Aus der IV. medicinischen Abtheilung des k. k. Rudolfsptales in Wien.
(Primarius Dr. R. v. Limbeck.)

Versuche über Quellung.

Zweite Mittheilung.

Von

Dr. **W. Pascheles**, Assistenten der Abtheilung.

(Mit 3 Textfiguren.)

1) In der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand¹⁾ waren unter Anderem Versuche angeführt worden, welche die Abhängigkeit der Wasserbindung in colloiden Stoffen von dem jeweiligen Quellungsgrade — der von der Gewichtseinheit quellbarer Substanz aufgenommenen Wassermenge — quantitativ darstellten. Zu diesem Behufe wurde die Verdampfungsgeschwindigkeit aus gequollenen Stoffen systematisch gemessen, wobei sich ergab, dass dieselbe bei niederen Quellungsgraden rascher abnahm als bei höheren, um schliesslich für die gegebene Temperatur Null zu werden, also zu einer Constanz des Quellungsgrades zu führen.

Es ist durch zahlreiche Untersuchungen sichergestellt, dass das als Quellungsflüssigkeit aufgenommene Wasser eine Aenderung seiner Eigenschaften erfährt, darunter eine insbesondere vom biologischen Standpunkte sehr wichtige Fähigkeit gewinnt, gegen dargebotene Lösungen (z. B. Salze, Farbstoffe) eine „Selection“ zu zeigen (Hofmeister²⁾, Spiro³⁾). Für eine tiefere Einsicht in den Quellungs- zustand war also vornehmlich ein fortgesetztes Studium der Wasser- bindung in gequollenen Substanzen anzustreben. Dieses wurde von den am Schlusse der letzten Mittheilung angedeuteten Gesicht- punkten aus versucht.

Gehen wir zunächst von der Thatsache aus, dass die Wasser- bindung in colloiden Stoffen mit zunehmender Concentration fester wird, und dass andererseits mit zunehmender Concentration, z. B. der Gelatine, deren Schmelz- und Erstarrtemperatur erhöht wird, so

gelangen wir zu der Möglichkeit, auf dem Wege von Schmelzpunktsbestimmungen Anhaltspunkte für die Wasserbindung zu gewinnen.

Denken wir uns das Quellungswasser einer Gelatine durch eine Salzlösung ersetzt, so scheint es von vornherein annehmbar, dass die anwesenden Salztheilchen die Beziehungen des Wassers zu der Gelatine alteriren dürften, eine Aenderung, die sich voraussichtlich auch in den Beziehungen von Aggregatzustand zu Temperatur geltend machen wird.

Durch die grundlegenden Untersuchungen von Hofmeister²⁾ über die Wirkung der Salze wissen wir, dass dieselben in zwei Gruppen zusammengefasst werden können, von denen die eine im Allgemeinen colloide Stoffe fällt und die Quellungsgeschwindigkeit herabsetzt, die andere diese Eigenschaften nicht aufweist oder sich bezüglich der Quellungsgeschwindigkeit sogar entgegengesetzt verhält.

Versuche über die Schmelz- und Erstarrtemperatur von „Salzgelatinen“ scheinen also auch geeignet, Beziehungen zwischen Gelatinieren und Gerinnung aufzudecken und unsere Kenntnisse über die Wechselwirkung krystalloider und colloider Stoffe zu erweitern. Es braucht nicht erst hervorgehoben zu werden, dass ein jeder Fortschritt in unserer Kenntniss des Quellungszustandes, des Aggregatzustandes aller organisirten Materie, auch einen solchen für unser Verständniss physiologischer und pathologischer Vorgänge erhoffen lässt.

2) In den meisten Versuchen kam eine 10%ige Gelatine zur Verwendung, welche durch Eintragen von 10 g trockener, möglichst salzfreier Leimsubstanz in 100 ccm der betreffenden Lösung unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten wurde. Gelatine theilt mit sehr vielen amorphen Stoffen die Eigenschaft, dass die Zustandsänderung einen ganz allmäligen Uebergang von der festen zu der flüssigen Beschaffenheit aufweist. Sämmtlichen Methoden der Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Zustandsänderung erfolgt, muss also nothwendiger Weise gemeinsam sein, dass die Erkennung des Umschlages an ein willkürlich gewähltes Merkmal geknüpft ist. Und auch für dieses Merkmal müssen die ermittelten Werthe grössere Abweichungen zeigen, als unter geeigneten Umständen bei Schmelzpunktsbestimmungen krystalloider Stoffe merkbar werden.

Bezüglich der Besprechung der einzelnen für die Bestimmung der Schmelztemperatur von Gelatine verwendbaren Methoden kann

ich auf eine während meiner Versuche veröffentlichte Arbeit von Ch. van der Helde⁴⁾ verweisen. Dieser Autor entschliesst sich für eine Modification des Principes Wiley's, welcher die betreffende Substanz in Form eines Scheibchens in eine Flüssigkeitsmischung bringt, die erwärmt wird, bis das schmelzende, frei schwebende Scheibchen in Folge der auftretenden Oberflächenspannung zum kugeligen Tropfen wird. Für Gelatine verwendet v. d. Helde eine Petroleumchloroformmischung. Die Methode ist unzweifelhaft eine gute, gibt jedoch mit Rücksicht auf die obigen allgemeinen Bedenken gleichfalls nicht „absolute“ Resultate. Oberflächenspannungserscheinungen treten nämlich bei der Aggregatzustandsänderung von Gelatine gleich den anderen Zeichen der Fluidität allmähig und nicht sprunghaft auf, und zwar um so früher, je langsamer die Erwärmung erfolgt. Man kann mit demselben Rechte, wie das Auftreten von Oberflächenspannungserscheinungen auch den Mangel einer Verschiebungselasticität als Kriterium der Flüssigkeit betrachten, und wird auch hier wiederum, abhängig von der Deformationsgeschwindigkeit, zu verschiedenen Resultaten gelangen. Das Verlangen van der Helde's nach absoluten Resultaten der Schmelzpunktmethode bleibt unerfüllbar, anders ist dies mit der Gewinnung vergleichbarer Resultate nach einer bestimmten Methode. Für unseren Fall der Untersuchung von Salzgelatinen wurde die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrpunktes in einem Gefässe eingeschlossener, stets gleicher Gelatinemengen der Verwendung frei in einer Flüssigkeit suspendirter Leimscheibchen aus verständlichen Gründen vorgezogen und in einer nach Art des bekannten Beckmann'schen Apparates zusammengestellten Vorrichtung ausgeführt.

Eine grössere Eprouvette, die mit einem guten, in Zehntel-Celsiusgrade getheilten Thermometer und einem Rührer adjustirt war, tauchte in ein Literbecherglas, welches das entsprechend temperirte Wasser sammt Rührer und Thermometer enthielt. In die Eprouvette wurde die vorher bereitete Gelatine (stets 15 ccm) eingebracht und nun die Temperatur, bei welcher das Thermometer eben festgehalten wurde, als Erstarrpunkt und die, bei welcher dasselbe leicht aus der Gelatine gezogen werden konnte, als Schmelzpunkt angesehen. Um dieses Verfahren zu controliren und einzuüben, wurde eine Reihe von mehr als 100 Bestimmungen vorgenommen und registriert. Auf diese Weise wurde zunächst in Erfahrung gebracht, dass bei exacter Ausführung die Resultate nur um wenige Zehntel differirten,

und dass sich also durch Berechnung des Mittels aus einer grösseren Versuchsreihe eine Zahl von, wie aus der unerwartet ausgiebigen Beeinflussung des Gelatinirens durch Salze hervorgehen wird, hinreichender Genauigkeit gewinnen lässt.

