogallolgerbstoff nach der Methode von E. Stiasny⁵⁾, so erhält man im

Filtrat der mit Formaldehyd-Salzsäure niedergeschlagenen Lösung mittelst Eisenazetat keine Blaufärbung. Erst bei Vermehrung des Zusatzes an Pyrogallolgerbstoff, dessen Menge von der Beschaffenheit des verwendeten Quebrachogerbstoffes abhängt, tritt diese Reaktion auf Pyrogallolgerbstoff ein. Noch undeutlicher wird die Reaktion bei Verwendung des durch Ausfällung aus den Pyrokatechingerbstoffen erhaltenen Phlobaphens und Mischung mit Gallustannin. Es zeigt sich hierbei, daß ganz bedeutende Mengen an Pyrogallolgerbstoff dem Pyrokatechingerbstoff beigemischt werden können, ohne daß ein Nachweis möglich ist. Auf die Unzulänglichkeit der Eisenreaktionen bei Gerbstoffen hat s. Zt. C. Glückmann⁶⁾ hingewiesen.

Es ist demnach anzunehmen, daß alle Pyrokatechingerbstoffe in der Hauptsache Phlobaphene enthalten, welche nur durch geringe Mengen Tannin teilweise peptisiert sind. Eine Isolierung des einen oder anderen Teiles zwecks Reindarstellung scheitert an der Unmöglichkeit einer scharfen Trennung des Peptisators von der peptisierten Substanz. Auch das reinste Tannin und das reinste Quebrachophlobaphen wird immer noch Spuren des einen oder anderen Bestandteiles enthalten. Hieraus geht ohne weiteres hervor, daß man auch vom Standpunkte der Peptisation aus nicht von einer Einteilung der pflanzlichen Gerbstoffe in Pyrogallol- und Pyrokatechingroupen sprechen kann. Eine Systematik wäre nur mit Hilfe der beiden peptisierten Kondensationsformen des Tannins, der Ellagsäure und des Phlobaphens möglich. Da aber beide Formen nebeneinander in verschiedenen Gerbmaterien vorkommen und eine völlige Isolierung der einzelnen Verbindungen in absoluter Reinheit unmöglich ist, so greife ich aus der großen Zahl der Pflanzengerbstoffe einige Typen heraus, an welchen ich das wahrscheinliche Verhältnis des Peptisators (Tannin) zur peptisierten Substanz (Ellagsäure oder Phlobaphen) zunächst kurz skizziere und später an diesen Beispielen meine Theorien näher entwickle.

Ueber die Gewinnungsart dieser Gerbstoffauszüge ist zu bemerken, daß die Auslaugung der Gerbmaterien einheitlich bei allen Lösungen bei einer Wassertemperatur von 100°C nach dem Diffusionsverfahren vor sich ging, so daß also eine direkte Berührung der Wärmequelle mit der Gerbstofflösung auch nach der Auslaugung ausgeschlossen war. Es ist ohne weiteres klar, daß eine Verminderung der Temperatur

⁵⁾ E. Stiasny, Collegium 1911.

⁶⁾ C. Glückmann, Collegium 1907, 334.

die Menge der peptisierten Substanz erniedrigt und andererseits eine Erhöhung der Temperatur die peptisierte Substanz vergrößert. Auch die Dauer der Einwirkung des Wassers auf die Gerbmaterien ist von großem Einfluß auf diese Verhältnisse, und gehören die Untersuchungen in das besondere Kapitel der zweckmäßigsten Peptisationsbedingungen. Die Ermittlung der angenommenen Zusammensetzung geschah nach einer empirischen Methode, indem künstlich aus den Komponenten Tannin-Ellagsäure-Phlobaphen hergestellte Mischungen mit den natürlichen Lösungen verglichen werden. Die Methode soll weiter unten näher beschrieben werden.

Die Rolle, welche die Nichtgerbstoffe bei der Peptisation spielen, wird zunächst unberücksichtigt gelassen und in dem Abschnitt über die chemisch behandelten Gerbstoffe besprochen werden.

Der Gerbstoffauszug der Galläpfel.

