

Fortschritte und neuere Anschauungen auf dem Gebiete von Leim und Gelatine.

Vorgetragen vor dem Internationalen Verein der Lederindustrie-Chemiker in Dresden, 18. 9. 1924,

von O. GERNGROSS.

(Eingeg. 20./10. 1924.)

Die außerordentlich nahe chemische Verwandtschaft zwischen dem Kollagen der tierischen Haut, dem eigentlichen Objekt der Gerbung, und dem Glutin hat schon seit den ersten Anfängen der wissenschaftlichen Beschäftigung mit dem Leder dazu geführt, die strukturelle, einheitliche, jedermann leicht zugängliche Gelatine als ein Modell zum Studium des Verhaltens der Lederhaut gegen die verschiedensten Reagenzien und Einflüsse bei den Gerbereioperationen zu verwenden. So ist es charakteristisch, daß die erste wissenschaftliche Gerbethorie auf Grund der Reaktion zwischen Leim und Gerbsäure vor mehr als eineinviertel Jahrhunderten begründet wurde¹⁾.

Noch größere Bedeutung aber gewann das Studium der Gelatine für die Lederforschung, nachdem man erkannt hatte, daß Entwässerungs-, Quellungs- und Entquellungserscheinungen, die beim Salzen, Pickeln, Enthaaren, Entkälken und Beizen der Häute unter dem Einfluß von Elektrolyten in der Wasserwerkstatt und beim Gerbprozeß selber eine so große Rolle spielen, vielfach sicherer und einfacher an der Gelatine als an der Haut studiert werden können.

In Würdigung dieser Tatsachen behandelt das vorwiegend der Praxis dienende schöne Buch von Procter, „The Principles of Leather Manufacture“, London 1922, in einem Abschnitt von nicht weniger als 58 Seiten ausschließlich physikalisch-chemische Gleichgewichtsstudien im System Gelatine-Salzsäure. Und im Register von I. A. Wilson, „The Chemistry of Leather Manufacture“, New York 1923, umfaßt das Kennwort Gelatine nicht weniger als 28 verschiedene Punkte, und dem Studium über die Viskosität und Quellung dieses Stoffes sind allein 32 Seiten, das ist fast 10 % des die ganze Gerbereichemie umfassenden, 330 Seiten starken Buches, gewidmet.

Es ist ferner die für jeden Gerbereibesitzer wichtige Tatsache zu bedenken, daß er in den Hautschnitzeln und Abfällen, in seinem Leimleder, das klassische Ausgangsmaterial²⁾ für Hautleim und Gelatine in Händen hält. Der derzeitige relative Rückgang der Leimgegen die Lederindustrie in unserem Lande³⁾ zwingt

den deutschen Lederfabrikanten nach Versorgung des heimischen Leimmarktes, sein Augenmerk auf die Ausfuhr des Leimleders und damit besonders auf die ohnehin so wichtige Konservierungs- und Lagerungsfrage zu lenken. Ganz allgemein sei gesagt, daß mehr noch in der Leim- als in der Lederindustrie Art und Konservierung des Ausgangsmaterials bereits entscheidende Bedeutung für den Ausfall des Fertigfabrikates haben. In beiden materiell ja den gleichen Rohstoff bearbeitenden Fabrikationszweigen muß das Bestreben vorherrschen, das Kollagenmolekül zunächst so intakt wie möglich zu erhalten. Salzen, Trocknen, Pickeln bieten wie bei den Häuten eine gewisse Gewähr für die Konservierung, während das übliche Kälken bei längerer Lagerung des Materials unzureichend und schädlich sein kann. Erwähnenswert ist es, daß mit Schwefelnatrium geäscherte Hautabfälle, nur wenn sie sogleich sorgfältig gepickelt werden, gelagert und als gut brauchbares Rohmaterial für die Leimfabrikation dienen können⁴⁾.

Die eigentliche Technologie der Leim- und Gelatinebereitung ist prinzipiell auf ihrem Stande wie vor hundert Jahren stehen geblieben und hat keine umstürzenden Neuerungen erfahren. Die Wissenschaft hat hier vielfach nur Erklärungen und allerdings auch wertvolle Sicherungen für längst geübte Praxis gegeben wie bei der Würdigung des Einflusses von Temperatur und Wasserstoffionenkonzentration⁵⁾ bei der Verkochung des Rohleimes.

Es kann nicht Aufgabe dieses Vortrages sein, die selbstverständlich verbesserten maschinellen Einrichtungen zu besprechen, welche das Emporwachsen der ehemals für ein kleinliches Gewerbe geradezu sinnbildlichen Leimsiederei zu einer weltumspannenden Großindustrie mit sich brachte. Aber erwähnt seien doch die in die neueste Zeit fallenden Bestrebungen, den von der Leimbrühe bis zur trockenen Handelsware führenden Prozeß, vor allem das lästige Trocknen der Gallerte in Trockenkanälen zu vereinfachen oder zu umgehen. Hierher gehört z. B. die Herstellung von Leimpulver mittels der Vakuumtauchtrommeln, bei welcher die der Trommelwand anhaftende dünne Brühenschicht rasch bei niedrigerer Temperatur im Vakuum getrocknet wird, ferner die Anwendung des bekannten Zerstäubungsverfahrens der A. G. Krause A.-G. auf Leim und Gelatinebrühen. Bei dem Verfahren von Ruff⁶⁾ wird die Brühe durch Schlagen und Rühren in eine Luftbläschen durchsetzte Masse verwandelt, die leicht auf Trockenwalzen getrocknet werden kann. Endlich sei die durch Originalität ausgezeichnete Methode der A.-G. für chemische Produkte vorm. H. Scheidemann, Berlin, zur Herstellung von Perlenleim⁷⁾ erwähnt, bei der die Leimbrühe durch feine Öffnungen in ein gekühltes flüssiges — Benzin, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl. — oder gasförmiges Medium tritt, wobei sich die Gallerte in Gestalt von Kügelchen,

¹⁾ Rapport au comité de salut public, sur les nouveaux moyens de tanner les Cuirs, proposé par le cit. Armand Seguin. Par les Citoyens Lelièvre et Pelletier, Annales de Chimie (1) 20, 53. An Ve. ou 1797.

²⁾ Die Verwendung des Knochenkollagens für die Leimbereitung dürfte kaum vor 1814 in Frage kommen; in diesem Jahre ist in Patentschriften das erstmalig von der Knochenleimgewinnung die Rede. Der Gebrauch des Leimes (Hautleimes) war jedoch schon in Ägypten vor wenigstens 3300 Jahren wohl bekannt, wie aus einer thebanischen Steingravur aus der Periode von Thutmosis III. mit ausführlicher Sicherheit hervorgeht. R. H. Bogue, „Contributions to the Chemistry and Technology of Gelatin and Glue“, Journal of the Franklin Institute 1922, 796.

³⁾ „Ausfuhrfreiheit für Leimleder“, die Lederindustrie 67, Nr. 145 [1924].

⁴⁾ D. G. Winton und G. M. Shisler, J. American Leather Ch. Assoc. 19, 258 [1924].

⁵⁾ O. Gerngross u. H. A. Brecht, „Hydrolytischer Abbau des Glutins und Leimprüfungsverfahren“, Collegium 1922, 262; R. H. Bogue, „Conditions affecting the Hydrolysis of Collagen to Gelatin“, J. Ind. Eng. Ch. 15, 1154 [1923].

⁶⁾ D. R. P. 312 100.

⁷⁾ H. Stadlinger, Z. ang. Ch. 37, 642, [1924]; D. R. P. 298 386; 302 853.

die zur Trocknung gelangen, absetzt. Es scheint, daß diese Neuerung, bei der die leichte Dosierbarkeit und außerordentlich rasche Quellung der Leimperlen vorteilhaft ins Gewicht fällt, von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist.

Die erste Frage, die sich bei der wissenschaftlichen Betrachtung des Leimproblems aufdrängt, ist die nach dem Wesen der Verwandlung der Hautsubstanz, des Kollagens, beim Erhitzen mit Wasser in das Glutin, die Leimsubstanz. Die ursprüngliche Meinung, daß Kollagen und Glutin, „wo nicht für isomer, doch für polymer“ anzusehen seien⁸⁾, wurde durch die Hofmeister'sche Ansicht⁹⁾, das Kollagen sei ein inneres Anhydrid der Gelatine, ersetzt:

Gelatine \rightleftharpoons Kollagen + Wasser.

Diese noch immer herrschende Anschauung ist neuerdings von Bogue¹⁰⁾ gestützt worden. Er wiederholte den alten Versuch, bei welchem Gelatine bei energischer Entwässerung bei 110° in Wasser „unlöslich“ wie Kollagen wird, und zeigte, daß die Wiederverwandlung in Glutin durch Quellmittel und warmes Wasser erfolgt, ähnlich wie sie auch in der Technik bei der Gewinnung von Gelatine und Leim aus Kollagen zur Anwendung kommen.