Die schon von früheren Beobachtern sichergestellte Differenz zwischen Schmelz- und Erstarrpunkt, die keinesfalls allein auf die verwendete Methode zu beziehen ist, lässt schon einen gewissen Unterschied gegen das Gefrieren und Schmelzen nicht colloider Stoffe hervortreten. Diese Differenz lässt sich einstweilen als Ausdruck einer Trägheit der colloiden Stoffe gegen die Zustandsänderung auffassen. Eine umfassende Theorie des Quellungszustandes wird auch auf diese Eigenthümlichkeit Bezug nehmen müssen. Die Schmelz- und Starrpunktcurven zeigen nur geringe Abweichungen; für die Discussion der gefundenen Thatsachen würde auch die Berücksichtigung der einen oder anderen Werthe ausreichen. Der Vollständigkeit halber sind beide Werthe in den Tabellen wiedergegeben. Sämmtliche Salzlösungen sind auf das wasserfreie Salz berechnet und als Normallösungen im Sinne des Chemikers verwendet. Die Concentrationen sind als Vielfache von Normallösungen in der ersten horizontalen Columne angegeben. Die angeführten Temperaturen sind aus je einer Reihe von Bestimmungen gewonnene Mittelwerthe.

Der Schmelzpunkt 10%iger Wassergelatine betrug 29,61°, der Erstarrpunkt 21,00° C.

A. Chloride in 10 % Gelatine.

Erstarrpunkte.

	0,5	1,00	1,5	2,00	2,5	3,00	3,5	4,00	4,5	5,00	5,5
KCl	19,22°	17,4°	15,46°	12,63°	11,1°	9,8°	8,03°	Trübung	—	—	—
NaCl	20,32°	19,33°	18,1°	17,43°	16,16°	13,1°	8,82°	6,3°	Trübung	—	—
NH ₄ Cl	19,23°	18,2°	17,6°	16,13°	13,9°	12,4°	10,77°	8,2°	6,2	4,46°	Auskry- stallisiren

Schmelzpunkte.

	0,5	1,00	1,5	2,00	2,5	3,00	3,5	4,00	4,5	5,00	5,5
KCl	28,33°	26,00°	24,43°	21,53°	20,53°	19,1°	16,16°	—	—	—	—
NaCl	30,13°	28,65°	27,55°	26,7°	24,03°	21,3°	18,83°	18,06°	—	—	—
NH ₄ Cl	28,46°	27,4°	26,76°	26,00°	24,06°	23,93°	20,8°	18,83°	17,63°	15,95°	—

	0,5	1,00	1,5	
MgCl_2 { Starrpunkt . . Schmelzpunkt.	18,8° 28,46°	16,7° 25,83°	Niederschlag	BaCl_2 0,5 { Normallösung Niederschlag

I. Die Chloride setzen den Schmelz- und Erstarrpunkt von 10 % Gelatine herab.

II. Mit zunehmender Concentration tritt diese Herabsetzung Anfangs langsamer, dann rascher ein, so dass alle Curven (vgl. Tafel) gegen die Abscisse concav gekrümmt sind. Am stärksten zeigt NaCl dieses Verhalten, am schwächsten KCl, dazwischen steht NH_4Cl .

III. Zwischen Schmelz- und Erstarrpunktcurve besteht im Allgemeinen ein Parallelismus, am besten tritt derselbe am NH_4Cl hervor.

IV. Tritt an Stelle der Leichtmetalle das zweiwerthige Magnesium, so ist die Herabsetzung des Schmelz- und Erstarrpunktes eine nur wenig grössere.

V. Eine Beziehung zwischen der Intensität der Beeinflussung des Gelatinirens und dem Moleculargewichte des Salzes ist nicht zu erkennen, ebenso nicht eine solche zu dem Grade der Dissociation des Salzes (Dissociationscoefficient von $\text{MgCl}_2 = 2,79$, $\text{KCl} = 1,81$, $\text{NH}_4\text{Cl} = 1,82$).

B. Bromide in 10 % Gelatine.

Starrpunkte.

	0,5	1,00	1,5	2,00	2,5
KBr . . .	15,86°	11,16°	5,33°	— 1,7°	— 4,83°
NaBr . . .	13,4°	7,4°	— 2,53°	—	—
NH_4Br . .	15,4°	11,5°	7,23°	3,2°	—

Schmelzpunkte.

	0,5	1,00	1,5	2,00	2,5
KBr . . .	24,9°	21,23°	14,9°	8,66°	4,03°
NaBr . . .	22,56°	16,7°	7,5°	—	—
NH_4Br . .	24,26°	19,36°	15,86°	10,8°	—

I. Die Bromide setzen den Schmelz- und Erstarrpunkt in weit stärkerem Maasse herab als die Chloride.

II. Diese Wirkung verläuft mit zunehmender Concentration nach einer steilen annähernd Geraden, da die Concavität gegen die Abscisse kaum angedeutet ist (vgl. Tafel).

III. Der Parallelismus der Schmelz- und Erstarrpunktscurven ist noch zutreffender als bei den Chloriden.

IV. Das Natronsalz zeigt die Wirkung stärker als das Kalium- oder Ammoniumsals, die sich fast übereinstimmend verhalten, doch sind sämtliche Curven gegenüber den Chloriden nahe an einander gerückt.

C. Jodide in 10 % Gelatine.

Erstarrpunkte.			Schmelzpunkte.		
	0,5	1,00		0,5	1,00
KJ . . .	10,03°	— 4,23°	KJ . . .	19,3°	6,23°
NaJ . . .	7,7°	— 8,33°	NaJ . . .	16,43°	0,66°
NH ₄ J . .	10,3°	— 0,43°	NH ₄ J . .	19,93°	10,87°

I. Die Jodide sind ihrerseits den Bromiden in der Wirkung überlegen.

II. Die zugehörigen Curven fallen noch steiler ab (vgl. Tafel).

III. Schmelz- und Erstarrpunktlinie gehen nahezu parallel.

IV. Jodnatrium wirkt am stärksten, dann folgt das Kali- und schliesslich das Ammonsals, doch liegen sämtliche Curven sehr nahe an einander.

D. Sonstige einbasische Salze in 10 % Gelatine.

Erstarrpunkte.			Schmelzpunkte.		
	0,5	1,00		0,5	1,00
Natriumchlorat.	16,86°	12,13°	Natriumchlorat.	26,13°	21,2°
Natriumnitrat .	16,06°	10,3°	Natriumnitrat .	23,73°	19,66°

	0,5	1,00	1,5	2,00	2,5
Natriumacetat					
Erstarrpunkt .	21,6°	23,00°	24,26°	24,73°	23,33°
Schmelzpunkt	30,43°	31,9°	33,6°	34,33°	33,66°

feine milchige Trübung
Aufhellung

Natriumchlorat und -nitrat stehen in ihrer Wirkung zwischen den Chloriden und Bromiden, den letzteren jedoch näher. Das letztere ist wirksamer als das erstere. Das Natriumacetat soll erst nach Mittheilung der Befunde bei mehrbasischen Salzen vergleichsweise besprochen werden.