Der wässrige Auszug der Galläpfel enthält in der Hauptsache ein Produkt, welches in gereinigtem Zustande das Tannin des Handels darstellt. Es sind darin nur geringe Mengen an peptisierter Substanz in Form von Ellagsäure vorhanden, so daß also das Tannin als Peptisator in großem Ueberschuß vorhanden ist. Die Lösungen sind vollkommen klar und eignen sich daher am besten, den peptisierenden Einfluß des Tannins auf Ellagsäure und Phlobaphene zu untersuchen. In der Gerbereipraxis ist es eine allgemein bekannte Tatsache, daß stark tanninhaltige Gerbmaterien zur Lösung, d. h. Peptisierung schwerlöslicher Gerbstoffe Verwendung finden. Allein für sich ist der Gallusgerbstoff zur Lederfabrikation nicht verwendbar. Es mangelt ihm an peptisierter Substanz und aus demselben Grunde ist auch das gereinigte Tannin nicht zur Lederbildung geeignet. Anfangs wurde dem Tannin überhaupt jeglicher Gerbeffekt abgesprochen. Wie aber bereits oben bemerkt, enthält selbst das gereinigte Tannin immer noch geringe Mengen an peptisierter Substanz, welche eine, wenn auch nur minimale Gerbwirkung hervorzurufen vermögen. Man kann sagen, je unreiner das Tannin, desto besser der Gerbeffekt.

Hierzu ist ferner zu bemerken, daß wässrige Tanninlösungen schon beim Stehen an der Luft Veränderungen erleiden. Es bilden sich wahrscheinlich unlösliche Produkte, welche sofort von dem unveränderten Tannin peptisiert werden und somit eine Gerbwirkung hervor-

rufen. Aehnliche Vorgänge finden bei der Gerbung mit Chinonen statt, welche später besprochen werden sollen.

Der Gerbstoffauszug des Sumach.

Der wässrige Auszug der Sumachblätter enthält wesentliche Mengen an Ellagsäure, welche durch das vorhandene Tannin vollkommen peptisiert sind. Die wässrigen Lösungen bleiben demnach in allen Verhältnissen klar und besitzen infolge eines Ueberschusses an Tannin ein großes Lösungsvermögen für andere unvollkommen peptisierte Gerbstoffauszüge.

Der Gerbstoffauszug der Myrabolanen.

Das Verhältnis zwischen Ellagsäure und dem Tannin ist in diesen Auszügen so beschaffen, daß die geringeren Mengen an Tannin gerade eben zur Peptisation der größeren Mengen an Ellagsäure ausreichen. Derartige Auszüge sind demnach nicht zur weiteren Peptisation von unvollkommen peptisierten Lösungen geeignet.

Der Gerbstoffauszug der Valonea.

Dieser Gerbstoffauszug enthält stets einen großen Ueberschuß an Ellagsäure und stellt demnach eine unvollkommen peptisierte Lösung dar. Ebenso wie der Dividivi-Auszug eignet sich dieser vorzüglich zur Herstellung von Ellagsäure.

Eichen- und Kastanien-Auszug.

In diesen Auszügen treten bereits neben der Ellagsäure größere Mengen Phlobaphene als peptisierte Substanz auf, welche durch geringere Mengen Tannin mehr oder weniger unvollkommen peptisiert sind.

Quebracho-, Katechu- und Gambirauszug.

Diese Gerbstoffauszüge enthalten als peptisierte Substanz nur die höheren Kondensationsprodukte des Tannins, die Phlobaphene, welche nur teilweise durch geringe Mengen Tannin peptisiert sind. Durch geeignete Behandlungs- und Auflösungsmethoden werden die großen Mengen an ungelösten Phlobaphenen für den Gerbprozeß weiter peptisiert.