Ob diese alten und neuesten Versuche für eine konstitutiv chemische Veränderung des Glutins in ein Anhydrid und vice versa beweisend sind, sei sehr dahingestellt. Es sind in der anorganischen und organischen Welt genug Fälle bekannt, in denen ein mehr oder minder starkes Trocknen das Wiederauflösen des Trockengutes sehr erschwert, ohne daß man an eine so tiefgehende Veränderung wie eine Wasserabspaltung aus dem Molekül zu denken braucht. Ich glaube, daß man sich die Entstehung des Glutins einfach so vorzustellen hat, daß zunächst durch die intensiven Quellmaßnahmen, wochenlanges Quellen in Kalkmilch, die eigentlich formgebenden und die Kollagensubstanz umhüllenden Elemente der tierischen Haut gesprengt werden¹¹⁾, so daß sich die „leimgebende“ Substanz von diesen nicht kollagenen, in warmem Wasser nicht so leicht löslichen Bestandteilen der Haut durch ein einfaches Ausschmelzen bei niedriger Temperatur von 45–50° trennt. Diese Verwandlung des hochgequollenen, ursprünglich strukturierten Kollagens bei der geringen Temperaturerhöhung in das nunmehr makroskopisch strukturlose Glutin dürfte nichts anderes als eine einfache Desaggregation sein, vielleicht in der Art, wie sie bereits E. Stiasny¹²⁾ für die Proteolyse angenommen hat. Sie leitet zur weiteren ebenfalls nicht konstitutiv chemischen Teilchenzerkleinerung fließend über, die durch Erhitzen der Glutinlösungen mit Wasser eintritt. Es ist für den letzteren Fall gezeigt worden, daß, obwohl dabei beträchtlich höhere Temperaturen als zur Ausschmelzung des Glutins aus dem Bindegewebe zur Anwendung kommen und trotz einer verheerenden Veränderung der Gelatine in bezug auf die Festigkeit ihrer Gallerten und anderer physikalischer Eigenschaften, die Formolzahlen

nur so unwesentlich ansteigen, daß man auf eine kolloidchemische, d. h. nur die Teilchengröße betreffende, und kaum auf eine konstitutivchemische Veränderung des Eiweißkomplexes schließen kann¹³⁾.

Gerade der Abfall an Gallertfestigkeit stellt schon rein äußerlich eine Umwandlung dar, welche gewiß nicht geringer ist, als die Verwandlung gequollener Haut in feste Gelatinegallerte. Auffallend ist es doch auch, daß das Salzsäurebindungsvermögen von Gelatine und tierischer Blöße fast vollkommen miteinander übereinstimmen¹⁴⁾ und daß desgleichen der „hydrolytische Abbau“ beim Erhitzen von Gelatine das Salzsäurebindungsvermögen nicht ändert¹⁵⁾. Erwähnt sei, daß man annimmt, daß sich der isoelektrische Punkt des Kollagens — d. i. der Zustand, in welchem basische und saure Dissoziation des amphoteren Kollagenproteins gleich groß sind — bei seinem Übergang in das Glutin nicht wesentlich verschiebt¹⁶⁾, lauter Argumente, welche gegen eine konstitutivchemische Verwandlung bei der Umformung des Kollagens in das Glutin sprechen. Es ist zu hoffen, daß vergleichende Untersuchungen über die Verminderung des Säurebindungsvermögens von sorgfältig gereinigter Haut und Gelatine unter dem Einfluß des Formaldehyds¹⁷⁾ vielleicht einen weiteren experimentellen Beitrag zur Klärung der Frage bringen werden.

In bezug auf die rein organische Chemie des Glutins ist es bekannt, daß dieser Eiweißstoff drei für die Ernährung lebenswichtige Aminosäuren: Cystin, Tyrosin und Tryptophan gar nicht oder nur in Spuren enthält, so daß die Gelatine bei sonst eiweißfreier Nahrung für die Erhaltung des Lebens nicht ausreicht. Man hat aber besonders im Kriege gelernt, durch Zugabe von Eiweiß oder Eiweißhydrolysaten, welche diese drei Aminosäuren reichlich besitzen, auch die Gelatine als einen Nährstoff, welcher „komplettes“ Protein ersetzt, zu verwenden. Übrigens kann sie, was weniger bekannt sein dürfte, in ihrer Eigenschaft als Schutzkolloid und Emulgierungsmittel im Verdauungsstraktus eine wertvolle Rolle spielen¹⁸⁾.

Die neuere Zeit hat insofern einen sicheren, wenn auch nicht neue Bahnenweisenden Fortschritt in der Gelatinechemie zu verzeichnen, als es Dakin¹⁹⁾ gelang, das Gemisch der bei der energischen Hydrolyse entstehenden niederen Eiweißspaltprodukte bis zu 91,31 % des Gesamtstickstoffgehaltes der Gelatine in bekannte Aminosäuren zu zerlegen. Bis dahin hatte man mit den älteren Methoden aus den Hydrolysaten nur rund 50 % an definierten Stoffen isolieren können²⁰⁾.

¹³⁾ O. Gerngroß und H. A. Brecht, Mitt. a. d. Materialprüfungsamt 1922, 253, u. Collegium 1922, 262; J. Knaggs, A. B. Manning u. J. B. Schryver, Biochem. Journ. 17, 482 [1923].

¹⁴⁾ H. R. Procter, Kolloidchem. Bhft. 2, 259 [1911]; W. Kubelka, Collegium 1918, 364.

¹⁵⁾ H. Wintgen u. R. Vogel, Koll. Z. 30, 45 [1922].

¹⁶⁾ H. R. Procter, The Principles of Leather Manufacture, S. 578, London 1922; F. L. Seymour-Jones, J. Ind. and Engl. Ch. 14, 131 [1922]; I. A. Wilson u. A. F. Gallun jr., ibid. 15, 71 [1923]; A. W. Thomas u. M. W. Kelly, J. Amer. Ch. Soc. 44, 197 [1922]; O. Gerngroß u. St. Bach, Biochem. Z. 143, 545 [1923]; Colleg. 1924, 1.

¹⁷⁾ O. Gerngroß, Collegium 1920, 2; 1921, 169; O. Gerngroß u. H. Loewe, Collegium 1922, 229.

¹⁸⁾ I. Alexander, Koll. Z. 4, 86 [1909]; 5, 101 [1909]; 6, 197 [1910]; P. B. Hawk, B. d. ges. Physiol. 19, 511 [1923].

¹⁹⁾ H. D. Dakin, J. Biol. Ch. 44, 524 [1920].

²⁰⁾ R. H. Plimmer, Chem. Konst. d. Eiweißkörper, S. 59, Dresden 1914.

⁸⁾ L. Gmelin, Fortsetzung des Handbuches d. organ. Chemie. V. Bd., „Phyto- u. Zoochemie“, S. 433, Heidelberg 1858.

⁹⁾ F. Hofmeister, Z. physiol. Ch. 2, 299 [1878]; H. R. Procter, The Principles of Leather Manufacture, S. 147, London 1922; O. Cohnheim, Chemie d. Eiweißstoffe 244, Braunschweig 1911.

¹⁰⁾ R. H. Bogue, Chem. Metall. Engineer. 1 [1922].

¹¹⁾ M. Kaye u. D. J. Lloyd, Proc. of the Royal Soc., B. 96, 293 [1924].

¹²⁾ E. Stiasny, Collegium 1920, 259.

Aminosäuregehalt (Prozent) der Gelatine nach Dakin.

Glycin	25,5	Tyrosin	0,01
Alanin	8,7	Prolin	9,5
Valin	0,0	Oxyprolin	14,1
Leucin	7,1	Tryptophan	0,0
Serin	0,4	Histidin	0,9
Asparaginsäure	3,4	Arginin	8,2
Glutaminsäure	5,8	Lysin	5,9
Cystin	0,0	Ammoniak	0,4
Phenylalanin	1,4		

Es wäre an wichtigeren Neuerungen nur noch die Isolierung eines noch unbekannten, leider noch nicht kristallinisch erhaltenen, basischen niederen Bausteines aus den Gelatinehydrolysaten zu erwähnen²¹⁾.

Es liegt offenbar in der Entwicklung, welche die stoffliche Erforschung der Materie genommen hat, daß derartige mehr analytische Ergebnisse, denen man vor kurzer Zeit noch größtes Interesse entgegengebracht hätte, jetzt nicht mehr den gleichen Widerhall finden. Heute ringen in dem Bestreben, das Wesen der hochmolekularen Naturstoffe, speziell auch das der Proteine und ihrer Wandlungen, wie z. B. bei der Gerbung, zu erforschen, die rein organische präparative und die physikalische Chemie gleichberechtigt nebeneinander. Die bisweilen mit einer gewissen Leidenschaft aufgeworfene und beantwortete Frage, welcher der beiden Forschungszweige wohl mehr berufen sei, die vielen, trotz der großen Erfolge der bisherigen organisch-chemischen Forschung noch vorhandenen Geheimnisse der Eiweiß- und Gerbereiprobeme zu entschleiern, ruft die Erinnerung an einen Vortrag W. Nernsts²²⁾ vor der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin vom Jahre 1907 zurück; in diesem bezeichnet er die Streitfrage in der physikalischen Chemie, ob nämlich die Thermodynamik oder die Atomistik vorzuziehen sei, als ebenso müßig wie diejenige, ob Schiller oder Goethe größer gewesen sei. Wir sollen uns freuen, beide zu besitzen.

Schon bei der Besprechung der scheinbar rein organisch-chemisch aufzufassenden Verwandlung des Kollagens in Glutin war zu bemerken, wie die konstitutiv-chemische Frage mit der kolloid-chemischen zusammenspielt. So ist es auch mit der zunächst sich aufdrängenden, mit der chemischen Konstitution am sichtbarsten zusammenhängenden physikalisch-chemischen Frage nach dem Äquivalent- und Molekulargewicht der Gelatine. Es muß bemerkt werden, daß das Molekulargewicht bei der kolloidalen Gelatine keinen so eindeutigen Begriff wie bei einem Kristalloid vorstellt, bei welchem die Zusammensetzung der Lösung bei bekannter Temperatur und bekanntem Druck durch den leicht zu ermittelnden Prozentgehalt an gelöster Substanz vollkommen bestimmt ist; in der kolloidalen Lösung spielt der variable Zerteilungsgrad, also die Größe und Menge der Mizellen, eine Rolle. Man tut deshalb gut, hier zwischen Molekulargewicht und Molekularaggregatgewicht zu unterscheiden.