E. Sulfate in 10 % Gelatine.

Erstarrpunkte.

	0,25	0,5	0,75	1,00	1,25	1,5	1,75	2,00
Na ₂ SO ₄ .	23,26°	24,91°	trübe	—	—	—	—	—
K ₂ SO ₄ . .	22,75°	24,63°	25,23°	trübe	—	—	—	—
MgSO ₄ . .	—	23,47°	—	24,73°	—	26,35°	—	trübe
(NH ₄) ₂ SO ₄	22,9°	23,6°	24,38°	25,5°	26,1°	27,15°	28,00°	Fällung

Schmelzpunkte.

	0,25	0,5	0,75	1,00	1,25	1,5	1,75	2,00
Na ₂ SO ₄ .	32,8°	34,48°	trübe	—	—	—	—	—
K ₂ SO ₄ . .	32,16°	33,84°	34,72°	trübe	—	—	—	—
MgSO ₄ . .	—	33,78°	—	34,73°	—	36,4°	—	Trübung
(NH ₄) ₂ SO ₄	32,6°	33,05°	34,22°	34,96°	35,96°	36,68°	37,63°	Fällung

I. Sämmtliche untersuchten Sulfate steigern die Schmelz- und Erstarrtemperatur der 10 %igen Gelatine.

II. Die erzielten Werthe liegen nahe an einander und lassen sich abfallend ordnen nach der Reihe Na, K, NH₄, Mg.

III. Schmelz- und Erstarrpunktscurven zeigen einen weitgehenden Parallelismus.

IV. Nach der Fähigkeit, Gelatine zur Gerinnung zu bringen, ordnen sich abfallend Na, K, Mg, NH₄.

V. Die Wirkung auf den Schmelz-(Erstarr-)punkt folgt annähernd einer Geraden mit zunehmender Concentration, keinesfalls wächst der Effect bei Näherung an den Fällungswerth.

F. Sonstige mehrbasische Säuren.

		0,5	1,00	1,5
Erstarrpunkt . .	Natriumtartrat	22,13°	24,2°	} feinflockige Fällung
Schmelzpunkt . .	(neutral)	32,23°	32,7°	

		0,5	1,00	1,5
Erstarrpunkt . .	Kaliumchromat (neutral)	19,63°	18,43°	19,9°
Schmelzpunkt . .		29,4°	29,00°	30,93°

		0,5	1,00	1,5
Erstarrpunkt . .	Natriumcitrat (neutral)	21,46°	25,66°	} flockige Fällung
Schmelzpunkt . .		31,9°	35,46°	

I. Das neutrale Tartrat des Natrium wirkt ähnlich, wenn auch etwas weniger ausgiebig als die Sulfate.

II. Das Chromat des Kalium schwankt bezüglich der Beeinflussung des Gelatinirens in der Nähe der Werthe der Wassergelatine, setzt aber den Schmelz- und Erstarrpunkt leicht herab.

III. Das neutrale Natriumcitrat wirkt ursprünglich schwächer, aber im Sinne der Sulfate, nähert sich jedoch denselben mit zunehmender Concentration. Die einfache Normallösung wirkt schon in der Intensität gleich der entsprechenden Lösung von Kaliumsulfat, dem das Salz auch in der Fällungsgrenze nahesteht.

Natriumacetat (s. o.).

I. Dieses einbasische Salz verhält sich, abweichend von den anderen Verbindungen einbasischer Säuren, in Bezug auf das Gelatiniren im Sinne der Sulfate.

II. Die zugehörige Curve zeigt eine auffallende Form, indem der erstarrende Effect auf die (10 %) Gelatine Anfangs mit der Concentration, wenn auch in zunehmend geringerem Grade, wächst. Etwa für die Concentration 2,00 (Normal) zeigt die Curve einen Inversionspunkt, der bereits nahe der Fällungsgrenze liegt. Im absteigenden Curvenaste nimmt der Effect stärker ab, als er im aufsteigenden wuchs.

III. In Bezug auf die Beeinflussung des Gelatinirens steht das Salz den Sulfaten und dem Tartrat nach, der Fällungswerth für Gelatine liegt höher als der des Ammonsulfates.

Die Reihe der obigen Salze lautet abfallend geordnet nach ihrer Fähigkeit:

a) Gelatine zu fällen:

Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumcitrat, Magnesiumchlorid, Natriumtartrat, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumacetat, Kaliumchlorid, Natriumchlorid;

b) das Gelatiniren zu begünstigen:

Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumcitrat, Ammonsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumtartrat, Natriumacetat.

G. Einige organische Stoffe.

Von diesen wurden Harnstoff, Alkohol und Glycerin untersucht. Für den ersteren wurde die Concentration in Vielfachen einer Normal-lösung (Grammmoleculargewicht in 1000 Theilen Lösung), von den letzten zwei Stoffen nach Volumprocenten in Wasser gerechnet.

		0,5	1,00	1,5	2,00	2,5
Harnstoff	Erstarrpunkt	18,76°	14,93°	12,5°	9,13°	6,5°
	Schmelzpunkt	28,06°	14,8°	21,96°	20,06°	17,33°

		0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %
Alkohol	Erstarrpunkt	21,003°	20,96°	20,16°	19,46°	19,96°	Trübung	—
	Schmelzpunkt	29,613°	28,23°	28,00°	27,2°	27,1°	—	—
Glycerin	Erstarrpunkt	21,003°	22,1°	23,1°	24,3°	25,7°	26,66°	28,00°
	Schmelzpunkt	29,613°	31,53°	32,7°	34,23°	36,00°	37,13°	38,06°

I. Harnstoff setzt die Gelatinirungstemperatur herab. Mit den Salzen verglichen steht er zwischen Ammoniumchlorid und Natriumchlorat hinsichtlich der Intensität seiner Wirkung. Dieser Stellung gemäss ist auch das zugehörige Diagramm eine steil abfallende Gerade. Schmelz- und Starrpunktcurve gehen annähernd parallel.

II. Alkohol setzt die Gelatinirungstemperatur in mässigem Grade herab. Mit zunehmender Concentration nimmt diese Wirkung rascher zu, die Curvenform entspricht also etwa der des Natriumchlorid.

III. Glycerin begünstigt das Gelatiniren ähnlich den Sulfaten. Der Effect wächst mit der Concentration annähernd nach einer Geraden, dabei divergiren Schmelz- und Starrpunktcurve ein wenig.

Die tabellarisch mitgetheilten Resultate sind aus der beigegebenen Curventafel übersichtlich zu entnehmen. Doch sind der besseren Deutlichkeit halber nur Erstarrpunktcurven wiedergegeben und einzelne Salze, deren Curven zu nahe an anderen (derselben Gruppe) liegen, aus demselben Grunde fortgelassen.

Auf der Ordinate bedeuten 10 Einheiten 2° Celsius, auf der Abscisse 12 Einheiten die Concentration 0,5, auf Normallösung bezogen. Für die Gelatine fällenden Salze stellt die Abscissenhöhe des Curvenendpunktes zugleich den Fällungswerth dar.