Aus diesen wenigen Beispielen ist schon zu ersehen, welche Mannigfaltigkeiten sich aus den Mischungsverhältnissen der drei Komponenten Tannin-Ellagsäure-Phlobaphen in den verschiedenen pflanzlichen Gerbstofflösungen ergeben können. Aus diesem Grunde wird auch das Studium der Peptisationserscheinungen bei den pflanzlichen Gerbstofflösungen eine der

schwierigsten Aufgaben der modernen Kolloidchemie bleiben und die Erforschung der Gesetzmäßigkeiten wird solange unmöglich sein, bis es gelungen ist, die drei Hauptkomponenten der vegetabilischen Gerbstoffe Tannin-Ellagsäure-Phlobaphen synthetisch in völliger Reinheit darzustellen. Wir können uns zunächst nur darauf beschränken, mit den nach unseren unvollkommenen Methoden gereinigten Naturprodukten zu arbeiten, wobei zu bedenken ist, daß jeder dieser Körper immer noch Teilerscheinungen der Peptisation in sich trägt, die eine genaue Beobachtung der quantitativen Verhältnisse unmöglich machen. Trotzdem bin ich aber auf Grund meiner Versuche zu der Ueberzeugung gekommen, daß die von P. P. v. Weimarn⁷⁾ aufgestellten Gesetzmäßigkeiten über die notwendigen und zureichenden Peptisationsbedingungen auch für die vegetabilischen Gerbstoffe volle Gültigkeit haben.

II. Die künstlichen vegetabilischen Gerbstoffsole.

In dem Tannin des Handels haben wir ein vorzügliches Mittel, die Peptisationserscheinungen der natürlichen vegetabilischen Gerbstoffe nachzuahmen. Für die Herstellung der peptisierten Substanzen sind natürlich nur solche Gerbmaterien geeignet, welche entweder ausschließlich Ellagsäure oder ausschließlich Phlobaphen enthalten. Die Darstellung geschieht am besten in der Weise, daß man die heißen filtrierten alkoholischen Auszüge der Gerbmaterien in kaltes Wasser gießt. Die ausfallenden unlöslichen Substanzen werden durch wiederholtes Dekantieren mit kaltem Wasser gereinigt. Die Substanzen müssen stets in frisch gefällttem feuchten Zustande verwendet werden.

Zur Beobachtung der Peptisationserscheinungen in verdünnten Lösungen ist die von J. Päßler und L. Veit⁸⁾ aufgestellte Methode zur Bestimmung des Löslichkeitsverhältnisses von Gerbextrakten geeignet. Für diese Zwecke genügt die einfache Bestimmung des Gesamtrückstandes. Bei konzentrierteren Lösungen über 8° Bé ist die Filtration nicht mehr durchführbar und muß die Lösung durch Klärung von den nicht peptisierten Anteilen befreit werden. Die von J. Päßler und L. Veit in der genannten Arbeit gegebenen Versuchstabellen über die unbehandelten vegetabilischen Gerbstoffauszüge geben wertvolle Belege für die Peptisations-

erscheinungen in den natürlichen pflanzlichen Gerbstofflösungen.

Ich verfuhr nun zwecks Beobachtung der Peptisationserscheinungen in künstlichen Lösungen der drei Komponenten Tannin-Ellagsäure-Phlobaphen in folgender Weise:

Ich stellte zunächst aus dem Tannin kalte wässrige Lösungen von verschiedenen Konzentrationen her und bestimmte den Gehalt an Trockensubstanz durch Eindampfen einer gemessenen Menge der Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 100°C. In diese Lösungen suspendierte ich annähernd die gleiche Menge der frisch gefällten Ellagsäure und in einer zweiten Versuchsreihe der Tanninlösungen die Phlobaphene. Die Lösungen mit den suspendierten Substanzen wurden zirka zwei Stunden im Schüttelapparat zunächst bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Nach dem Schütteln blieben die Lösungen zwölf Stunden zur Klärung in hohen Standzylindern stehen. Aus dem oberen vollständig klaren Teil der Lösung wurde mit der Pipette ein gemessener Teil der Lösung entnommen und zur Bestimmung des Rückstandes eingedampft. Aus der Differenz der Rückstände vor und nach der Eintragung der suspendierten Substanz wurde die Menge der durch Peptisation in ein Sol übergeführten Verbindung bestimmt.

Bei den vergleichenden Versuchen mit den Tanninlösungen in verschiedenen Konzentrationen ergibt sich nun, daß die verdünnten Lösungen eine ungleich größere Menge des Gels zu peptisieren vermögen als die konzentrierten Tanninlösungen. Ferner kann man beobachten, daß das Peptisationsvermögen des Tannins für Phlobaphene wesentlich größer ist als für Ellagsäure.