Geradezu überraschend ist es nun, daß bei der Gelatine von verschiedenen Experimentatoren mit verschiedenen Methoden außerordentlich gut übereinstimmende Werte gefunden wurden. Procter²³⁾, Procter und Wilson²⁴⁾, Wintgen und Krüger²⁵⁾, Wintgen und Vogel²⁶⁾ fanden, daß ein Mol Salzsäure etwa 850 g,

Hitchcock²⁷⁾, Atkin und Douglas^{28a)}, daß ein Mol Salzsäure etwa 1100 g Gelatine zu binden vermöge; Paal²⁸⁾ ermittelte mit der Methode der Siedepunkterhöhung einen ganz ähnlichen Wert, so daß man das molare Salzsäurebindungsvermögen unmittelbar als das Molekulargewicht anzusprechen berechtigt scheint. Dagegen bestimmte Biltz²⁹⁾ aus dem osmotischen Druck gereinigter Gelatinelösungen ein Molekularaggregatgewicht von rund 30 000, und diese Zahl wurde in allerneuester Zeit von R. Wintgen³⁰⁾ in einer den Gerbereichemiker besonders interessierenden Art bestätigt. Er stellte nämlich fest, daß Chromoxydsole verschiedenen Dispersitätsgrades mit Gelatinelösungen vollkommen gegenseitige, selbst im kochenden Wasser unlösliche Fällungen geben. Im Maximalfällungspunkte werden von einem Äquivalentaggregatgewicht kolloiden Chromoxydes, das er berechnete, und dessen Größe mit dem Dispersitätsgrade natürlich variiert, stets rund 30 000 g Gelatine gefällt, ein Wert, der, wie man sieht, sehr gut mit dem osmotisch ermittelten Molekularaggregatgewicht der Gelatine übereinstimmt. Man kann also wohl annehmen, daß gute, d. h. nicht durch die Vorgeschichte mißhandelte, das ist nicht in ihrer natürlichen Molekülagggregation geschmälerte Gelatine in wässriger, verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein Molekularaggregatgewicht von rund 30 000 besitzt, daß aber unter dem Einfluß der Siedehitze (Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung) und von Salzsäure (Bestimmung des Salzsäurebindungsvermögens) eine Zerteilung der Gelatinemizellen bis zu dem chemischen „Molekulargewicht“ von rund 850 stattfindet³¹⁾. Ein nach der Barger-Rastchen³²⁾ Kapillarmethode bei 70° mit 4% iger Gelatinelösung durchgeführte Bestimmung ergab dementsprechend die Zahl 19 000, also einen dazwischenliegenden Wert³³⁾.

Es hat durchaus nichts Gezwungenes an sich, wenn man im Sinne der neuerdings auch von Abderhalden³⁴⁾ auf Grund seiner Experimente angenommenen Auffassung der Eiweißkörper als assoziierter Komplexe niederer molekularer Stoffe annimmt, daß die Salzsäure die „Nebenvalenzen“, welche diese Komplexe zusammenhalten, absättigt und eine Desaggregation bewirkt. Das Molekulargewicht von rund 900 käme also solch einem „Elementarkomplex“ zu. An dieser Stelle sei übrigens darauf hingewiesen, daß E. Stiasny³⁵⁾ bereits im Jahre 1920 mit aller Klarheit die Auffassung vertrat, daß z. B. das Kollagen eine Aggregation von „Polypeptidmizellen“ sei, die durch Nebenvalenzen zusammengehalten werden.

Der organische Chemiker älterer Schule müßte allerdings gegen das „echte Molekulargewicht“ der Gelatine von bloß 850³⁶⁾ ernste Bedenken hegen, wenn er die

²⁷⁾ D. Hitchcock, J. Gen. Physiol. 4, 733 [1922].

^{28a)} W. R. Atkin u. G. W. Douglas, J. Am. Leather Ch. As. 19, 528 [1924].

²⁸⁾ C. Paal, B. 25, 1202 [1892].

²⁹⁾ W. Biltz, Z. phys. Ch. 91, 719 [1916].

³⁰⁾ R. Wintgen u. H. Löwenthal, Koll. Z. 34, 292 [1924].

³¹⁾ R. Wintgen u. H. Vogel, Koll. Z. 30, 47 [1922].

³²⁾ K. Rast, B. 54, 1979 [1921].

³³⁾ R. Wintgen u. H. Löwenthal, Koll. Z. 34, 292 [1924].

³⁴⁾ E. Abderhalden, „Das Eiweiß als eine Zusammenfassung assoziierter, Anhydride enthaltender Elementarkomplexe“, Naturwissensch. 12, 719 [1924].

³⁵⁾ E. Stiasny, „Über einige Probleme der gerbereichemischen Forschung“, Collegium 1920, 255; derselbe, Science 57, 483 [1923].

³⁶⁾ R. Wintgen u. H. Vogel, Koll. Z. 30, 47 [1922].

²¹⁾ D. D. van Slyke u. A. Hiller, C. C. 1922, I, 412.

²²⁾ W. Nernst, B. 40, 4625 [1907].

²³⁾ H. R. Procter, J. Chem. Soc. 105, 313 [1914].

²⁴⁾ H. R. Procter u. I. A. Wilson, ibid. 109, 307 [1916].

²⁵⁾ R. Wintgen u. Krüger, Koll. Z. 28, 81 [1921].

²⁶⁾ R. Wintgen u. H. Vogel, Koll. Z. 30, 45 [1922].

quantitativen Ergebnisse der hydrolytischen Spaltung dieses Proteins ins Auge faßt. D a k i n fand unter andern 0,4 % Serin und 25,5 % Glykokoll im Hydrolysat. Da nun nach der bisher herrschenden Auffassung mindestens ein ungeteiltes Serinmolekül in der kleinsten Gelatineeinheit enthalten sein müßte, ergibt sich aus dem hohen Prozentgehalt des Glykokolls, daß rund 90 Moleküle von dieser Aminosäure in dem Eiweißmolekül vorhanden sind, was allein schon ein Molekulargewicht von über 6000 bedeutete. D. J. Lloyd³⁷⁾ hat auf Grund der nach van Slyke bestimmten Stickstoffverteilung auf die verschiedenen in der Gelatine gefundenen Aminosäurearten, also mittels organisch-chemischer Analyse, das Minimum des Molekulargewichts der Gelatine auf rund 10 000 geschätzt.

Ich glaube, daß jetzt diese Schwierigkeit der chemischen Deutung des niedrigen Molekulargewichts des Elementarkörpers der Gelatine durch die Annahme behoben werden kann, daß diese Elementarkomplexe, wie Abderhalden³⁸⁾ annimmt, sich nicht vollkommen gleichmäßig wiederholen, sondern, „daß im Eiweiß mehrere verschiedene Variationen anzutreffen sind“. Stellen wir uns nun vor, daß diese Teilchen trotz einiger Variation in ihrer chemischen Zusammensetzung — Gehalt und Art der Aminosäuren —, doch das beiläufige Molekulargewicht von 900 haben, so sind alle Widersprüche behoben. Etwa dreiunddreißig solcher Elementarkomplexe würden ein intaktes Gesamtgelatinemolekül ergeben. Wir sehen hier vielleicht eine sehr erfreuliche Ergänzung, welche die physikalische Chemie und Kolloidchemie der rein organisch-präparativen Forschung unmittelbar zur Aufklärung der wahren Konstitution der Proteine vermittelt. Erwähnt sei hier, daß die Röntgenaufnahme an der Gelatine bisher keine kristallinen Interferenzen ergab³⁹⁾.

Das allergrößte Interesse bietet die Gelatine, dieses klassische Kolloid, der Forschung durch ihre rein kolloid-chemischen Erscheinungen, wie die unter mannigfaltigen Einflüssen wechselnde Zähflüssigkeit ihrer Lösungen, ihr merkwürdiges Erstarren zu Gallerten, das Quellen und Entquellen dieser Gallerten. Diese Erscheinungen sind es vor allem, die den Gerbereichemiker beschäftigen, da das Quellen und Verfallen der Häute in unmittelbareste Parallele mit ihnen zu setzen ist.

So ist man zunächst bestrebt, eine Vorstellung über die Struktur der elastischen Gele zu gewinnen, dieser merkwürdigen, wasserreichen Gebilde, die selbst mit ein und weniger Prozent Trockensubstanzgehalt Form und Zusammenhalt bewahren, und deren Prototyp die Gelatine ist. Die Auffassung, daß es sich um einphasige Systeme nach Art einer festen Lösung handelt⁴⁰⁾, dürfte ebenso unhaltbar geworden sein, wie die von der Wabenstruktur elastischer Gele⁴¹⁾, obwohl erstere formell für die Darstellung mancher Quellungsvorgänge wertvoll, letztere für kompliziertere gallertartige Gebilde, als es die einfachen Gelatinegele sind, zutreffend sein kann⁴²⁾.

Die vor allem auf Grund ultramikroskopischer Stu-

dien von Zsigmondy⁴³⁾ und von Bachmann⁴⁴⁾ begründete bis vor kurzem herrschende Anschauung von dem körnigen Feinbau der Gele, in welchem dünne Flüssigkeitshäutchen die kolloiden Teilchen trennen — eine Wiederbelebung der alten Mizellartheorie von Nägeli⁴⁵⁾ — ist in allerneuester Zeit durch die sehr plausible Vorstellung erweitert worden, daß die Mizellen⁴⁶⁾, die Einzelteilchen der dispersen Phase, bei der Gelierung sich zu fadenförmigen Gebilden, ein elastisches Netzwerk bildend, zusammenschließen.