3) Die obigen Versuchsergebnisse haben gegeben, dass man die Gelatinirungstemperatur einer 10%igen Gelatine durch Aenderung des Quellungsmittels innerhalb von mehr als 40 Celsiusgraden variiren kann, ohne dass damit die Grenzen erreicht worden wären. Es soll nun weiterhin der Versuch gemacht werden, aus den gefundenen Thatsachen, soweit dies ausführbar ist, gewisse allgemeine Sätze herauszuheben und anschliessend den Zusammenhang mit den bekannten Beziehungen zwischen colloidalen und salzartigen Stoffen zu erörtern. Vor Allem hat sich gezeigt, dass für die so auffallende Fähigkeit der Salze, das Gelatiniren zu beeinflussen, die im Salze enthaltene Säure die überwiegende Bedeutung besitzt, neben welcher die des basischen Antheiles, wenn auch nicht vollständig, in den Hintergrund tritt. Die Salze zerfallen (in Bezug auf 10%ige Gelatine) in zwei Gruppen, in eine, welche im Vergleiche zur Wassergelatine das Gelatiniren begünstigt, also schon bei einer höheren Temperatur ermöglicht, und in eine zweite, diesen Vorgang hemmende. In keinem der untersuchten Fälle hat die Aenderung des basischen Antheiles die Wirkung des Salzes soweit zu beeinflussen vermocht, dass das Salz einer bestimmten Säure durch den Eintritt der Base aus der einen Gruppe in die andere versetzt wurde.

Ordnen wir die Salze nach ihrer Fähigkeit, das Gelatiniren zu begünstigen oder zu hemmen, so gelangen wir zu folgender Einteilung:

Sulfat,
Citrat,
Tartrat,
Acetat,
(Wasser),
Chlorid,
Chlorat,

Nitrat,
Bromid,
Jodid.

Die Betrachtung dieser Reihe zeigt, dass die Eigenschaft der Salze, das Gelatiniren zu beeinflussen, keineswegs in einer einfachen Beziehung zu den gegenwärtig eingehend erkannten Gesetzmässigkeiten der Salzlösungen stehen dürfte. Zunächst gilt dies für die „colligativen“ Eigenschaften derselben. Wäre nämlich im Sinne der van t'Hoff'schen Theorie für die Aenderung der Gelatinirtemperatur, ähnlich wie für osmotischen Druck, Gefrier- und Siedepunkt, die Zahl der in einer Lösung enthaltenen Salzmoleküle maassgebend, so müsste eine Salzlösung in ihrer Wirkung stets durch die äquimoleculare Lösung eines anderen Salzes zu ersetzen sein und das Verhalten der Wassergelatine müsste einen Grenzfall darstellen. Beides ist nicht der Fall. Der Dissociationszustand der Salze lässt sich gleichfalls nicht als für deren Wirkung auf das Gelatiniren wesentlich ansprechen, da organische, nicht dissociationsfähige Stoffe in wässriger Lösung nach beiden Richtungen (hemmend und fördernd) wirken können. Auch dem Grade der Dissociation scheint keine ausschlaggebende Wirkung zuzukommen. Die Ionisation sämtlicher Chloride übertrifft die des Magnesiumsulfates bedeutend, insbesondere gilt dies vom Magnesiumchlorid. Von diesen Salzen sind es gerade die stärker dissociirten, die das Gelatiniren hemmen, von den übrigen Salzen sind es die schwächer dissociirten.

Hofmeister⁵⁾ hat in seinen grundlegenden Arbeiten „Ueber die Wirkung der Salze“ die Beziehungen zwischen der colloidfälligen Wirkung derselben und deren sonstigen Eigenschaften eingehend untersucht. Ein flüchtiger Blick auf die Tabellen zeigt, dass sich unter den das Gelatiniren fördernden Salzen ausschliesslich fällende, unter den das Gelatiniren hemmenden vorwiegend solche befinden, die in keiner der erreichbaren Concentrationen die Gelatine niederschlagen. Hier spricht gegen eine directe Proportionalität dieser Eigenschaften einerseits das Bestehen von Ausnahmen, wie Natrium- und Kaliumchlorid, die mit zunehmender Concentration bis zum Fällungswerthe das Gelatiniren in fast gleichem Maasse zunehmend hemmen. Diese hemmende Wirkung ist selbst in der unmittelbaren Nähe der Fällungconcentration nicht relativ vermindert. Andererseits zeigen sämtliche das Gelatiniren fördernde Salze keinerlei Zunahme dieser Wirkung in der Nähe des Fällungswerthes, und

Salze, wie das Tartrat beispielsweise, welches schon bei relativ niedrigen Concentrationen Gelatine fällt, werden von dem erst bei höheren fällenden Ammonsulfat in ihrer gelatinirungsfördernden Eigenschaft absolut übertroffen. Die Wirkung auf die Gelatinirtemperatur lässt sich auch nicht bei Concentrationen vergleichen, die Bruchtheile des Fällungswerthes darstellen.

Mit dieser mangelnden einfachen Beziehung zwischen colligativen Eigenschaften und colloidalem Fällungsvermögen der Salze einerseits und ihrer das Gelatiniren alterirenden Fähigkeit andererseits steht es in gutem Einklange, dass zahlreiche in den Hofmeister'schen Untersuchungen beigebrachte Thatsachen für einen Zusammenhang des „Wasseranziehungsvermögens“ der Salze und ihres Fällungsvermögens sprechen. In letzterem Falle spielt die Dissociation des Salzes eine grosse Rolle, dieses zeigte sich auch in unseren Versuchen. Unter den Sulfaten bewirkt das schwächer dissociirte Magnesiumsulfat (Coefficient $i = 1,25$) erst bei einer Concentration von 2,00 Normal eine schwache Trübung, während das stärker dissociirte Magnesiumchlorid ($i = 2,79$) bei 1,5 Normal schon einen mächtigen Gelatineniederschlag gibt. Dass übrigens Wasseranziehungsvermögen und die Aenderung des Gelatinirens durch einen Stoff einander fernerstehende Functionen desselben sind, zeigt auch das gegenheilige Verhalten des Alkohols und Glycerins, denen die erstere Wirkung gemeinschaftlich ist, während Alkohol das Gelatiniren hemmt, Glycerin dasselbe in hohem Maasse begünstigt.

Gegenüber diesen mannigfachen Verschiedenheiten lässt sich eine auffallende Uebereinstimmung mit einer Eigenschaft der Salze constatiren, deren Kenntniss wir gleichfalls den Untersuchungen Hofmeister's²⁾ verdanken. Dieser hat festgestellt, dass die Salze hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Quellung zu verhindern, beziehentlich zu begünstigen, sich folgendermaassen gruppiren:

Natriumsulfat, -tartrat, -citrat,
Natriumacetat,
(Wasser,)
Chloride,
Chlorat, Nitrat, Bromid.

Die Uebereinstimmung dieser Eintheilung mit der für die Gelatinirungsänderung maassgebenden ist unzweifelhaft. Wir können sohin im Allgemeinen sagen, dass die Salze, welche die Quellungs-

geschwindigkeit herabsetzen, den Schmelz- und Erstarrpunkt der Gelatine erhöhen und umgekehrt.

