Zusammenfassung.

Wir haben den ganzen Koagulationsvorgang der kolloiden Goldlösung unter der graduellen Einwirkung einiger Elektrolyte untersucht, indem wir von dem Momente ausgingen, wo die Koagulation sich noch nicht durch Farbenänderung bemerkbar machte, bis zu dem Momente, wo die mit Elektrolyten versetzte Goldlösung ganz entfärbt wird, sobald die disperse Phase gänzlich sedimentiert ist.

1. Auf dem Wege ultramikroskopischer Beobachtungen über die Einwirkung anwachsender Mengen von Elektrolyten während einer bestimmten Zeit und gleichfalls auch auf dem Wege ultramikroskopischer Untersuchungen über die Koagulationsgeschwindigkeit der mit einer bestimmten Menge von Elektrolyten versetzten Goldlösung haben wir erwiesen, daß:

a) in der ultramikroskopischen Struktur des Goldhydrosols, welchem kleine Mengen von Elektrolyten ($0,5 \cdot 10^{-3}$ bis $3,5 \cdot 10^{-3}$ Millimol pro 10 ccm des Hydrosols) zugesetzt sind, welches aber trotzdem längere Zeit hindurch (ca. 1 Woche) seine ursprüngliche rote Farbe erhält, einige Änderungen vor sich gehen: die Zahl seiner Submikronen wächst ein wenig auf Kosten der Amikronen (Tabelle II, letzte Spalte);

b) die Farbenänderungen des Goldhydrosols, welche durch die Einwirkung von Elektrolyten entstehen, im Verein mit ultramikroskopischen Strukturänderungen auftreten, welche stufen-

artig in der Richtung der Zunahme der Größe und Abnahme der Anzahl der Goldteilchen verlaufen.

2. Die elektrokinetischen Messungen über die graduellen Koagulationswirkungen einiger Elektrolyte (SrCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , LiCl , RbCl) führen zu folgenden Resultaten:

a) in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von früheren Forschungen (W. R. Whitney und J. C. Blake, E. F. Burton u. a. l. c.) entladen die Elektrolyte die disperse Phase allmählich und laden sie schließlich um;

b) die Elektrolyte, welche gleichwertige Kationen (sowohl die einwertigen Li^+ , Rb^+ , als auch zweiwertige Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++}) und identische Anionen (Cl^-) enthalten, koagulieren das Goldhydrosol, wie man schon bei ultramikroskopischen Untersuchungen beobachtet, in ungleichem Maße. Es ist wahrscheinlich, daß in unserem Falle auf die Koagulationsfähigkeit von Elektrolyten auf die kolloide Goldlösung ihr elektrolytischer Dissoziationsgrad von Einfluß ist.

Nebenher wurden noch weitere Beobachtungen gemacht, besonders über die elektrischen Eigenschaften des Goldhydrosols. Diese Beobachtungen gedenke ich in dieser Zeitschrift zu veröffentlichen, sobald ich alle noch dazu gehörigen Versuche soweit beendigt habe, daß ich die Resultate meiner bisherigen Forschungen ergänzen und verallgemeinern kann.

Ueber den Einfluß der fettlöslichen Stoffe auf die Viskosität und die Oberflächenspannung des Olivenöls.

Von Franz Bubanović (Stockholm).

(Eingegangen am 19. Januar 1912)

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Reichsuniversität in Groningen)

Bei den Untersuchungen über die Phagozytose der Pferdeblutleukozyten unter dem Einfluß der fettlöslichen Substanzen¹⁾ wurde die interessante Tatsache gefunden, daß die untersuchten Stoffe das phagozytäre Vermögen der weißen Blutkörperchen im ansehnlichen Maße beschleunigen. So z. B. steigert CHCl_3 in einer Verdünnung von 1:100 000 das phagozytäre Vermögen der Phagozyten von 41,2 Proz. auf 60,1 Proz.

Als man nach der Ursache dieser sowohl für Physiologie, wie auch für Pathologie wichtigen

Erscheinung suchte, lag es nahe, zu denken, daß der physikalische Zustand (die Viskosität und die Oberflächenspannung) der sogenannten Lipoidmembran der Phagozyten durch das Auflösen von sehr kleinen Quantitäten der fettlöslichen Stoffe in dem Sinne verändert wird, daß eine schnellere Bewegung der Phagozyten und so auch ein größeres phagozytäres Vermögen möglich gemacht wird.

Auf die Veranlassung meines hochgeschätzten Lehrers Prof. H. J. Hamburger entschloß ich mich, dieser Frage näher zu treten.