Schon Zsigmondy und Bachmann⁴⁷⁾, dann Barrat⁴⁸⁾ und McBain⁴⁹⁾ und seine Mitarbeiter haben an Seifensolen und Gelen derartige Mizellarfäden festgestellt und R. H. Bogue⁵⁰⁾ hat durch Studien an Gelatine die obengekennzeichneten Anschauungen gestützt und zur Erklärung des Gelatinierungsprozesses und der Eigenschaften der Gelatinegallerten ausgebaut. Er hat unter Verwendung des Torsionsviscosimeters von McMichael⁵¹⁾ beobachtet, daß unterhalb 35° bereits Gelatinesole mit fallender Temperatur steigende plastische Eigenschaften zeigen, daß also der Übergang vom Sol- in den Gelzustand ein kontinuierlicher ist. Nach Bogue besteht das Gelatinesol aus leicht hydratisierten Gelatinemolekülaggregaten, die zu kurzen, „streptokokkenartigen“ Fäden vereint, bereits geringe elastische Eigenschaften haben. Die Gelatinierung spielt sich nun so ab, daß mit fallender Temperatur diese Fäden unter Zunahme der Wasserbindung zu längeren Fäden zusammenwachsen; dabei entsteht eine feste Gallerte, wenn das relative Volumen, das durch die gequollenen Molekularfäden eingenommen wird, so groß geworden ist, daß Bewegungsfreiheit verloren geht und die aneinanderliegenden schwer gequollenen Aggregate zusammenhängen. Die Elastizität der Gallerte soll von der Länge der Kettenfäden bestimmt sein; die Gallertfestigkeit von dem Verhältnis der Menge freier Flüssigkeit in den Zwischenräumen dieser Aggregate zu der Menge Flüssigkeit abhängen, welche von der Gelatine in hydratisierter Form festgebunden ist. Auch die Viskosität und die Quellung wird von den beiden gleichen Umständen, nämlich von Zahl und Länge der Fäden und dem Grade der Wasserbindung bestimmt.

Die Faktoren, welche die Aggregierung, die Teilchengröße und auch vielfach gleichzeitig die Hydratisierung beherrschen, sind: Temperatur und Einwirkung von Elektrolyten. Daß die Temperaturerhöhung mit einer lebhaften Bewegung der Dispersionsmittel eingeht und der Verkettung der Mizellarfäden, der Aufnahme von Hydratationswasser, z. B. bei der Gela-

⁴³⁾ R. Zsigmondy, Z. anorg. Ch. 71, 356 [1911].

⁴⁴⁾ W. Bachmann, *ibid.* 73, 125, 163 [1912].

⁴⁵⁾ v. Nägeli, „Theorie der Gärung“, S. 121, München 1879.

⁴⁶⁾ Man versteht heute darunter das elektrisch geladene, oft kompliziert zusammengesetzte Kolloidteilchen samt den davon abdissoziierten Ionen. R. Zsigmondy, Z. physik. Ch. 101, 292 [1922].

⁴⁷⁾ R. Zsigmondy u. W. Bachmann, Koll. Z. 11, 145 [1912].

⁴⁸⁾ I. O. W. Barrat, Biochem. J. 14, 189 [1920].

⁴⁹⁾ Mary E. Laing u. J. D. McBain, J. Chem. Soc. 117, 1506 [1920]; W. F. Drake, J. W. McBain u. C. S. Salmon, Proc. Roy. Soc., London. A. 98, 395 [1921].

⁵⁰⁾ R. H. Bogue, J. Am. Chem. Soc. 44, 1314, 1344 [1922]; J. of the Franklin Inst. 1922, 825; vgl. auch das ausgezeichnete Buch von Bogue „Gelatin and Glue“, New York, 1922, S. 132.

⁵¹⁾ R. F. McMichael, J. Ind. Eng. Ch. 7, 961 [1915]; U. S. P. 1 281 024.

³⁷⁾ D. J. Lloyd, Biochem. J. 14, 147 [1920].

³⁸⁾ E. Abderhalden, l. c.

³⁹⁾ P. Scherrer, Nachr. K. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1918, 98.

⁴⁰⁾ J. R. Katz, Koll. chem. Beihefte 9, 1 [1917]; H. R. Procter, J. Chem. Soc. 105, 313 [1914].

⁴¹⁾ O. Bütschli, „Untersuchungen über Strukturen“, Leipzig 1898; Verhandlungen des naturhist. med. Vereins zu Heidelberg. N. F. 6, 287 [1900].

⁴²⁾ H. Freundlich, Naturwissensch. 8, 562 [1920].

tinierung und auch der Quellung, entgegenwirkt, und daß der Temperaturabfall die umgekehrte Folge haben wird, ist leicht verständlich.

Die Einwirkung der Elektrolyte können wir kurz so erklären, daß sie — oft selbst in winzigster Menge — imstande sind, durch ihre Verbindung mit den relativ großen Kolloidpartikelchen diesen durch Abdissoziation eines Ions eine elektrische Ladung zu erteilen, so daß sich die Kolloidmizelle selbst wie ein Ion verhält. Die gleichsinnige Ladung erteilt den Partikelchen die Lösungsstabilität, verhindert das Flocken und Koagulieren; die Ladung befähigt sie ferner, sich mit Hydratwasser zu verbinden. So sind es Elektrolyte, unsichtbare Ionen, welche durch Geben und Nehmen elektrischer Ladungen wie heimliche Könige vielfach die trägen kolloiden Massen der Organismen beherrschen.

Daß selbst bei der Gelatine minimale Spuren von Elektrolyten über Sein oder Nichtsein ihrer so typischen kolloiden Lösungen entscheiden, ersieht man aus einem Präparat, das eine 1 % ige Lösung einer Gelatine enthält, die durch sorgfältiges Waschen mit schwach-saurem Wasser⁵²⁾ und wochenlange Elektrodialyse⁵³⁾ praktisch elektrolytfrei gemacht ist. Diese Gelatine hat ihre typischste Eigenschaft, nämlich klare Gallerten und Sole zu bilden, bei einem Gehalt von weniger als 3 % verloren; sie gerinnt beim Erkalten der verdünnten Lösungen wie saure Milch und läßt sich abfiltrieren und zentrifugieren. Durch Erwärmen und Abkühlen läßt sich das Trübungsphänomen beliebig oft wiederholen. Geringe Mengen von Elektrolyten genügen jedoch, um dieses Gerinsel nach dem Lösen in der Wärme wieder in normale, zur Sol- und Gelbildung befähigte Gelatine zu verwandeln. Der Zusatz von Aminosäurelösungen ist, wie wir feststellen konnten, dazu nicht in gleichem Maße befähigt, so daß der Abtransport der Eiweißabbauprodukte aus der ursprünglichen Gallerte zur Erzeugung des Trübungsphänomens nicht so nötig zu sein scheint, wie angenommen wurde.

Den Einfluß der Elektrolyte auf die Eiweißkolloide kennt übrigens sicher niemand so lange schon und so genau wie der Gerber. Er weiß, daß die gequollenen Gele seiner grünen Häute beim Salzen und besonders beim Pickeln unter Anwendung von Säure und Salz entquellen, d. h. sich energisch unter Wasserabgabe zusammenziehen. Er weiß, daß im alkalisch reagierenden Äscher die Haut prall, durchscheinend, dick und fest gequollen ist, so daß sich auf mechanischem Wege das offenbar festgebundene Wasser kaum entfernen läßt. Er weiß, daß durch Neutralisation ein Zustand des Verfallenseins eintritt, in welchem sie milchig getrübt, von geringer Dicke, weich, schmiegsam und weitgehend durch Ausquetschen von Wasser zu befreien ist. Er weiß ferner, daß bei Erhöhung der Acidität wieder die Schwellung eintritt, die ihm bei der Gerbung für manche Ledersorten von Wichtigkeit ist. Er kennt, beherrscht und benutzt seit altersher im größten Maßstabe das erst in neuester Zeit voll gewürdigte bedeutsame Wechselspiel, das die Elektrolyte mit den Kolloiden treiben und nicht nur bei der Behandlung seiner Häute, sondern auch bei der Bereitung und Ausnutzung der Gerbbrühen, speziell der aus anorganischen Kolloidmizellen bestehenden Chrom- und Alaunbrühen.

So ist es nicht überraschend, daß ein Lederindustriechemiker, H. R. Procter, eine physikalisch-chemische Theorie der Gelatine- und Hautquellung aufgestellt hat,

⁵²⁾ J. Loeb, Journ. Gen. Physiol. 1, 237 [1918]; Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen, S. 39, Berlin 1924.

⁵³⁾ J. Knaggs, A. D. Manning u. S. B. Schryver, Biochem. J. 17, 473 [1923].

die weit über die Fachkreise hinaus allgemein wissenschaftliche Beachtung gefunden hat. Auf Grund seiner Studien über Ionengleichgewichte, welche sich einstellen, wenn man Gelatinegallerte in verdünnter Salzsäure verschiedener Konzentrationen quellen läßt, und auf Grund der Vorstellung, daß die Gelatine mit der in die Gallerte hineinfundierten Säure ein stark ionisierendes Gelatinechlorhydrat bildet, und zwar mit einem kolloiden, nicht diffusiblen Gelatineanion und einem diffusiblen Chloranion stellte er als erster eine Beziehung zwischen Osmose und Quellung her⁵⁴⁾. Der Überschuß diffusibler Ionen in der Gallerte über den außerhalb der Gallerte bei bestimmten Konzentrationen der angewendeten Salzsäure verursacht einen nach außen gerichteten osmotischen Druck, welcher im Verein mit den elastischen Eigenschaften des Gels die Quellung quantitativ bestimmt. Es ist dies eine Anwendung des Donnan'schen Membrangleichgewichtes⁵⁵⁾ bei Gegenwart von nicht diffusiblen Elektrolyten zur Erklärung der Säurequellung der Gelatine. Wie bei der Osmose die großen kolloiden Proteinionen nicht durch eine Membran hindurch diffundieren können, so können die Gelatineionen bei der Quellung nicht aus der Eiweißgallerte entweichen, so daß das Wasser wie bei der Osmose durch die Membran bei der Gelatinequellung in die Gallerte dringt.