Zur Feststellung des Peptisations-Gleichgewichtes wurden mit Tanninlösungen von verschiedener Konzentration und mit verschiedenen Mengen des Gels dieselben Versuche ausgeführt. Es wurde dann für jede Konzentration die Grenze festgestellt, bei welcher die größtmögliche Menge des Gels peptisiert wird. Da es sich bei dem reinen Tannin selbst schon um Sol handelt, welches geringe Mengen an peptisierter Substanz enthält, so ist die untere kritische Konzentration der Peptisation nicht feststellbar. Die großen Abstände zwischen der oberen kritischen und maximalen Konzentration lassen aber den Schluß zu, daß diese Verhältnisse sich bei Gerbstofflösungen in sehr weiten Grenzen bewegen müssen.

⁷⁾ P. P. v. Weimarn, Die Lehre von den Zuständen der Materie. (Dresden 1914), 67.

⁸⁾ J. Päßler und L. Veit, Collegium 1908, 295.

Die Peptisationserscheinungen lassen sich auch deutlich sichtbar darstellen, wenn man mit alkoholischen Lösungen der Ellagsäure und Phlobaphene arbeitet. Man verfährt hierbei in der Weise, daß man die alkoholischen Lösungen dieser Körper von bestimmtem Gehalte einmal in kaltes Wasser und das andere Mal in wässrige Tanninlösungen von verschiedenen Konzentrationen gießt. Aus den in Wasser gegossenen alkoholischen Lösungen werden die Ellagsäure und Phlobaphene sofort gefällt. Bei den in verschiedene Tanninlösungen gegossenen alkoholischen Lösungen der Ellagsäure und Phlobaphene treten teilweise gar keine Fällungen auf, während bei gewissen Konzentrationsverhältnissen mehr oder weniger große Fällungen eintreten. Der umfangreiche experimentelle Teil dieser Arbeit soll an anderer Stelle mit veröffentlicht werden.

III. Organisch-chemische Gerbstoffsole.

Unter den neueren chemischen Gerbmitteln spielen besonders das Chinon und das Formaldehyd eine wichtige Rolle. Untersucht man die wässrigen Lösungen dieser Stoffe, insbesondere in ihrem Verhalten beim Gerbprozeß, so findet man, daß auch hier analog den vegetabilischen Gerbstofflösungen Peptisationserscheinungen auftreten, welche sich aber häufig der direkten Beobachtung entziehen, da dieselben intermediär verlaufen.

Es ist bekannt, daß wässrige Chinonlösungen sehr unbeständig sind und teilweise unter Zersetzung des Wassers zu Hydrochinon reduziert werden. Umgekehrt wird eine wässrige Hydrochinonlösung leicht durch Oxydation teilweise in eine Chinonlösung übergeführt. Untersucht man die Lösungsverhältnisse dieser beiden Körper gegeneinander, so findet man, daß solche Mischungen Sole vorstellen, in welchen das Hydrochinon die Rolle des Peptisators, das Chinon diejenige des Gels spielt. Derartige Sole ähneln besonders in bezug auf die geringeren Mengenverhältnisse der Lösungen sehr den von P. P. v. Weimarn⁹⁾ als Beispiel bei der Untersuchung der Peptisationserscheinungen gewählten Aluminiumhydroxyd-Solen im Ammoniak. Auch die wässrigen Formaldehydlösungen stellen in der Form, wie sie für den Gerbprozeß verwendet werden, bei näherer Untersuchung keine wahren Lösungen dar, sondern Sole, welche die unlöslichen Polymeren des Formaldehyds in peptisiertem Zustande enthalten. Das ein-

fache Formaldehyd wirkt hierbei als Peptisator auf seine Polymeren ein. Die Chinon- und Formaldehydlösungen stellen demnach homogene Sole dar. Eine heterogene peptisierte Lösung erhält man bei Verwendung von Formaldehyd und Naphthalen nach dem Verfahren von A. Weinschenk¹⁰⁾. Die Naphtale, welche für sich allein im Wasser unlöslich und zum Gerbprozeß ungeeignet sind, werden durch Zusatz von Formaldehyd peptisiert. Auch die neueren Gerbmittel aus den Kondensationsprodukten der Phenole und Formaldehyd bzw. Kohlenwasserstoffe müssen als Sole betrachtet werden, welche infolge teilweiser Ueberführung in die Sulfosäuren durch letztere peptisiert sind. In diese Reihe gehören ferner die Gerbversuche mit Anilinfarbstoffen, Pikrinsäure etc. Auf die bei der Fettgerbung verwendeten Stoffe, welche ebenfalls peptisierte Körper darstellen, soll später näher eingegangen werden.