Nachdem ich vergebens aus Rindergehirn eine für das Studium der Veränderungen der Viskosität und der Oberflächenspannung geeignete Lipoidsubstanz zu isolieren versuchte (alle besitzen

¹⁾ H. J. Hamburger, J. de Haan und F. Bubanović, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19, 894—914 (1911). Siehe auch Arch. néerland. scient. exat. et nat. (2. Serie) 1, 1—24 (1911).

einen zu hohen Schmelzpunkt), nahm ich einfach als Versuchsmaterial zu diesem Zwecke das Olivenöl, eine bei vielen analogen Untersuchungen als lipoidähnlich benutzte Substanz.

Ich legte mir dann die Frage vor, ob die genannten physikalischen Konstanten des Olivenöls unter dem Einfluß von sehr kleinen Quantitäten der fettlöslichen Substanzen eine merkliche und bedeutende Veränderung erfahren.

A. Die Veränderung der Viskosität.

Diese wurde auf die folgende Weise studiert.

Es handelt sich darum, ob schon Spuren von einer fettlöslichen Substanz dem Olivenöl beigefügt seine Viskositätskonstante ändern. Deswegen sollte ein Viskosimeter von hoher Empfindlichkeit und Genauigkeit benutzt werden. Ein solcher Apparat wurde mir durch die Güte des Herrn Dozenten A. W. Visser (Groningen) zur Verfügung gestellt. Er hat nämlich vor kurzer Zeit einen neuen Viskosimeter nach dem Prinzip Haro-Deternmann konstruiert, dessen Genauigkeit bis zur dritten Dezimale des Viskositätskoeffizienten geht²⁾.

Fig. 1

Der Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. Er besteht aus einer 70 cm langen Kapillare von $\pm 0,5$ mm Durchmesser. Die beiden Enden sind in Punkte abgeschliffen. Am Kapillarrohr sind fünf Teilstriche angebracht, und zwar so, daß $AB = CD = EF = 20$ cm und $BC = DE = 5$ cm ist.

Um dieses Kapillarrohr befindet sich ein Glasmantel, geschlossen mit Gummikorken K_1 und K_2 , durch welche die Enden der Kapillare hin-

ausragen. Mittels einer kupfernen Montur ist das Rohr drehbar gestellt auf zwei Kolonnen, welche durch Schrauben auf einer eisernen Fußplatte befestigt sind. Auf dieser Platte befinden sich auch die nötigen Einrichtungen, mit welchen

²⁾ M. Sijpkens, Viscositeit en viscosimetrie van het bloed. Diss. (Groningen 1911), 94-123.

Der Apparat ist von Herrn J. J. Boom, Mechaniker des physiologischen Laboratoriums in Groningen verfertigt und kann bei ihm bestellt werden.

man das Rohr genau vertikal aufstellen kann. Der Glasmantel hat in der Mitte eine Seitenöffnung, geschlossen mit einem dreimal durchbohrten Gummikork. Durch die mittelste Öffnung des Korkes geht ein bis auf $\frac{1}{10}^\circ\text{C}$ genaues Thermometer und durch die beiden anderen Öffnungen der Zu- und Abflußgummischlauch, womit aus einem Thermostat mittels einer elektrischen Pumpe das Wasser von bekannter Temperatur um die Kapillare strömt.

Die Messungen sind folgendermaßen ausgeführt.

Nachdem die Temperatur längere Zeit im Glasmantel auf 37°C konstant gehalten — bei dieser Temperatur machte man die Bestimmungen, weil auch die Phagozytose bei 37°C immer untersucht war — wurde die ganz reine und trockene Kapillare mittels eines bei A angesetzten Gummischlauches mit Olivenöl vollgesaugt. Nach Entfernung des Gummischlauches ließ man das Öl langsam bei F ausfließen; man beförderte dies und reinigte zugleich das Kapillarende mit einem Stücke gepreßten Filtrierpapiers. Je mehr sich der obere Meniskus der Ölkolonne dem E näherte, um so mehr wurde das Rohr in eine horizontale Lage gedreht, und als der Meniskus gerade bei E stand, wurde das Rohr um 180° von der ursprünglichen Lage gedreht und wieder genau vertikal gestellt. Jetzt wartete man mit einer Lupe und mit einem auf $\frac{1}{10}$ Sekunde genauen Chronometer in der Hand bis der obere Meniskus der Ölkolonne bei D anlangte und bestimmte so die Durchlaufzeit des oberen Meniskus bis C.

Wenn man das Rohr nachher schnell um 180° umgedreht hat, so kann man die Durchlaufzeit von C bis D wieder bestimmen und so mit derselben Ölkolonne die vorige Bestimmung kontrollieren. Dies kann man weiter 10 bis 20 mal wiederholen und aus den erhaltenen Zahlen den Mittelwert der Durchlaufzeit bestimmen. So wurde auch bei den vorliegenden Untersuchungen verfahren.