Diesen Procter'schen Gedanken hat J. Loeb⁵⁶⁾ ausgebaut, und er hat gezeigt, daß zwischen osmotischem Druck von Gelatinelösungen in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration einerseits und dem Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Quellung der Gelatine andererseits die größte Ähnlichkeit besteht. Die Bestrebungen Loeb's, nicht nur den Parallelismus zwischen Osmose und Quellung auf Grund des Donnan'schen Membrangleichgewichtes zu erklären, sondern die gleiche Theorie für die Erklärung der Elektrolyteinflüsse auf alle Eiweiße⁵⁷⁾, ja selbst auf hydrophobe Sole⁵⁸⁾ zu verwenden, ist allerdings auf entschiedenen Widerspruch gestoßen⁵⁹⁾.

Hier, bei dieser aus der Gerbereichemie hervorgegangenen Theorie der Quellung⁶⁰⁾, wie überall bei der Betrachtung und Erklärung der Elektrolyteinflüsse auf die Gelatinegallerten und -sole steht im Mittelpunkt die Annahme, daß die Gelatine wie alle Eiweißkolloide, vermöge saurer und basischer Gruppen elektroamphoterer Natur, zur Bildung von Salzen mit Säuren und Basen befähigt ist, und daß, wie die meisten Forscher annehmen, die klassischen Gesetze der elektrolytischen Dissoziation und Valenz auf die bei der Salzbildung entstehenden Kolloidionen anwendbar sind. Außerdem steht es wohl außer Zweifel, daß die Proteine Doppelverbindungen mit Neutralsalzen bilden⁶¹⁾. Die Salzbildung, d. h. die

⁵⁴⁾ H. R. Procter, Koll. chem. Beihefte 2, 243 [1911]; J. Chem. Soc. 105, 313 [1914]; H. R. Procter u. I. A. Wilson, ib. 109, 307 [1916].

⁵⁵⁾ F. G. Donnan, Z. El. Ch. 17, 572 [1911].

⁵⁶⁾ J. Loeb, J. of Gen. Physiol. 1, 559 [1918—19]; 2, 273 [1920]; 3, 85 [1920]; „Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen“, S. 26, Berlin 1924.

⁵⁷⁾ J. Loeb, J. Gen. Physiol. 3, 827 [1921]; 4, 73, 97 [1921].

⁵⁸⁾ J. Loeb, J. Gen. Physiol. 6, 307 [1924]; C. C. 1924, I, 2332.

⁵⁹⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 1217 (Berlin 1923); W. Pauli, Naturwissensch. 12, 555 [1924].

⁶⁰⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 1218, 3. Aufl. 1923, hält auch den Parallelismus zwischen Osmose und Quellung für eine einfache Folge der Verwandtschaft der Proteinionen gegenüber Wasser.

⁶¹⁾ Vgl. z. B. S. Matsumura u. J. Matula, Koll. Z. 32, 37 [1923]; P. Pfeiffer, Z. physiol. Ch. 133, 22 [1924].

Ionisierung, letzten Endes die elektrische Ladung, welche die Teilchen durch die mehr oder minder lockere Verbindung mit den Elektrolyten erhalten, wird je nach den Umständen eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Teilchen bewirken, die Ionen werden aber in allen Fällen ihre hydratisierende, wasserbindende Wirkung äußern.

So ist es verständlich, daß die Eigenschaften der amphoteren Eiweißkolloide — und vor allen Dingen ist dies an der Gelatine studiert worden — im Zustand minimalster Salzbildung, d. h. Ionisation und Ladung eine kulminative Entwicklung zeigen werden. Dieser Zustand ist der isoelektrische Zustand der Gelatine. In ihm haben die Gelatinemizellen, und das gleiche gilt für das Kollagen der tierischen Haut, das geringste Wasserbindungsvermögen. Hier trennt sich die Gelatine am leichtesten vom Dispersionsmittel, sie gelatiniert, ja sie flockt, wie man an dem elektrolytfreien, isoelektrischen Gelatinepräparat sah, am leichtesten aus, hier herrscht die geringste Quellung, der geringste osmotische Druck, die geringste Viskosität und als Folge der geringen Ladung das Maximum der Oberflächenspannung und das Minimum der Leitfähigkeit und Wanderung im elektrischen Potentialgefälle. Hier wird behauptet, daß auch die Gelatinesole die geringste Dichte besitzen ⁶²⁾.

Hier müßte nach der Theorie ⁶³⁾ auch das Minimum der Gallertfestigkeit des Gelatinegels sein, was aber nicht der Fall ist ⁶⁴⁾.

Hier bei isoelektrischer Reaktion befindet sich auch, wenn man die tierischen Häute in der Wasserwerkstatt im Wechsel vom alkalischen Äscher zur sauren Gerbung betrachtet, der Punkt größter Verfallbarkeit. Es ist begreiflich, daß ein bedeutendes wissenschaftliches und praktisches Interesse besteht, sowohl für Gelatine wie für tierische Haut diesen Punkt zahlenmäßig festzulegen, und man hat dies durch Ermittlung der Wasserstoffzahl, bei welcher die genannten Minima und Maxima liegen, sehr häufig getan. Der erste, der auf ein Viskositäts- und Quellungsminimum im schwach sauren Gebiet bei Gelatine aufmerksam machte, war W. O. Ostwald ⁶⁵⁾, und R. Chiari ⁶⁶⁾ ermittelte als erster den isoelektrischen Punkt, und zwar als Quellungsminimum bei $[H] = 2 \cdot 10^{-5}$, d. i. p_H 4,7 ⁶⁷⁾. Diese letztere Zahl — p_H 4,6 bis 4,7 — wurde im wesentlichen immer wieder und mit verschiedenen Methoden bestätigt und als der isoelektrische Punkt der Gelatine bezeichnet, wenngleich gelegentlich bei sehr gut gereinigten Präparaten ⁶⁸⁾ offenbar etwas höhere Werte gefunden und angegeben wurden.

⁶²⁾ The Svedberg u. D. M. Stein, Journ. Am. Chem. Soc. 45, 2613 [1923]; vgl. dagegen F. E. Brown, ib. 46, 1208 [1924].

⁶³⁾ R. H. Bogue, ibid. 44, 1349 [1922]; derselbe, J. Ind. Eng. Ch. 15, 1154 [1923].

⁶⁴⁾ S. E. Sheppard, S. S. Sweet u. A. B. Benedict, J. Am. Chem. Soc. 44, 1857 [1922]; C. E. Davis u. E. T. Oaks, J. Ind. Eng. Ch. 14, 706 [1922]; O. Gerngroß u. H. A. Brecht, Koll. Z. 33, 353 [1923].

⁶⁵⁾ W. O. Ostwald, Pflügers Archiv 108, 570, Fig. 3 [1905]; 111, 606 [1906].

⁶⁶⁾ R. Chiari, Biochem. Z. 33, 175 [1911].

⁶⁷⁾ Die p_H -Werte (Wasserstoffexponenten) sind die Logarithmen der Wasserstoffionenkonzentrationen, d. h. die mit dem umgekehrten Vorzeichen versehenen Exponenten, mit denen die Basis 10 zu potenzieren ist, damit man die in dem betreffenden Medium herrschende $[H]$ erhält. S. P. L. Sörensen, Biochem. Z. 21, 134 [1904].

⁶⁸⁾ Die demonstrierte nach Knaggs gereinigte isoelektrische Gelatine zeigte p_H 4,9. Sheppard, Sweet u. Benedict, J. Am. Chem. Soc. 44, 1862 [1922], geben bei gereinigter Gelatine p_H 4,83 an.

Nicht unerwähnt sei ferner, daß in einigen Veröffentlichungen die auf Grund der Experimente gezeichneten Kurven Minima zeigen, welche bei p_H 5, ja sogar noch höher liegen, ohne daß im Text der betreffenden Publikationen die entsprechenden Konsequenzen gezogen werden ⁶⁹⁾. Wir haben in meinem Laboratorium an verschiedenen Handelsgelatinen isoelektrische Punkte bei p_H -Werten von 4,5 bis 5 gefunden, wobei ein gewisser Zusammenhang zwischen Qualität und isoelektrischem Punkt sich insofern zu äußern schien, als die besseren Gelatinequalitäten ihn bei höherem p_H ergaben. Aus Hautpulvern und ferner aus einer gereinigten Zickelblöße im Laboratorium bereitete, offenbar besonders reine Gelatinen zeigten bei der Bestimmung durch Kataphorese sogar den isoelektrischen Punkt bei p_H 5,4–5,5, so daß zu vermuten ist, daß die ideale Glutinsubstanz einen isoelektrischen Punkt bei unbedingt höher liegendem p_H besitzt als die bisher untersuchten Handelspräparate ⁷⁰⁾. Möglicherweise bewirkt die stets wochenlang betriebene alkalische Behandlung des Rohstoffes, die unter Ammoniakentwicklung verläuft, eine Veränderung im Sinne der Verminderung der basischen Dissoziation des Kollagen-Glutins. Auffallend ist es auf jeden Fall, daß der isoelektrische Punkt der tierischen Blöße stets höher als bei p_H 4,7 ermittelt wurde ⁷¹⁾, ja daß sich bei Hautpulver ein Quellungsminimum bei p_H 5,58 ergeben hat ⁷²⁾.