IV. Anorganisch-chemische Gerbstoffsole.

Die bei den einzelnen Arten der Mineralgerbung verwendeten Gerbstofflösungen sind vielfach direkt als Typen für die Beobachtung der Peptisationserscheinungen von verschiedenen Forschern gewählt und untersucht worden. Als Grundprinzip bei jeder Mineralgerbung werden wir stets finden, daß ein unlösliches Metallhydroxyd durch einen Peptisator in ein Sol übergeführt wird. In den meisten Fällen, wie z. B. auch bei der Chromgerbung, stellt der Peptisator das saure Salz desselben Metalles dar und wird daher mit homogen peptisierten Lösungen gearbeitet. In den meisten Fällen wird mit einem Ueberschuß des Peptisators gearbeitet, so daß neben dem peptisierten Sol mehr oder weniger große Mengen einer wahren Lösung vorhanden sind. Bei manchen Gerbarten, wie z. B. bei der Alaungerbung, ist zunächst überhaupt nur der Peptisator als wahre Lösung vorhanden und der Peptisationszustand tritt erst intermediär beim Gerbprozeß ein. Bei Berührung mit der Hautsubstanz wird der stark dissoziierten Lösung zunächst ein Teil des sauren Anteiles durch Absorption entzogen. Das Gel wird im Entstehungszustande peptisiert und das so gebildete Sol wirkt auf die Haut in genau derselben Weise wie alle anderen peptisierten Sole.

Die für den mineralischen Gerbprozeß vorgeschlagenen Metallsalze sind zahllos, und bei Untersuchung der verwendeten Gerblösungen kommt man zu dem Schluß, daß jedes Metall-

⁹⁾ P. P. v. Weimarn, loc. cit.

¹⁰⁾ A. Weinschenk, Chem.-Zeitg. 43, 1907, 549.

hydroxyd, welches in Wasser unlöslich ist, in peptisiertem Zustande gerbend wirkt. Aber nicht nur die Hydroxyde, sondern auch alle Elemente selbst, welche in Wasser unlöslich sind und peptisiert werden können, wirken gerbend. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Schwefelgerbung. Hierauf komme ich in meiner Arbeit über den Gerbprozeß näher zurück.

V. Die Wirkung der Nichtgerbstoffe auf peptisierte Gerbstoffsole.

Enthält eine peptisierte Gerbstofflösung außer den beiden Komponenten Peptisator und peptisierte Substanz noch einen dritten Körper, so kann dieser verschiebend auf das Peptisationsgleichgewicht einwirken. Ist der betreffende Körper ein gutes Lösungsmittel für die peptisierte Substanz, so wird ein Teil des Gerbstoffsoles in eine wahre Lösung übergeführt werden. Ist der Körper dagegen ein Fällungsmittel, so wird die Menge des Sols ebenfalls verringert, und zwar durch Ueberführung in das Gel. Hieraus ergibt sich ohne weiteres die große Bedeutung der Nichtgerbstoffe für den Gerbprozeß.

In den pflanzlichen Gerbstoffsolen sind es hauptsächlich die Kohlehydrate (Glukose, Zucker) und die sich daraus bildenden Säuren, welche in dieser Weise verschiebend auf die Peptisationsverhältnisse einwirken. Diese Stoffe tragen demnach in der praktischen Gerberei teilweise zur Regulierung und Herbeiführung des für das jeweilige Stadium des Gerbprozesses zweckmäßigsten Peptisationszustandes bei. Ein lehrreiches Beispiel zum Studium der Wirkung der Nichtgerbstoffe auf peptisierte Gerbstoffsole ist der Mangrove-Auszug. Derselbe besteht fast ausschließlich aus Phlobaphenen, welche jedoch nur zum geringeren Teile zu einem Sol peptisiert sind; der größere Teil ist durch die Nichtgerbstoffe (Pentosane) in eine wahre Lösung übergeführt. Hieraus erklärt sich die leichte Löslichkeit im Wasser und das eigentümliche Verhalten des Mangrovegerbstoffes beim Gerbprozeß.