Außer für das Olivenöl wurden auf diese Weise auch die Durchlaufzeiten für Lösungen des Chloroforms, Aethylalkohols und Kampfers in Olivenöl erhalten. Dabei ist noch zu bemerken, daß besonders darauf geachtet wurde, daß nach jeder Bestimmung die Kapillare sorgfältig gereinigt und getrocknet wurde. (Mittels Durchsaugens von: Chloroform — Aether — Alkohol — Wasser — Alkohol — Aether — getrockneter und gereinigter Luft.)

Aus den erhaltenen Durchlaufzeiten und aus den bei derselben Temperatur bestimmten spez.

Gewichten des Olivenöls und der einzelnen Lösungen berechnete man den Viskositätskoeffizienten aus der Formel $\eta = Cst$, wo bei dem gebrauchten Apparat: C = eine Konstante, welche aus genau gemessenen und gezeichneten Größen der Kapillare resultiert und $= 0,0035869$ ist³⁾, s = das spez. Gewicht und t = die Durchlaufzeit in Sekunden ist.

Die Resultate der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I $t = 37^{\circ} \text{C}$

Flüssigkeit	Durchlaufzeit in Sek.	Spez. Gewicht	Viskositätskoeffizient $\eta = Cst$
Oleum Olivarum	116,1	0,90056	0,37525
Ol. Oliv. + CHCl_3			
1:10000	115,9	0,90061	0,37436
1:5000	115,9	0,90066	0,37442
1:1000	115,4	0,90106	0,37298
1:500	114,6	0,90157	0,37060
1:100	108,5	0,90561	0,35407
Ol. Oliv. + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			
1:10000	116,5	0,90054	0,37632
1:5000	116,3	0,90052	0,37566
1:1000	115,2	0,90038	0,37205
1:500	114,5	0,90021	0,36972
1:100	104,2	0,89887	0,33596
Ol. Oliv. + Kampfer			
1:10000	114,8	0,90056	0,37083
1:5000	114,6	0,90057	0,37019
1:1000	114,5	0,90059	0,36990
1:500	114,6	0,90063	0,37022
1:100	115,0	0,90090	0,37162

Aus den Daten dieser Tabelle geht hervor, daß kleine Quantitäten der fettlöslichen Stoffe, und zwar Chloroform, Aethylalkohol und Kampfer die Viskosität des Olivenöls nicht bedeutend und merklich beeinflussen.

B. Die Veränderung der Oberflächenspannung.

Um den Einfluß von kleinen Quantitäten der fettlöslichen Substanzen auf diese physikalische Konstante des Olivenöls zu betrachten, wurde die Steighöhemethode gewählt. Die Messungen sind aus oben erwähntem Grunde auch hier bei 37°C ausgeführt.

Zu diesem Zwecke stellte sich die in Fig. 2 schematisch dargestellte Einrichtung als zuverlässig heraus und zur Erhaltung der relativen und für komparative Vergleichen nötigen Daten der Oberflächenspannung ausreichend.

Auf einer unten in einem Punkte abgeschliffenen Kapillare von $+ 0,25 \text{ mm}$ Durch-

schnitt und 20 cm Länge wurde eine genaue Thermometerskala angebracht. Die Kapillare samt Skala wurde in einen Glas-mantel mit zwei Gummikorken gebracht und das Ganze auf einem kupfernen Gestell so aufgestellt, daß die Kapillare fest in der vertikalen Lage hing. Durch die Oeffnungen des Mantels strömte aus einem Thermostat Wasser von 37°C . Auf dem unteren, durch den Gummikork hinausragenden Teil der Kapillare war eine Marke A angebracht.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Fig. 2

Nachdem längere Zeit das Wasser von 37°C um die Kapillare zirkulierte und das Kapillarrohr nach bekannten Vorschriften tüchtig gereinigt und getrocknet war, wurde ein kleines Becherglas unter die untere Oeffnung der Kapillare gesetzt und mit Olivenöl oder einer anderen untersuchten Flüssigkeit so weit aufgefüllt, daß die Oberfläche der Flüssigkeit gerade bis zur Marke A reichte. Um nachher den Meniskus der Flüssigkeit in der Kapillare in Bewegung zu setzen, wurde von Zeit zu Zeit das Becherglas ein wenig auf und nieder geschoben. Als man die konstante Höhe der Flüssigkeit in der Kapillare erreichte, wurde der Stand des Meniskus mittels einer Lupe genau auf der Skala abgelesen.

Die Zahl der abgelesenen Millimeter drückte aber nicht die ganze Länge der Flüssigkeitssäule in der Kapillare aus, sondern nur von 0 der Skala ab. Weil aber der Abstand von A bis 0 bei allen Messungen konstant blieb, so ergaben die abgelesenen Millimeter die relativen Steighöhen, welche für die Untersuchung ausreichend waren.