Größeres Interesse aber beansprucht die allerdings noch nicht sichergestellte Entdeckung eines zweiten, im alkalischen Gebiete liegenden isoelektrischen Punktes der Gelatine und des Kollagens, die in allerneuester Zeit dem amerikanischen Lederchemiker I. A. Wilson gelungen sein soll. Er fand zunächst bei Beizstudien an Kalbsblößen bei 40° und wechselnder $[H]$ ein Quellungsminimum bei p_H 8 und nicht, wie zu erwarten, bei p_H 4,7 ⁷³⁾. Davis und Oaks ⁷⁴⁾ erhielten ferner an 1% igen Gelatinesolen bei 40° und wechselnder $[H]$ ein Viskositätsminimum bei p_H 8 statt bei p_H 4,7. Wilson und Gallun ⁷⁵⁾ beobachteten dann beim Arbeiten bei 7° ein Minimum der Schwellung an Kalbsblöße bei p_H 5,1 und 7,6, und Wilson und Kern ⁷⁶⁾ an Gelatine bei 7° Quellungsminima bei 4,86 und 7,62. Den Gelatineversuch wiederholten und bestätigten sie mit aschefreier Gelatine, um einer Kritik, die Sheppard und Elliot erhoben hatten, zu begegnen ⁷⁷⁾.

Diesen überraschenden Befund erklärt Wilson so, daß die Gelatine in zwei verschiedenen, tautomeren

⁶⁹⁾ Vgl. z. B. R. H. Bogue, Journ. Franklin-Inst. 1922, 816, Fig. 8; derselbe, J. Am. Chem. Soc. 44, 1349, Fig. 1 u. 2 [1922].

⁷⁰⁾ O. Gerngroß u. St. Bach, Biochem. Z. 143, 542 [1923]; Colleg. 1924, 1.

⁷¹⁾ F. L. Seymour-Jones, J. Ind. Eng. Ch. 14, 131 [1923]; I. A. Wilson u. A. F. Gallun jr., J. Ind. Eng. Ch. 15, 71 [1923]. Die gesunde Hautoberfläche (Keratin) zeigt im Mittel den p_H 5,5. A. Memmesheimer, Klin. Wochenschr. 3, Nr. 46 [1924].

⁷²⁾ A. W. Thomas u. M. W. Kelly, J. Am. Chem. Soc. 44, 197 [1922].

⁷³⁾ I. A. Wilson u. Daub, J. Ind. Eng. Ch. 13, 1137 [1921].

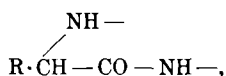
⁷⁴⁾ C. E. Davis u. E. T. Oaks, J. Am. Chem. Soc. 44, 464 [1922].

⁷⁵⁾ I. A. Wilson u. A. F. Gallun jr., J. Ind. Eng. Ch. 15, 71 [1923].

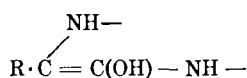
⁷⁶⁾ I. A. Wilson u. E. J. Kern, J. Am. Chem. Soc. 44, 2633 [1922].

⁷⁷⁾ I. A. Wilson u. E. J. Kern, J. Am. Chem. Soc. 45, 3139 [1923].

Formen mit zwei verschiedenen isoelektrischen Punkten existiere, und daß diese Umwandlung sowohl durch Temperaturerhöhung als durch Verschiebung der Acidität bewirkt werde. Daß die Gelatine durch Temperaturänderung zur Annahme zweier in bezug auf ihre optische Drehung verschiedener Modifikationen gezwungen werden kann, zeigte schon früher Smith⁷⁹⁾. Er stellte fest, daß z. B. in 3 %iger Lösung sie unterhalb 15° in einer „Gel-Form“ mit einer spezifischen Drehung von -313 , oberhalb 35° in einer „Sol-Form“ mit $[\alpha]_D = -141$ existiert, und daß in diesem Temperaturintervall sich die Umwandlung vollzieht, so daß in ihm Gemenge vorzuliegen scheinen. Die Ursache dieser als Mutarotation bezeichneten Erscheinung sollte eine Desaggregation oder Depolymerisierung bei höherer Temperatur (35°) und der umgekehrte Vorgang bei niedrigerer Temperatur (15°) sein. Die Annahme einer Umwandlung der „Gel-Form“ in die „Sol-Form“ durch Alkali ist ebenfalls nicht neu. D. J. Lloyd⁷⁹⁾ stellte fest, daß man Gelatine aus ihrer Lösung in Säuren durch Neutralisation mit Alkali in Form der gewöhnlichen Gallerte wiedergewinnen kann, während das umgekehrte, Neutralisation einer alkalischen Lösung mit Säure, keine Gallerte mehr ergibt, es sei denn, man bringt die Lösung auf den sauren isoelektrischen Punkt bei p_H 4,7⁸⁰⁾. Nach Lloyd liegt die Gelatine in der Gel-Form bei saurer Reaktion säureamidartig:



in der Solform bei alkalischer Reaktion als Enolverbindung



vor.

Die letztere besäße nun nach der Annahme von Wilson, entsprechend einer stärkeren basischen Dissoziation, ihren isoelektrischen Punkt bei p_H 8, die erstere Gelverbindung infolge überwiegend saurer Dissoziation bei p_H 4,7.

Die Akten über diese Befunde und Anschauungen sind noch nicht geschlossen. Den Gerbereichemiker interessiert es, daß Thomas und Kelly⁸¹⁾ beobachtet haben, daß bei ansteigendem p_H die Verbindung von Gerbstoff mit Haut beim ersten isoelektrischen Punkt bei p_H 5 ein Minimum zeigt, daß zwischen p_H 5 und 8 die Verbindungsfähigkeit bis zu einem Maximum bei p_H 8 wieder zunimmt und dann rasch auf Null abfällt. Sie ziehen in Erwägung, ob diese Erscheinung nicht unter Berücksichtigung der Procter-Wilsonschen Gerbstofftheorie^{81a)} durch die positive Ladung, welche die „Kollagen-Solform“ bis zur Erreichung des zweiten isoelektrischen Punktes bei p_H 8 wiederum besitzt, zu deuten wäre. Kürzlich wurde gefunden, daß die Lichtabsorption von Gelatine im Ultraviolett bei p_H 4,7 und 7,65 scharfe Minima zeigt⁸²⁾, und daß bei 38° der Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspan-

nung von Gelatinelösungen verschwindet, was auch mit der Umwandlung der Gel- in die Solform gedeutet wurde⁸³⁾. Aber andererseits hat Hitchcock⁸⁴⁾ bei 40° weder ein Viscositätsminimum noch ein Minimum des osmotischen Druckes bei p_H 8, sondern nur bei p_H 4,7 finden, also die Arbeiten Wilsons und Kerns nicht bestätigen können und neuestens wird vermutet, daß das Quellungsminimum im alkalischen Gebiet, das zur Annahme eines zweiten isoelektrischen Punktes geführt hat, nur durch den steigenden Zusatz von Alkali zum Natriumphosphatpuffer, den Wilson bei seinen Versuchen verwendete, und nicht durch eine Tautomerisierung der Gelatine veranlaßt sei^{84a)}.

Ein für den Industriellen, Händler wie Verbraucher gleich wichtiges Thema ist endlich noch die Prüfung und die Methodik zur Beurteilung der Fabrikate. Das eigentliche Ziel vieler neuer und älterer Verfahren ist es, die intakte Glutinsubstanz in der Handelsware unmittelbar zu bestimmen, da das unveränderte Protein als das eigentlich wertvolle in Leim und Gelatine erkannt wurde. So hat Bogue⁸⁵⁾ mit dem Elektrolytfällungs- und Trennungsverfahren der Proteine von ihren Abbauprodukten das Ansteigen der Qualität der Leimpräparate mit dem Gehalt an intaktem Protein neuerlich bewiesen. Er konnte auch zeigen, daß schlechtere Leime und Knochenleime im Vergleich zu guten Hautleimen höheren, nach van Slyke⁸⁶⁾ bestimmten Ammoniak-, Histidin- und Lysingehalt haben und vermeint, dies vielleicht damit erklären zu können, daß das Kollagen des Rohleimes schon bei mäßigen Temperaturen in Lösung geht, während bei starker Erhitzung des Rohstoffes, wie sie bei Erzeugung weniger hochwertiger Produkte üblich, auch Keratin, Elastin, Mucin und Chondrin gelöst werden. Diese sollen für den höheren Ammoniak-, Histidin- und Lysinfaktor verantwortlich gemacht werden. Daß mit zunehmendem Abbau, also abnehmender Qualität der Glutinpräparate, die durch Stickstoffbestimmungen nachweisbaren Mengen der aus den Gallerten in Wasser hinaus diffundierenden Stoffe oder vielleicht einfach die Löslichkeit der Gallerte in Wasser einen scharfen Anstieg zeigen, ist neuerdings nachgewiesen und zur Qualitätsermittlung empfohlen worden⁸⁷⁾.

In das Kapitel: „Feststellung des wahren Glutingerhaltes“ gehören auch die quantitativen Versuche über die Parallelität der Qualität der Glutinpräparate mit ihrem Gehalt an durch Fasertonerde adsorbierbaren, hochmolekularen, also in ihrer kolloiden Struktur intakten Proteinen⁸⁸⁾. Auch die bereits erwähnte Erscheinung der Mutarotation bei den Temperaturen zwischen 15 und 35°, welche sich bei der intakten Gelatine am meisten ausprägt, also ihren Abbauprodukten in geringerem Maße oder gar nicht zukommt, ist für die Prüfung des Glutingerhaltes und der Qualität vorgeschlagen worden⁸⁹⁾.