Bei den chemisch behandelten Extrakten rufen die Zusätze von verschiedenen Nichtgerbstoffen erhebliche Veränderungen in bezug auf Gerbeffekt und Löslichkeit hervor. Beispielsweise setzt die Sulfiterung der vegetabilischen Gerbextrakte die Menge der im Solzustande befindlichen Ellagsäure oder Phlobaphene erheblich herab und führt dieselben in eine wahre Lösung über. In meinen folgenden Arbeiten werde ich die sich hieraus für den Gerbprozeß

ergebenden Folgerungen ausführlich berücksichtigen.

In den Mineralgerbstoffsolen spielt das Kochsalz eine große Rolle bei der Regulierung des zweckmäßigsten Peptisationszustandes.

VI. Die Ursache der Peptisationserscheinungen.

Nach P. P. von Weimarn¹¹⁾ müssen wir die Ursache der Peptisationserscheinungen in der Bildung komplexer Verbindungen zwischen dem Peptisator und der peptisierten Substanz annehmen. Die von P. P. v. Weimarn aufgestellten notwendigen und zureichenden Peptisationsbedingungen müssen sich demnach auch auf alle Gerbstoffsole anwenden lassen. Diese Erklärungen sind ohne weiteres verständlich für die in der Mineralgerbung verwendeten Gerbstofflösungen. Aber auch von vielen bei anderen Gerbungen verwendeten Körpern ist es bekannt, daß die Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen groß ist. Das Chinon vereinigt sich z. B. mit ein- oder mehrwertigen Phenolen zu Chinhydronen und beim Formaldehyd ist die Bildung komplexer Verbindungen der Polymeren ebenfalls bekannt.

Von den in den vegetabilischen Gerbstoffen vorhandenen Körpern wissen wir, daß es sich um phenolartige Verbindungen handelt und die in den Lösungen peptisierten Substanzen, die Ellagsäure und Phlobaphene, Polymerisations- resp. Kondensationsprodukte dieser Polyphenole darstellen. Auch hier ist demnach bei der Peptisation die Bildung komplexer Verbindungen zwischen der Tanninsubstanz und der Ellagsäure resp. den Phlobaphenen leicht anzunehmen. Auf die Schwierigkeiten einer vollkommenen Trennung und Reindarstellung dieser Körper habe ich bereits hingewiesen und enthält demnach auch das Tannin des Handels immer noch peptisiertes Sol. Andererseits wissen wir, daß das Tannin ähnlich den anderen Peptisatoren in wässriger Lösung zur Kondensation neigt und somit selbst zur Bildung peptisierter Substanz befähigt ist. Eine Trennung dieser Körper durch Diffusion ist nicht möglich, da die peptisierten Sole ein merkliches Diffusionsvermögen besitzen.

Die Untersuchung der Konstitutionsverhältnisse bei diesen komplexen Verbindungen der vegetabilischen Gerbstoffe ist demgemäß sehr schwierig. Auf Grund der Eigenschaften der vegetabilischen Gerbstofflösungen müssen wir aber annehmen, daß diejenige Substanz, welche

¹¹⁾ P. P. v. Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie. (Dresden 1914.)

als Peptisator wirkt, das Tannin, eng mit der Ellagsäure und den Phlobaphenen verwandt ist. Das Tannin spielt hierbei dieselbe Rolle wie das Hydrochin und die Ellagsäure und Phlobaphene wären als Chinone zu betrachten. Die Existenz der Phenolgruppen in Tannin und der Chinongruppen in der Ellagsäure und den Phlobaphenen ist bekannt. Die Bildung komplexer Verbindungen dieser Körper in der peptisierten Lösung, ähnlich den Chinhydronen, ist demnach wahrscheinlich. Als Beweis hierfür kann die Tatsache gelten, daß das Tannin als Peptisator direkt durch jedes andere ein- oder mehrwertige Phenol ersetzt werden kann, und wird dadurch genau dieselbe peptisierende Wirkung auf Ellagsäure und Phlobaphene erzielt. Während mit Phenolen allein, ähnlich wie mit reinem Tannin,

so gut wie keine Gerbwirkung erzielt wird, erhält man mit Mischungen von Phenolen und Ellagsäure resp. Phlobaphenen einen ausgezeichneten Gerbeffekt. Andererseits können Ellagsäure resp. Phlobaphene durch jedes chinon-ähnliche unlösliche Kondensationsprodukt ersetzt werden, welches infolge seiner Konstitution zur Komplexbildung und somit zur Peptisation mit Phenolen geeignet ist.