Doch ergeben sich auch hier einzelne Abweichungen, die nicht übergangen werden dürfen. In den Versuchen Hofmeister's, die mit ca. 20 %igem Leim durchgeführt sind, zeigte sich bei genauer Bestimmung des in die Leimplatten aufgenommenen Wassers und gleichzeitig eingelagerten Salzes, dass sich unter diesen Umständen für jedes untersuchte Salz eine Concentration finden liess, für die die Quellung maximal und innerhalb gewisser Sättigungsstufen die Wasseraufnahme grösser war als in reinem Wasser.

Der Unterschied zwischen den zwei Gruppen von Salzen war dann bei Berücksichtigung verschiedener Concentration bloss ein quantitativer, indem das Quellungsoptimum von quellungshindernden Salzen bei sehr niedrigem Salzgehalte lag.

Die vorstehenden Untersuchungen über das Gelatiniren sind zunächst nur an 10 %iger Gelatine ausgeführt worden, und für diese liess sich, soweit die Genauigkeit der Methode reichte, auch an niederen Concentrationen der Sulfate kein Inflexionspunkt der Curve, wie ihn das Hofmeister'sche Quellungsoptimum darstellt, ermitteln. (Natriumacetat, das in seiner Art am schwächsten wirk-same Salz, ausgenommen.) Es sprechen jedoch manche Thatsachen dafür, dass die Trennung der Salzgruppen nach ihrer Wirkung auf die Quellungsgeschwindigkeit für dünnere Gelatinen eine ganz scharfe während die Beeinflussung der Gelatinirung durch die Salze bei concentrirter Gelatine Uebergänge der Gruppen bieten wird.

4. Unsere Versuche und Betrachtungen haben uns neue Merkmale für den durch das sogenannte Gelatiniren erzeugten Quellungszustand finden lassen. Einerseits zeigten sich neben der Verwandtschaft zu den Gerinnungsvorgängen deutliche Unterschiede von denselben, andererseits lassen die Beziehungen der Salze zu der Gelatinirung markante Abweichungen von der Zustandsänderung hervortreten, welche wir als Gefrieren oder Erstarren schlechthin bezeichnen. Bütschli⁶⁾ hat durch die nachgewiesene Uebereinstimmung in der Schaumstructur an sämtlichen colloiden Stoffen, das Zellprotoplasma inbegriffen, vornehmlich in morphologischer Richtung die Bedeutung der Studien des Quellungszustandes für biologische Zwecke hervorgehoben. In einer neueren Arbeit hat er auch durch besondere physikalische Versuche, wie Trocknung und Trübung der Gelatine im Vacuum, Verkürzung gezerzt fixirter

Gelatine beim Erwärmen u. dgl. seine morphologische Auffassung des Quellungszustandes zu stützen versucht. Nach ihm ist das Gelatiniren ein Entmischungsvorgang, die Abscheidung eines festeren wabenbildenden Gerüstwerkes in der Gelatine. Die obigen Versuche, welche einiges Licht auf die Beziehungen zwischen Gelatinirung und Gerinnung werfen, lassen sich, wenn überhaupt, nur mit grosser Einschränkung für die Theorie Bütschli's verwerthen.

Dass die Gelatine als Lösungsmittel eine eigene Stellung einnimmt, zeigte sich auch bei unseren Versuchen. Ihr Festwerden führt nicht zur Abscheidung des Salzes, sowie dies beim Auskrystallisiren durch Erfrieren einer Lösung statt hat. Ein Theil des Salzes wenigstens hat die Eigenschaften, die es in wässriger Lösung hätte; so krystallisirt unter Umständen der Ueberschuss bei der Temperatur aus der Gelatine aus, bei welcher seine Löslichkeit im Wasser nicht mehr hinreicht. Andererseits zeigt die mögliche gegensätzliche Beeinflussung des Gelatinirens durch Salze einen tiefgehenden Unterschied gegen die Erstarrung anderer Flüssigkeiten, die stets durch die Anwesenheit eines gelösten Stoffes auf eine niedrigere Temperatur herabgedrückt wird.

Bei dem Versuche, uns von dem Zustande einer starren Gelatine ein anschauliches Bild zu machen, welches auch insbesondere die Abhängigkeit von der Temperatur umfassen soll, muss namentlich auf gewisse Eigenthümlichkeiten der Gelatine Rücksicht genommen werden. In früheren Versuchen hatte sich gezeigt, dass das Wasser aus hochgradig gequollenen Stoffen beinahe wie aus einer freien Wasserfläche abdunstet, und erst mit zunehmender Eindickung der gequollenen Masse wird die Verdampfung immer mehr erschwert. Wir können diese Erscheinung auch so ausdrücken, dass im Zustande starker Quellung das Wasser weniger fest gebunden ist, als im Zustande geringerer Quellung. Damit sei über die Art dieser Wasserbindung keinerlei Entscheidung getroffen, ob dieselbe nun physikalisch oder chemisch (Hydratbildung) sei*). Ausserdem

*) Spiro³⁾ hat erst jüngst auf die mannigfachen Uebergänge hingewiesen, die zwischen den „Lösungsaffinitäten“ und „chemischen Affinitäten“ bestehen. Die von uns aus den Hofmeister'schen Resultaten abgeleitete Formel der Quellungsgeschwindigkeit lässt sich leicht durch eine geringe Umgestaltung mit dem Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit einer bestimmten Classe von Vorgängen (Zuckerinversion, Zerfall von Methylacetat in Methylalkohol und Essigsäure u. dgl.) identificiren. Bezeichnet man mit M das Quellungsmaximum, mit Q den in der Zeit t erreichten Quellungsgrad, dann ist

wissen wir, dass die Gelatine mit abnehmender Concentration (lockerer Wasserverbindung) immer niedrigere Schmelzpunkte aufweist. Es sei hier aus der unter Forster's Leitung ausgeführten Untersuchung von van der Helde⁴⁾ eine Tabelle von Schmelzpunkten angeführt, die sich auf Concentration (C) wasser- und aschefreier Leims substanz in destillirtem Wasser gelöst beziehen.

C	E	E_1
1,6 %	27,3 °	24,3 °
4,1 %	31,0 °	28,5 °
6,0 %	31,6 °	29,0 °
8,0 %	31,8 °	29,5 °
16,0 %	32,1 °	30,4 °

Aus dieser Tabelle tritt eine andere, ebenfalls von van der Helde gefundene Thatsache hervor, dass nämlich die Gelatine längere Zeit nach der Erstarrung höhere Schmelzpunkte (Reihe E) besitzt, als unmittelbar darnach (Reihe E_1).

Denken wir uns nun eine jede Gelatine aus Verbindungen von Leim- und Wassertheilchen zusammengesetzt, die einen stetigen Uebergang von der festesten bis zur losesten Wasserbindung bilden, derart, dass die Zahl der Theilchen mit stärker gebundenem Wasser mit zunehmender Concentration die locker wasserbindenden Elemente immer mehr überwiegt, so gewinnen wir leicht eine Reihe, welche continuirlich vom festen Aggregatzustande zur colloidalen Lösung hinüberleitet. In demselben Sinne, wie Abnahme der Concentration bei gleicher Temperatur, wirkt Zunahme der Temperatur bei gleicher Concentration, indem sie continuirlich den festen in den flüssigen Zustand übergehen lässt. Wir können also sagen: Steigerung der Temperatur lockert die Wasserbindung in der Gelatine.