⁸³⁾ C. E. Davis, H. M. Salisbury u. M. T. Harwey, J. Ind. Eng. Ch. **16**, 161 [1924].

⁸⁴⁾ D. J. Hitchcock, J. Gen. Physiol. **6**, 457 [1924].

^{84a)} W. R. Atkin u. G. W. Douglas, J. Am. Leather Chem. As. **19**, 528 [1924].

⁸⁵⁾ R. H. Bogue, Chem. Metallurg. Eng. **23**, 23 [1920].

⁸⁶⁾ D. D. van Slyke, B. **43**, 3170 [1910]; J. Biol. Ch. **10**, 15 [1911]; **22**, 281 [1915].

⁸⁷⁾ O. Gerngroß u. H. A. Brecht, Collegium **1922**, 268; J. Knaggs, A. B. Manning u. S. B. Schryver, Biochem. J. **17**, 482 [1923].

⁸⁸⁾ H. Wislicenus u. R. Lorenz, Koll. Z. **34**, 201 [1924]; vgl. dahingegen auch P. Kirchhoff, Der Papierfabrikant **1923**, S. 529; R. E. Liesegang, Farben-Ztg. **29**, 1021 [1924].

⁸⁹⁾ C. R. Smith, J. Ind. Eng. Ch. **12**, 878 [1920].

⁷⁹⁾ C. R. Smith, J. Am. Chem. Soc. **41**, 135 [1919]; J. Ind. Eng. Ch. **12**, 878 [1920].

⁷⁹⁾ D. J. Lloyd, Biochem. J. **14**, 147 [1920].

⁸⁰⁾ I. A. Wilson u. E. J. Kern, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2633 [1922].

⁸¹⁾ A. W. Thomas u. M. W. Kelly, J. Ind. Eng. Ch. **15**, 1148 [1923].

^{81a)} H. R. Procter u. I. A. Wilson, J. Am. Leather Chem. As. **12**, 76 [1917]; I. A. Wilson, ibid. **12**, 108 [1917]; **14**, 450 [1919]; **15**, 374 [1920].

⁸²⁾ H. O. Higley u. I. H. Mathes, J. Am. Chem. Soc. **46**, 852 [1924].

Erwähnt sei noch, daß guter Leim beim Tränken von Papierstreifen und Trocknen infolge stärkerer Kontraktion dünnere Papierplättchen liefert als schlechter Leim, und daß gute Präparate viel langsamer ihr Wasser abgeben als mindere Sorten⁹⁰⁾. Es scheint dies an der Intaktheit der Gelstruktur zu liegen und erinnert, um einen groben Vergleich heranzuziehen, an die leichtere Entwässerung von Torf nach seiner Vermahlung. Allerdings gibt dafür die intakte Leimgallerte bei längerer Trocknung, z. B. im Vakuum über Schwefelsäure, ihr Wasser vollständiger ab als schlechter Leim, der bald einen Gleichgewichtszustand erreicht. Bekannt ist es, daß gute Qualitäten ein stärkeres Quellungsvermögen zeigen als schlechte Leime. Da die Quellung der Glutinpräparate aber außer von dem Glutiningehalt stark von Elektrolyten, ja selbst von der Konzentration der Gallerten, aus der sie durch Trocknen entstanden sind⁹¹⁾ u. a. m. abhängt, ist der Wert der Ermittlung der Quellung zur Qualitätsbestimmung nur ein sehr beschränkter.

Unmittelbare praktische Bedeutung besitzen für das technische Leim- und Gelatinelaboratorium jedoch einstweilen nur die Bestimmung der Viscosität, der Gallertfestigkeit, des Schmelzpunktes und der Klebkraft⁹²⁾.

In bezug auf die Klebkraft ist neuerdings gezeigt worden, daß auch bei diesem wichtigen Qualitätsmerkmal die unveränderte Glutinsubstanz die Hauptrolle spielt⁹³⁾. Die theoretisch und praktisch gleich anfechtbare, noch kürzlich wieder geäußerte Meinung: „Bekanntlich besitzt Gelatine keine Klebkraft“⁹⁴⁾ ist ins Land der Fabel zu verweisen. Da aber nach unseren heutigen Anschauungen über den Leimungsvorgang⁹⁵⁾ die Festigkeit der Fuge nicht nur von der Intensität der Kontraktion der beim Trocknen entquellenden Gallerte⁹⁶⁾ und der Kohäsion der Leimteilchen, sondern auch von der Eindringung des Leimes und seiner Adhäsion in und an den zu verleimenden Flächen abhängt, ist es begreiflich, daß ein ganz leichter, die Viscosität verringernder, das Diffusionsvermögen steigernder Abbau des Glutins bei der Verleimung von Hölzern maximale Klebkraft ergeben wird. Dies ist denn auch durch den Versuch unter Verwendung des Rudeloffschen Verfahrens⁹⁷⁾ zur Bestimmung der Fugenfestigkeit bestätigt worden⁹⁸⁾. Da die weitaus überwie-

gende Menge des Leimes zum Verkleben von Holz verwendet wird, wäre ein einfaches und sicheres Verfahren zur Ermittlung der Klebkraft sehr erwünscht. Leider sind die bis jetzt vorgeschlagenen, zum Teil verlässliche Resultate ergebenden Methoden, komplizierter Natur, so daß sie bisher nur gelegentlich und nicht für die dauernde Kontrolle herangezogen werden. Es bleibt abzuwarten, ob die neuerlich⁹⁹⁾ in verbesserter Form wieder aufgenommene Erprobung durch Zerreißen von leimgetränkten Papierstreifen¹⁰⁰⁾ allgemeinere Aufnahme finden wird.

Die noch zur Diskussion stehende Frage, ob die einfach und rasch zu handhabende, in Deutschland am meisten für die Qualitätsbeurteilung von Leim und Gelatine benutzte Viscosimetrie tatsächlich stets ein direktes Maß für Klebkraft und Gallertfestigkeit bietet, ist in neuester Zeit wieder verneint worden¹⁰¹⁾. Es wurde vor allem auch gezeigt, daß ein steigender Abbau, also eine regelmäßige Qualitätsverschlechterung des Leimes, besonders wenn er unter verschiedenen Bedingungen — Variation der $[H]$ — durchgeführt wird, Viscosität, Klebkraft und Gallertfestigkeit nicht gleichmäßig verschiebt¹⁰²⁾. Zudem ist die Viscosität stark von Elektrolyten, von „Trübungen“ und mechanischer Behandlung beeinflussbar; so genügt es, ein Sol mehrmals durch eine Capillare zu saugen, um seine Viscosität beträchtlich zu verringern^{102a)}. Daß für die einfache Betriebskontrolle die Bestimmung der Zähflüssigkeit von größtem Wert ist, soll damit nicht bestritten werden. Sehr merkwürdig ist es, daß die Leimbrihen durch Trocknen und Wiederauflösen einen Viscositätsanstieg bis zu 43 % der ursprünglichen Gesamtviscosität erfahren¹⁰³⁾. Auch Bogue lehnt die bisher in Amerika übliche¹⁰⁴⁾, bei 60–80° durchgeführte Viscositätsbestimmung aus einer Auslaupipette, als dem Glutiningehalt und der Klebkraft nicht immer parallel gehend, ab¹⁰⁵⁾. Er findet aber, daß Glutiningehalt und Klebkraft vollkommen gleichmäßig mit dem Schmelzpunkt der Gallerten verlaufen, und daß die Viscositätsbestimmung 18 % Trockensubstanz enthaltender Sole bei 35° im McMichaelschen¹⁰⁶⁾ Torsionsviscosimeter ein sicheres Mittel zur Prüfung auf Glutiningehalt und Klebkraft liefere¹⁰⁷⁾. In Amerika wird vorwiegend die Bestimmung der Gallertfestigkeit zur Qualitätsermittlung benutzt, doch soll sie nicht immer ein zuverlässiger Maßstab für Glutiningehalt und Klebkraft sein¹⁰⁸⁾. Der Einfluß von p_H auf die Gallertfestigkeit ist außerordentlich groß. Eine gute 10 % ige Gelatinegallerte zeigte bei p_H 7,3 nach fünfständigem Gelatinieren bei 18° eine um 70 % größere Festigkeit als beim p_H 4,7¹⁰⁹⁾. Schlechtere Gelatinesorten

⁹⁰⁾ H. Bechhold u. S. Neumann, Z. ang. Ch. 37, 534 [1924].

⁹¹⁾ R. A. Gortner u. W. F. Hofman, Ber. ges. Physiologie 14, 450 [1922].

⁹²⁾ Man vergleiche in Anbetracht der großen Zahl der auf diese Methoden Bezug nehmenden Publikationen die Zusammenstellung in den vor kurzer Zeit erschienenen Büchern von L. Thiele „Leim und Gelatine“, Leipzig 1922; R. Kießling „Leim und Gelatine“, Stuttgart 1923, und R. H. Bogue „The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue“, New York 1922.

⁹³⁾ O. Gerngroß u. H. A. Brecht, Mitt. Material-Prüfungs-Amt 1922, 253; Collegium 1922, 262; Z. ang. Ch. 37, 847 [1924]; P. Kirchoff, Der Papierfabrikant 1923, 529; F. W. Horst, Z. ang. Ch. 37, 225 [1924]; H. Bechhold u. S. Neumann, l. c.

⁹⁴⁾ Herold, Ch.-Ztg. 1910, 203; H. Kühl, Ch.-Ztg. 41, 481 [1917]; E. O. Rasser, Kunststoffe 14, 81 [1924].

⁹⁵⁾ H. Wislicenus u. R. Lorenz, Koll. Z. 34, 201 [1924]; B. Stern, Ch.-Ztg. 1924, 448; F. W. Horst, l. c.; Bechhold u. Neumann, l. c.