Die Resultate betreffs der Lösungen des Chloroforms in Olivenöl sind in der untenstehenden Tabelle angeführt. Mit Aethylalkohol

³⁾ M. Sijpkens, l. c.

und Kampfer wurden nur einige blinde Versuche gemacht.

Tabelle II

t = 37° C

Flüssigkeit	Relative Steighöhe in mm
Chloroform	3,5
Oleum Olivarum	19,0
Ol. Oliv. + CHCl_3	
1:10000	18,9
1:5000	18,7
1:1000	18,8
1:500	18,7
1:100	18,6
1:10	17,3
1:5	14,5
1:2	11,8
1:1	10,3

Aus dieser Tabelle sieht man deutlich, daß kleine Quantitäten des Chloroforms keinen

merklichen Einfluß auf die Oberflächenspannung des Olivenöls ausüben. Einige blinde Versuche mit den Lösungen des Aethylalkohols und des Kampfers in Olivenöl lassen dasselbe für diese Substanzen vermuten.

Zusammenfassung.

1. Kleine Quantitäten der untersuchten fettlöslichen Substanzen (Chloroform, Aethylalkohol und Kampfer) üben keinen merklichen Einfluß auf die Viskosität und die Oberflächenspannung des Olivenöls aus.

2. Wenn man aus Versuchen mit Olivenöl schließen darf, beeinflussen diese Substanzen in sehr kleinen Konzentrationen auch nicht die genannten physikalischen Konstanten der sogenannten Lipoidmembran der Phagozyten.

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Reichsuniversität in Groningen.)

Ueber die Bildung der kolloiden Lösungen.

Von N. Pappadà¹⁾ (Cremona)

(Eingegangen am 9. Februar 1912)

(Vorläufige Mitteilung.)

In einigen meiner früheren Arbeiten habe ich behauptet, daß die Substanzen, welche die Suspension der kolloiden Teilchen bestimmen, keine chemisch indifferenten Körper für das Kolloid sind. Ich sagte, daß zwischen der Substanz und dem Kolloid eine chemische Reaktion stattfinden müsse, welche die Bildung leicht zersetzlicher, d. i. labiler Verbindungen zur Folge hat. Solche Verbindungen sind bei Gegenwart eines Ueberschusses des Kristalloides, welches die Lösung begünstigt hat, beständig; sie werden aber unbeständig bei Gegenwart von viel Wasser. Die Eigenschaften jedes Kolloides und die wahrscheinliche chemische Affinität zwischen Kolloid und Kristalloid, durch welche die Suspension bestimmt wird, bewogen mich zur Annahme einer chemischen Beziehung zwischen den beiden Körpern: Lösung und Gelöstes. Aus diesen Gründen habe ich systematische Versuche über die Bildung der Lösung von Kolloiden angestellt.

Der große Umfang dieser Arbeit, die vielfältigen und verschiedenen Untersuchungen erlauben es mir nicht, alle experimentellen Ergebnisse qualitativer und quantitativer Art sofort zu publizieren, weshalb ich zum Zwecke, dieses weite Gebiet meiner Bearbeitung vor-

zubehalten, in dieser vorläufigen Mitteilung einige Resultate von größerem Interesse mitteilen will; und zwar handelt es sich um die Herstellung eines positiven (Eisenhydroxyd) und eines negativen Kolloides (Berlinerblau).

Das Eisenchlorid hat die Eigenschaft nicht nur das Eisenhydroxyd, sondern auch andere Hydrate zu lösen. Ich habe Lösungen von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ in ziemlich konzentriertem Eisenchlorid herstellen können. $\text{Bi}(\text{OH})_3$ löst sich nur in sehr konzentriertem Chlorid; durch Hinzufügung von Wasser wird es als gelbliches Pulver ausgefällt.

In Eisenchlorid von mittleren Konzentrationen lösen sich auch die Hydroxyde von Mg, Zn, Cd, Hg, Mn, Ni, Co, Cu, also die Hydroxyde von der allgemeinen Formel $\text{M}(\text{OH})_2$. Die Lösungen, welche Hydroxyde von der allgemeinen Formel $\text{M}(\text{OH})_3$ und $\text{M}(\text{OH})_2$ enthalten, sind alle rotbraun gefärbt. Um die Lösungen zu erhalten, fügt man dem Chlorid unter stetem Umrühren — um den Prozeß zu begünstigen — langsam nach und nach gelatinöses, frisch hergestelltes Eisenhydroxyd hinzu. Wenn die Lösung eine rotbraune Farbe aufweist, unterläßt man das weitere Hinzufügen von Hydroxyd, da sonst eine Ausfällung der ganzen Lösung stattfinden kann. Es ist mir gelungen, in derselben Eisenchloridlösung alle erwähnten

¹⁾ Uebersetzt von J. Matula, Wien.