Die Annahme, dass die jeweilige Concentration einer Gelatine immer nur einen Mittelwerth aus allen möglichen Gelatine-Wasser-

$\frac{dQ}{dt} = (M-Q)k$ der Ausdruck für die Quellungsgeschwindigkeit. Gesetzt, dass ein Theilchen quellbarer Substanz maximal n Wassertheilchen aufnehmen könne, und wären in der Volumseinheit beim Quellungsmaximum (M) m solche Theilchen, dann ist $m \cdot n$ die aufgenommene Wassermenge und xn die dem Quellungsgrade Q entsprechende Wassermenge, wenn nur x -Theilchen maximal mit Wasser gesättigt sind. Dann wird $\frac{ndx}{dt} = (mn - xn)k$ oder $\frac{dx}{dt} = (m - x)k$, d. h. die Geschwindigkeit der Wasserbindung ist der jeweiligen noch bindungsfähigen Masse proportional.

lösungen vorstellt, lässt also jede Gelatine als ein Gemenge von Theilchen verschiedenen Aggregatzustandes erscheinen. Solche Gemenge zeigen in der That alle die Erscheinungen bei der Zustandsänderung, welche die Gelatine aufweist, Auseinandergehen von Schmelz- und Erstarrpunkt etc.

Es sei hier eine Aeusserung Frankenheim's⁷⁾ über die Fette angeführt:

„Wachse und alle Arten Fett oder Fettsäuren und Harze sind Gemenge eines flüssigen Theiles und mikroskopischer Krystalle, die aber als Körper von fast gleichem specifischem Gewichte und starker Flächenanziehung nur schwer von einander zu trennen sind . . .“

„In diesen halbflüssigen Körpern befinden sich die flüssigen Theile, welche durch den festen Bestandtheil fein vertheilt und vor Störungen geschützt sind, in einer zur Ueberschmelzung sehr günstigen Lage, so dass sie auch unter ihrem Schmelzpunkt lange flüssig bleiben und das Ganze in einem plastischen Zustande erhalten können. Wenn die Erkaltung fort dauert, so erstarren zwar die flüssigen Theile, da dieses aber an den vielen von einander isolirten Stellen nur allmähig und in weit längeren Zwischenräumen eintritt, als es bei einer stetigen Flüssigkeit der Fall sein würde, so wird auch die Erstarrung des ganzen Körpers über einen grösseren Zeitraum vertheilt werden.“

„Dieser Uebergang wird noch durch den Umstand verzögert, dass in allen diesen Körpern ein Theil des flüssigen Bestandtheiles in dem festen auflöslich ist. Bei einer gewissen Temperatur ist alles flüssig. Sowie diese fällt, scheidet sich ein Theil der gelösten Stoffe aus, und dieses dauert stetig fort, so lange noch ein Theil flüssig ist. Der Körper hat also in dem langen Zeitraume an Temperaturen, wo alles fest und alles flüssig ist, alle Eigenschaften, die man halbflüssigen Stoffen zuschreibt . . .“

Rüdorff⁷⁾ bemerkt über den Erstarrungspunkt von Hammeltalg und Rindertalg:

„Die Masse erstarrt nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern dies geschieht ganz allmähig, während die Temperatur um viele Grade sinkt.“

„Mit dem Erstarren eines Theiles der Mischung wird der flüssig bleibende Theil von anderer Zusammensetzung und erlangt dadurch einen sich stets ändernden Erstarrpunkt. Es möchte dieses Verhalten der Mischungen ganz geeignet sein, zu erklären, wesshalb sich

der Erstarrpunkt des Hammel- und Rindertalges und anderer Fette so wenig genau bestimmen lässt.“ *)

Dass der Erstarrungspunkt der Gelatine mit der Zeit etwas höher wird, spricht für ein allmähliges Festerwerden der Wasserbindung. Die Annahme, dass Gelatine aus Theilchen aufgebaut ist, die alle möglichen Werthe um einen Mittelwerth repräsentiren, involvirt schon eine gewisse Labilität ihres inneren Zustandes. Ueberdies sind auch an festen Körpern allmähliche Structurveränderungen nichts Ungewöhnliches. Es sei hier nur an den langsamen Uebergang gewisser amorpher in krystallinische Modificationen erinnert.

Die Wirkungen der Salze auf den Zustand der Gelatine liessen sich wohl mit der Aenderung des Gelatinirens bei verschiedenem Wassergehalte der Gelatine vergleichen. Auch lassen sich complicirtere Erscheinungen, wie die Uebergänge der Gelatinircurven durch zwei interferirende Wirkungen des Salzes innerhalb der Gelatine übersehen, doch kann der Ausbau unserer Vorstellungen unbeschadet dem der Thatsachen folgen.

5) Bei den Versuchen, Gelatine in verschiedenen Salzmischungen aufzulösen, hatte sich nebenher gezeigt, dass die Gelatine in der Gruppe, Sulfat, Citrat etc. schwerer in Lösung ging als in der gelatinirungshemmenden Reihe. Es ist somit anzunehmen, dass auch in Bezug auf die Löslichkeit der Gelatine ähnliche Beziehungen zu den Salzen zu Tage treten, wie in den Verhältnissen der Zustandsänderung durch dieselben und auch der Beeinflussung der Quellungsgeschwindigkeit. Sicher gilt dies mindestens innerhalb weiter Temperaturgrenzen in der Nähe des Schmelzpunktes für die Beeinflussung der Viscosität der Gelatine durch Salze. Die Salze der einen Gruppe bewirken im Sinne einer Temperaturerniedrigung eine Steigerung des inneren Reibungscoefficienten, die der anderen das Gegentheil. Auch nach dieser Richtung tritt die Gelatine zu anderen Lösungsmitteln in auffallenden Gegensatz.

6) Versuche über Schrumpfung von Gelatinen in stark wasseranziehenden Lösungen (Salze, Alkohol, Glycerin) wurden hauptsächlich aus dem Grunde unternommen, um die dabei stattfindenden Gestaltänderungen zu studiren, da ja auch Körperzellen unter Umständen ähnlichen Bedingungen unterworfen sind. Salze, welche die Quellungsgeschwindigkeit gegenüber dem Wasser begünstigen, be-

*) Vgl. auch Pfaundler, Wiener Akademie-Berichte Bd. 73 H. 2 S. 249.

wirken selbst in gesättigter Lösung auch an Gelatine von niedriger Concentration (3 %) keinerlei Schrumpfungerscheinungen. Von den Salzen der Gegengruppe ist nur das Ammonsulfat in so gesättigter Lösung erhältlich, dass es ausgiebige Schrumpfungerscheinungen veranlasst. Alkohol und Glycerin bewirken beide mächtige Schrumpfung.

Eine gewisse Abhängigkeit von der Festigkeit der Wasserbindung lassen auch die Schrumpfungerscheinungen erkennen. Dieselben sind an Gelatinen von geringerer Concentration ausgiebiger als an solchen von höherer, ebenso bei höherer Temperatur gegenüber einer niederen. Ein auffallendes Beispiel für die letztere Thatsache bietet Agar (2 %), welches bei Zimmertemperatur nur von Glycerin zu geringer Schrumpfung gebracht wird, während es bei 80°, also in der Nähe seines Schmelzpunktes, eine bedeutende Schrumpfung in Ammonsulfat gesättigter Lösung erfährt.