⁹⁶⁾ H. Bechhold u. S. Neumann, Z. ang. Ch. 37, 534 [1924].

⁹⁷⁾ M. Rudeloff, Mitt. Material-Prüfungs-Amt 36, 2 [1918]; 37, 33 [1919].

⁹⁸⁾ O. Gerngroß u. H. A. Brecht, Z. ang. Ch. 37, 847 [1924].

⁹⁹⁾ H. Bechhold u. S. Neumann, l. c.

¹⁰⁰⁾ Chr. Setterberg, Ch.-Ztg. Rep. 1898, 283; Schwed. teknisk Tidskrift 28, 52 [1898]; A. Heinemann, Ch.-Ztg. 24, 871 [1900]; H. A. Gill, J. Ind. Eng. Ch. 7, 102 [1915].

¹⁰¹⁾ H. Bechhold u. S. Neumann, Z. ang. Ch. 37, 534 [1924]; H. Wislicenus u. R. Lorenz, l. c.; H. A. Gill, l. c.; vgl. aber dagegen M. Rudeloff, Mitt. Material-Prüfungs-Amt 37, 62 [1919].

¹⁰²⁾ O. Gerngroß u. H. A. Brecht, Koll. Z. 33, 353 [1923].

^{102a)} R. de Izaguirre, Koll. Z. 33, 341 [1923].

¹⁰³⁾ E. Sauer, Ch.-Ztg. 48, 473 [1924].

¹⁰⁴⁾ Vgl. die erst kürzlich publizierten „Standard Methods for Determining Viscosity and Jelly Strength of Glue“, J. Ind. Eng. Ch. 16, 310 [1924].

¹⁰⁵⁾ R. H. Bogue, J. Franklin-Inst. 1922, 806.

¹⁰⁶⁾ McMichael, J. Ind. Eng. Ch. 7, 961 [1915]; U. S. P. 1, 281 024 [1918].

¹⁰⁷⁾ R. H. Bogue, Chem. Metallurg. Eng. 23, 61, 105, 197 [1920].

¹⁰⁸⁾ R. H. Bogue, J. Franklin-Inst. 1922, 806.

¹⁰⁹⁾ O. Gerngroß, H. A. Brecht, Collegium 1922, 276.

zeigen diesen Einfluß nur in geringem Maße¹¹⁰⁾. Zwischen p_H 7 und 8 liegt ein Maximum der Gallertfestigkeit, das nach beiden Seiten mit steigender $[OH^-]$ oder $[H^+]$ abfällt, ohne im isoelektrischen Punkt bei p_H 5 ein Minimum zu geben¹¹¹⁾. [A. 236.]

Über die Cellulose der Jute.

Von ADOLF LEHNE und W. SCHEPMANN.

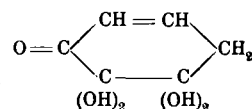
Aus der Abteilung für Textilchemie des Chemisch-technischen Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 12./9. 1924.)

Die Jute, ein wichtiger Vertreter der Lignocellulosen, ist in neuerer Zeit nicht der Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden. Während andere Lignocellulosen, vor allem ihr Cellulosebestandteil, hauptsächlich von Heuser und seinen Mitarbeitern gründlich untersucht worden sind, liegen über die Jute nur die Ergebnisse der Forschungen von Cross und Bevan vor. Als Prozentzahlen für die einzelnen Bestandteile der Jute sind meistens die alten, nicht mehr maßgebenden Analyseergebnisse Hugo Müllers angeführt worden. Aus diesen Gründen haben wir die Jute unter Anwendung der neuesten Methoden analysiert, die alten Ergebnisse ergänzt und in manchen Punkten erweitert. Auf dieser Grundlage wurde der Celluloseanteil der Jute untersucht, im besonderen im Hinblick darauf, ob er sich im isolierten, gereinigten Zustand von reiner Baumwollcellulose wesentlich unterscheidet. Weiterhin wurden Beiträge zu der Frage geliefert, ob die Cellulose mit dem Lignin chemisch gebunden ist, oder ob das Lignin lediglich eine Inkrustation darstellt. Eine eingehendere Untersuchung dieser letzten Frage haben wir in Aussicht genommen.

Die ersten Forscher, die die Chemie der Jute und ihren Aufbau sorgfältiger studiert haben, C. F. Cross und E. J. Bevan¹⁾, kamen auf Grund des Verhaltens gegen chemische Reagenzien [siehe Schwalbe²⁾, Witt und Lehmann³⁾, Knecht-Rawson-Loewenthal⁴⁾] zu der Annahme von vier verschiedenen Komplexen in der Jutfaser. Zunächst zwei Cellulosen: eine α -Cellulose von ziemlich großer Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse, die 6 % Furfurol geben soll, und eine β -Cellulose, die im Gemisch mit α -Cellulose zurückbleibt, wenn die Nichtcellulose durch Chlorierung entfernt worden ist, gekennzeichnet durch einen Methoxylgehalt. Die Nichtcellulose soll aus einem Keto-R-Hexenbestandteil und aus einem Furfurol liefernden Komplex bestehen. Mit Keto-R-Hexenbestandteil bezeichnen Cross und Bevan denjenigen Faseranteil, der einer Chlorierung fähig ist. Sie nehmen für diesen eine Formel an, wie sie Hantzsch und Schniter⁵⁾ für das dem Leuko- und

Mairogallol zugrundeliegende Ringgebilde aufgestellt haben:



Derartige Gruppen sollen durch Vermittlung der Hydroxylgruppen kondensiert sein mit dem Furfurol liefernden Komplex zum Lignon $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$ ⁶⁾. Für die Zusammensetzung der Jute geben Cross und Bevan folgendes Schema:

Cellulose α 60—65 %	Cellulose β 20—15 %
Cellulose $3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Komplex $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 18—22 %	Ketoderivat 7—9 %
Nichtcellulose (Lignon) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$	

Cross und Bevan glauben aus physiologischen und chemischen Gründen, daß Lignon und Cellulose zu einem homogenen Komplex vereinigt sind. Schwalbe⁷⁾ hält ihre Gründe nicht für stichhaltig. Das Verhalten der Jutfaser gegen chemische Reagenzien entspricht nach seiner Ansicht ebensogut der Tatsache, daß ein Zellgewebe von Cellulose und Kohlenhydraten der Pentosenreihe und mit spezifisch aromatischen oder aromatischen Stoffen nahestehenden Körpern inkrustiert sei. Neuere Forschungen über die Bindungsfrage von Cellulose und Lignin sind bei Jute noch nicht gemacht und bei anderen Lignocellulosen noch nicht zu bestimmten Ergebnissen gelangt. Während also Cross und Bevan, ebenso Hoppe-Seyler u. a. für eine chemische Bindung eintreten, nehmen Payen, Sachsse u. a. lediglich eine Inkrustation der Cellulose mit Lignin in den Lignocellulosen an. Andere wieder, z. B. Wislicenus, erblicken in der Verholzung eine Adsorption zwischen Kolloiden. Die Entscheidung wird sich wohl erst dann treffen lassen, nachdem die Konstitution der Cellulose und des Lignins selbst eindeutig festgestellt ist. Während in neuester Zeit sich ja die Anschauungen über den Aufbau der Cellulose immer mehr zu einer bestimmten Konstitutionsformel verdichten, sind für Lignin die verschiedensten Summenformeln aufgestellt worden.

Obwohl hier der Konstitution der Cellulose oder des Lignins nicht nähergetreten wurde, ließen sich durch Auswertung und Erörterung der hydrolytischen Untersuchungen jedoch mehrere Beiträge zur Bindungsfrage der beiden Bestandteile liefern.

Was die Quantität der einzelnen Komponenten in der Jute anbetrifft, so gibt Hugo Müller⁸⁾ folgende Werte an:

	Fast farblos	Rehfarben	Braune Jute-cuttings
Asche	0,68	—	—
Wasser	9,93	9,64	12,58 %
Wasserextrakt	1,03	1,63	3,94 %
Fett und Wachs	0,39	0,32	0,45 %
Cellulose	64,24	63,05	61,74 %
Inkrustier. Substanz	24,41	25,36	21,29 %
(aus dem Verlust bestimmt)			

Diese Werte wurden mit den hier erhaltenen verglichen. Sie zeigten sich in vielen Punkten der Nachprüfung und Ergänzung bedürftig.

⁶⁾ Cross u. Bevan, B. 26, 2528 [1893].

⁷⁾ A. a. O. S. 384.

⁸⁾ H. Müller, Pflanzenfaser, S. 59; s. auch Schwalbe, Lehrbuch, S. 384.

¹¹⁰⁾ O. Gerngroß, Koll. Z. 33, 353 [1923].

¹¹¹⁾ Sheppard, Sweet u. Benedict, J. Am. Chem. Soc. 43, 544 [1921]; Davis u. Oaks, J. Ind. Eng. Ch. 14, 706 [1922]; O. Gerngroß, Koll. Z. l. c., und nach noch nicht veröffentlichten Versuchen mit Vera Zeppler; vgl. dahingegen R. H. Bogue, J. Ind. Eng. Ch. 15, 1154 [1923], der bei isoelektrischer Reaktion ein Minimum fand.

¹⁾ Cross u. Bevan, Cellulose, An outline of the Chemistry of the structural elements of plant, London 1895. — Cross u. Bevan, Researches on Cellulose, 1895—1910.

²⁾ C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, Berlin 1911.

³⁾ O. Witt u. L. Lehmann, Chem. Technologie der Gespinnstfaser, 1910.

⁴⁾ R. Loewenthal, Handbuch der Färberei d. Spinnfasern, 1921.

⁵⁾ Hantzsch u. Schniter, B. 20, 2033 [1884].