Die sich aus diesen kurzen Darlegungen für den Gerbprozeß ergebenden Theorien sollen in einer weiteren Arbeit ausführlich besprochen und die im Anfang dieser Arbeit aufgestellten Grundsätze über die Beschaffenheit der bei der Gerbung verwendeten Stoffe und den Gerbprozeß selbst an Hand der aus der Praxis sich herleitenden Tatsachen nachgewiesen werden.

Keimwirkungen in Gelen.

Von R. Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 15. Februar 1915)

Kommt die übersättigte Lösung eines Stoffes in Berührung mit einem festen Teil des gleichen Stoffes, so scheidet sich bekanntlich aus letzterem ein Teil des gelösten Stoffes aus. Die Lösung erreicht einen bestimmten niedrigeren Sättigungsgrad, welcher als der normale (in Berührung mit der gerade vorliegenden Modifikation des Bodenkörpers) bezeichnet wird.

Die eigentliche Keimwirkung, d. h. das, was den Uebergang des Gelösten in die feste Phase bedingt, erstreckt sich mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nur auf molekulare Reichweiten. Trotzdem sind Beeinflussungen der Lösung auf außerordentlich viel weitere Entfernungen feststellbar.

Die Anschauungen über das Wesen der eigentlichen Keimwirkung sind noch nicht geklärt. Die weiter reichende Beeinflussung ist dagegen auf einfache Diffusionsvorgänge zurückführbar. D. h. das Treibende hierfür liegt nicht im festen Keim, sondern in dem, was auf diesen zuwandert: Die eigentliche Keimwirkung schafft eine sehr schmale Zone verminderter Konzentration um den Keim herum. Dieses Konzentrationsgefälle bedingt eine Diffusion aus der benachbarten Zone nach dem Ort der Verarmung hin.

In besonders reiner Form lassen sich diese Vorgänge untersuchen in einem Medium, in welchem wohl Diffusion, nicht aber eine Strömung möglich ist. Auch eine Fixierung der Präparate in einem beliebigen Stadium der Ausbildung

ist oft möglich. — Mit einigen Beobachtungen an Gallerten befassen sich die folgenden Zeilen.

I. Gaskeime. Sind auch andere als feste Keime möglich?

Ueber die Keimwirkung einer Flüssigkeit, welche in einer anderen Flüssigkeit verteilt ist, liegen noch keine Angaben vor. Notwendig für das Zustandekommen von Keimwirkungen ist die Fähigkeit zur Uebersättigung. Diese ist aber bei Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten nur sehr gering. H. Füchtbauers¹⁾ Gedanke, daß die Keimwirkung von Staubeilchen hieran schuld sei, erwies sich bei seinen eigenen Untersuchungen und bei denen von E. Fawcett²⁾ und F. B. Kenrick³⁾ als irrig. Die gründlich gereinigten Flüssigkeitslösungen ließen sich nämlich ebenfalls nicht übersättigen. Eine sehr auffällige Keimwirkung ist bei Zugrundelegung dieser Vorarbeiten also nicht zu erwarten.

Uebersättigte Lösungen gasförmiger Stoffe in Flüssigkeiten bilden sich dagegen bekanntlich sehr leicht. Entwickelt sich bei einer chemischen Umsetzung in Gallerten Kohlensäure, Sauerstoff oder ein ähnlicher Stoff, und bildet derselbe wie bei den Versuchen von E. Hatschek⁴⁾ und an-

¹⁾ H. Füchtbauer, Zeitschr. physik. Chem. 48, 566 (1904).

²⁾ E. Fawcett, Proc. Roy. Soc. Canada 1913.

³⁾ F. B. Kenrick, University of Toronto Studies, No. 99 (1913).

⁴⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 15, 226 (1914).