Bütschli⁶⁾ hat zuerst bei der Trocknung von Gelatinewürfeln eigenthümliche Gestaltveränderungen beobachtet, indem nämlich die Würfelkanten rascher trocknen und durch stärkere Spannung zunächst die Seitenflächen des Würfels ausbauchen. Schreitet die Trocknung weiter, so sinken die Flächen immer mehr ein, und es kommt zu der Bildung eines kleinen Würfelkernes, der von zwölf Flächen getragen wird, die von den Kanten des kleinen zu denen des ursprünglichen Würfels verlaufen. Trocknet man anders geformte Gelatine, so zeigen sich analoge Spannungs- und Contractionerscheinungen.

In unseren Schrumpfungsversuchen traten keinerlei Kantenspannungen auf; deren Resultate lassen sich vielmehr so formuliren, dass bei der Volumverminderung von Gelatine durch Wasserentziehung für geringe ursprüngliche Concentrationen und Concentrationsänderungen Oberflächenveränderungen eintreten, wie sie dünne Flüssigkeitshäutchen ausführen. Aus einem Würfel entsteht bei der fortschreitenden Schrumpfung ein an den Kanten aufgehängter, gegen den Mittelpunkt sich zurückziehender Würfel, an einem niedrigen Cylinder sinkt die Mantelfläche stärker ein als die Grundflächen u. dgl. m.

Mit der Bemerkung, dass sich dünne schrumpfende Gelatine verhält, als ob sie von einem gespannten Häutchen überkleidet wäre, soll jedoch nur eine kurze, indirecte Beschreibung der vorliegenden Verhältnisse auf Grund einer Aehnlichkeit gegeben sein. Dieselben lassen sich auch für den Fall einer Schrumpfung von concentrirter Gelatine oder des Endstadiums einer schrumpfenden dünnen Gelatine

leicht im Princip mit Hülfe unserer Kenntnisse der Wasserbindung bei verschiedenen Quellungsgraden verstehen.

Wir hätten eine dünne Scheibe von Gelatine quadratischer Form etwa zwischen zwei Deckgläschen so gelegt, dass deren Abstand der Dicke der Scheibe entspricht, und bringen diese Vorrichtung in eine Salzlösung von constant gehaltener Sättigung, dann werden nur die schmalen Ringflächen dieses quadratischen Prismas der Wasserentziehung unterworfen sein. An den dünnen Kanten wird die Wasserentziehung rasch bis zur Grenze gehen und, indem bei ursprünglich dünner Gelatine mit zunehmender Schrumpfung die Wasserbindung nur wenig zunimmt, wird die Wasserabgabe proportional der gebotenen Fläche bleiben. Es resultirt dann die Form I im Querschnitte, der ursprünglich quadratisch war.

I.

II.

Nimmt man von vornherein Gelatine starker Concentration, dann wird mit zunehmender Schrumpfung und Abnahme des Quellungsgrades auch die Wasserabgabe rasch abnehmen. So wird dann etwa eine Form II resultiren.

In den Endstadien des Falles I, wo die Abnahme des Quellungsgrades schon merklich wird, kommt es gleichfalls zu ähnlicher Abrundung der Kantenwinkel. Für die vorliegenden Zwecke möge diese elementare Betrachtungsweise eines dünnen, durch die Achsenebene eines Würfels gelegten Schnittes genügen.

Da zu den Schrumpfungsversuchen gesättigte Lösungen genommen werden mussten, so kam für die Wirksamkeit eines Salzes auch noch dessen Löslichkeit und Moleculargewicht in Betracht. In Hinblick darauf zeigt die Reihe Ammon-, Magnesium-, Natriumsulfat, Natriumacetat die Abnahme der Wirkung in zureichender Uebereinstimmung mit der die Quellungsgeschwindigkeit hemmenden Gruppe.

7) Mit den erörterten Beobachtungen über Beziehungen zwischen Gelatine und Salzen lassen sich ungezwungen mannigfache Erscheinungen aus dem Gebiete der Physiologie in Verbindung bringen. Quellungs- und Schrumpfungsvorgänge sind unter den Thierzellen wohl am eingehendsten an den rothen Blutkörperchen studirt worden. Die Versuche auf diesem Gebiete sind von Hamburger⁸⁾ inauguriert und insbesondere von Köppe⁹⁾ im Lichte der Theorie van t'Hoff's und von Arrhenius übersichtlich und widerspruchslös erfasst worden. Unter welchen Bedingungen kann diese Theorie ohne Weiteres für die Volumschwankungen quellbarer Stoffe in Salzlösungen gültig sein? Dieses ist nur dann der Fall, wenn der quellbare Körper sich als vollständig undurchlässig für seine eigenen salzartigen Bestandtheile und für die der Umgebung erweist, und wenn die möglichen Schwankungen des Quellungsgrades innerhalb solcher Grenzen stattfinden, dass damit keine wesentlichen Aenderungen des Wasserbindungsvermögens einhergehen. Dann stellt ein solcher quellbarer Körper gleichsam eine Zelle mit halbdurchlässigen Wänden dar, deren Volumen nur die osmotische Druckdifferenz der inneren und äusseren Salzlösung bestimmt. Für eine Gruppe von gewissen Salzen ist dies bei den rothen Blutkörperchen der Fall, und zwar sowohl für das Volumen als für die Resistenz derselben, den minimalen Quellungsgrad, bei dem die Haemoglobinstromaverbindung dissociirt. Solche Stoffe sind beispielsweise Natrium-, Kaliumsulfat, Zucker etc. Für diese stimmen auf Grund der Blutkörperchenmethode ermittelte Dissociationscoefficienten oder isosmotische Coefficienten mit der Theorie (Willerding). Da die Gelatine für kein Salz sich ganz undurchlässig erwies, bestände ein qualitativer Unterschied gegenüber den rothen Blutkörperchen. Hier bilden die Brücke Salze, welche theilweise in die Blutkörperchen eindringen, sodass die jeweilige Differenz des eingedrungenen und draussen gebliebenen Antheiles deren Volumen bestimmt, z. B. die Chloride des Natriums und Kaliums analog dem Ammonsulfat gegenüber der Gelatine, oder solche, die keinerlei Zeichen von „Wasseranziehung“ hervorbringen, da der quellbare Stoff für dieselben vollständig durchlässig ist; im Sinne Spiro's richtiger ausgedrückt sind das Substanzen, deren Lösungsaffinität zu Wasser (Serum) gleich oder gar geringer ist als zu dem Quellungs-mittel. Für die Gelatine sind dies z. B. die Bromide, Jodide, Harnstoff, für die Erythrocyten Harnstoff, Ammoniumchlorid, Glycerin, Aether etc. (Gryns).

In der Auswahl dieser Stoffe zeigen sich zwischen verschiedenen Quellungsmitteln (Gelatine, Blutkörperchen) Unterschiede, die dafür sprechen, dass specifisch chemische Differenzen vorliegen, die vorläufig eine umfassende theoretische Betrachtung der einzelnen That-sachen auszuschliessen scheinen.

Praktisch wichtig sind die oben entwickelten Anschauungen für die Bestimmung des Blutkörperchenvolums nach Bleibtreu, die bereits in die Pathologie Eingang gefunden hat (Linbeck¹²), Kossler¹³). Der inzwischen erfolgte Ausbau der Beziehungen von Salzen und Blutkörperchen erfordert gewisse Veränderungen an den bisherigen Methoden. Wenn Kossler das Serum durch eine Kochsalzlösung von demselben Gefrierpunkte verdünnt, um das Körperchenvolum nicht zu alteriren, so ist dieser Zweck keineswegs ideal erreicht, denn da ein Theil dieser Kochsalzlösung in die rothen Blutkörperchen eindringt, so ist ihr osmotischer Druck zu niedrig. Kossler hebt auch hervor, dass man annehmen könne, dass der Zusatz der isosmotischen Lösung zum Serum keinerlei Wanderung von Salz und Wasser aus den Blutkörperchen in die Aussenflüssigkeit hervorrufen könne, ohne einen aequivalenten Gegenstrom zu erzeugen. Das kann keineswegs für Bestandtheile des Blutes gelten, für die das Blutkörperchen permeabel ist. Diese müssen aus denselben vollständig unabhängig entsprechend der Concentrationsdifferenz gegen die Aussenflüssigkeit diffundiren. Solches gilt beispielsweise für den Harnstoff, der ja im Blute des Nephritikers in grösserer Menge gefunden werden kann. Die Grösse, welche diese Fehlerquellen bei der Anwendung des Bleibtreu'schen Verfahrens erreichen, ist noch durch subtile Untersuchungen zu ermitteln. Jedenfalls empfiehlt sich z. B. das Natriumsulfat (mit Berücksichtigung der Dissociation) für diese Zwecke mehr als das Chlorid. —

Unsere Beobachtungen über Schrumpfsformen legen es auch nahe, an dieselben einige Bemerkungen über die Gestalt der rothen Blutkörperchen zu knüpfen. Während wir bei den weissen Blutzellen zahlreiche Anhaltspunkte dafür besitzen, dass für deren Gestalt Oberflächenspannungswirkungen bestimmend sind — es sei hier nur an deren kugelige Ruheform und an die Analogie der amöboiden Bewegung mit den Oberflächenspannungserscheinungen an Oeltropfen (Gad, Quinke) erinnert —, nähern sich die Erythrocyten in ihren Eigenschaften vielfach den festen Körpern, wie die grosse Stabilität der Gestalt und namentlich der Besitz einer nicht unbedeutenden

Verschiebungselasticität beweist. Da Schrumpfformen selbst an Gelatinen von unvergleichlich grösserer Festigkeit als die rothen Blutzellen auftreten, so wäre zur Erklärung der bekannten auffallenden Gestalt unserer Erythrocyten die Annahme verlockend, dass dieselben in Form von cylindrischen Scheibchen gebildet erst durch Schrumpfung in einem relativ hypertonen Serum nachträglich ihre Dellen erhalten. In Folge der hochgradigen Undurchlässigkeit für Salze des Serums, der geringen Dimensionen und des hohen Quellungsgrades der rothen Blutkörperchen sind Schrumpfungerscheinungen schon bei geringen osmotischen Druckdifferenzen möglich. Bei den schrumpfenden Gelatinescheiben im Dimensionenverhältnisse der rothen Blutkörperchen ist es nie gelungen, die stärkere Schrumpfung der Mantelfläche, welche dem allgemeinen Principe der Schrumpfungsgestalten entspricht, zu vermeiden. Die Gestalt der rothen Blutzellen ist durch Schrumpfung aus einer homogenen Scheibe nicht ableitbar. So blieben denn die zwei Annahmen übrig, dass die Erythrocyten aus zwei Substanzen von verschiedener Quellbarkeit (Ring und Centrum) aufgebaut sind, oder dass die im circulirenden Blute beobachtete Form vorgebildet ist. Für eine inhomogene Zusammensetzung der Blutkörperchen lassen sich keine Stützen beibringen, da die Tendenz zur Ausgleichung der Dellen bei Quellung in dünnen Salzlösungen durch die in Folge verschiedener Dicke geänderte Quellungs geschwindigkeit ausreichende Erklärung findet.

Hingegen lehrt die Entwicklungsgeschichte der rothen Blutzellen, dass dieselben aus ursprünglich kernhaltigen Gebilden entstehen. Der nachträgliche Kernverlust würde in Folge fehlender Oberflächenspannung sehr wohl zu der definitiven Gestalt der kreisenden Blutkörperchen führen können. Die Gestalt der rothen Blutkörperchen lässt sich also nicht als secundäre Schrumpfform auffassen, vielmehr könnte die dellenförmige Vertiefung einem Substanzverluste (Kern?) entsprechen.

Die Thatsache, dass Salze die innere Reibung colloider Lösungen unter Umständen verringern und die Löslichkeit der Colloide begünstigen können, lässt uns deren Rolle im Körper in einer neuen Auffassung erscheinen. Es sei hier ganz allgemein auf die Bedeutung derselben für die Resorption, für den inneren Reibungscoefficienten des Blutes und die Herzarbeit hingewiesen, ebenso auf die noch dunklen Beziehungen der Eiweisskörper zu ihren Aschebestandtheilen. Auf diese Verhältnisse sowie auf die Uebergänge zwischen Muskel-

contraction (Quellung) und Starre (Gerinnung) soll erst eingegangen werden, bis die vorliegenden Untersuchungen auch auf die Eiweissstoffe, denen ein besonderes Verhalten gegen die Temperatur zukommt, ausgedehnt sind. An die physikalische Bearbeitung der Quellungserscheinungen wird sich folgerichtig die der Gerinnungsphänomene anschliessen.

Literatur.

- 1) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie S. 219. 1897.
 - 2) Hofmeister, Archiv f. exp. Path. u. Pharm. Bd. 18 S. 210.
 - 3) Spiro, Ueber physikalische und physiologische Selection. Strassburg 1897, Habilitationsschrift, Elsäss. Verlagsanstalt.
 - 4) Ch. v. d. Helde, Gelatinöse Lösungen und Verflüssigung der Nährgelatine, Inaug.-Diss. München 1897, R. Oldenburg.
 - 5) Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. Bd. 25 S. 1.
 - 6) Bütschli, Verh. d. naturh. med. Vereines zu Heidelberg. N. F. Bd. 5. — Bütschli, Abth. d. Kön. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen Bd. 15.
 - 7) O. Lehmann, Molecularphysik Bd. 1 S. 696 u. 751.
 - 8) Hamburger, Arch. f. Anat. u. Phys. S. 1886 u. 1887.
 - 9) H. Köppe, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiologie 1897, S. 189.
 - 10) Willerding, Hamburger's Blutkörperchenmethode in ihren Beziehungen zu den Gesetzen des osmotischen Druckes. Inaug.-Dissert. Giessen 1897. Münchow'sche Druckerei.
 - 11) Gryns, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiologie, 1896.
 - 12) Limbeck, Grundriss einer klin. Path. des Blutes 2. Auflage. S. 359.
 - 13) Kossler, Centralblatt für innere Medicin, 1897. S. 657.
-