mir an.¹²⁾ Ich hatte aus wässriger Lösung ausgefälltes Bromsilber einmal in Gelatine, einmal in Kolloidium suspendiert und erhielt bei chemischer Entwicklung, die unter gewissen Vorsichtsmaßregeln auch bei solchen groben Suspensionen durchführbar ist¹³⁾, auf der

¹²⁾ Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. (1903), S. 714.

¹³⁾ Ueber Peptisation derartiger Gele und Ueberführung in Emulsionen vergl. Lüppo-Cramer,

Kolloidiumschicht, in der doch dasselbe Bromsilber wie in der Gelatine vorhanden ist, ein sehr hell gefärbtes Silber, während das durch Gelatine geschützte Haloid grauschwarzes Silber lieferte. Es ist dieser Einfluß des Schutzkolloides auf den Vorgang der Reduktion des Bromsilbers von der größten Bedeutung.

Kolloidchemie und Photographie*, Dresden (1908), Verl. v. Theodor Steinkopff, S. 62.

Referate.

Arbeiten allgemeinen Inhalts.

Höber, R., **Zur Kenntnis der Neutralsalzwirkung.** (Hofmeister's Beiträge zur chem. Phys. u. Path. 11, 35, 1908.)

Wenn stark dissoziierende Salze mit anderen Stoffen zusammen gelöst werden, vermögen beide einander in bezug auf die ihnen eigentümlichen Eigenschaften (Löslichkeit, innere Reibung, Oberflächenspannung) zu beeinflussen. Die Ionen wirken hierbei, einige unten erörterte Bedingungen vorausgesetzt, in konstanten Reihen, und zwar sowohl bei physiologischen (Nerv- und Muskeleerregbarkeit) als auch bei physikalisch-chemischen Phänomenen. An einer großen Zahl von Versuchen mit Hühnereiweiß und Serumalbumin ließ sich die Wirkung der einzelnen Ionen (es wurden Alkalisalze verwendet) feststellen und es ergab sich vor allem eine große Abhängigkeit der Reihenfolge der nach ihrer Wirkung geordneten Ionen von der Reaktion der Lösung und der Salzkonzentration (wobei niedrige Konzentrationen wie Säurezusatz, höhere wie Laugen wirken). Kationen und Anionen ordnen sich bei annähernd neutraler Reaktion des Systems in irregulären, von dem zugehörigen entgegengesetzten Ion wesentlich abhängigen „Uebergangsreihen“, die weder nach chemischen noch nach elektrisch-chemischen Gesichtspunkten geordnet erscheinen; durch Herstellung von ausgesprochen saurer oder alkalischer Lösung erhält man jedoch feststehende Grenzreihen, die entsprechend der Reaktion entgegengesetzt gerichtet sind; die Kationen ordnen sich dabei in der Reihenfolge der Atomgewichte. (Saure Reaktion: Cs < Rb < K < Na < Li; SO₄ < Cl < Br < J, alkalische Reaktion: umgekehrte Reihe.) Dieselbe Aneinanderfolge der Ionen ließ sich bei der Einwirkung von Alkalisalzen auf die Zersetzung von Methyl- und Äthylazetat nachweisen, ebenso die Umkehr der Reihenfolge bei Aenderung der

Reaktion. Dadurch wurde festgestellt, daß die Neutralsalzwirkung in homogenen und heterogenen Systemen analog ist. (Manche Erscheinungen, z. B. die Löslichkeitsbeeinflussung durch Neutralsalze, wo die Kationen sich in ihrer Wirkung nicht nach dem Atomgewicht anordneten, konnten als „Uebergangsreihen im homogenen System“ gedeutet werden.) Dieser Parallelismus legt den Schluß nahe, daß für die Neutralsalzwirkung eine einheitliche Erklärung notwendig ist. Es bestehen hauptsächlich zwei Theorien zur Erläuterung des Phänomens: die Binnendrucktheorie (Geffken), wonach die Auflösung von Salzen den Binnendruck einer Lösung erhöht und somit die Löslichkeit vermindert, und die Hydrattheorie, die besagt, daß der gelösten Substanz zum Zweck einer komplexen Bildung Wasser entzogen wird. Mit Rücksicht darauf, daß die oben gefundenen Ionenreihen mit den bei Gefrierpunktniedrigung (Biltz) und bei der Siedepunkterhöhung durch Salze (Tammann) (woraus die jeweilige Hydratationsstufe erschlossen wird) konstatierten Reihen übereinstimmt, nimmt Höber die Bildung komplexer Hydrate bei der Neutralsalzwirkung an. Die Umkehr der Ionenreihen dürfte mit elektrischen Erscheinungen zusammenhängen: den Ansichten Freundlich's entsprechend (die Ionen werden an das Kolloid adsorbiert und haben danach ein verschiedenes Fällungsvermögen) ist eine festere Bindung der H- und OH-Ionen an dem mit den Salzen zusammen gelösten Körper sehr wahrscheinlich.

Hans Handovsky (Wien).

Robertson, T. Brailsford, **Ueber die Dissoziation der neutralen Kaseinate des Natriums und Ammoniums.** (Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine 4, 134—135, 1907.)

Mit Hilfe des Verdünnungsgesetzes oder der Gleichungen für das Gleichgewicht eines amphoteren Elektrolyten in Gegenwart nicht amphoterer Elektrolyte kann gezeigt werden, daß sich im Falle eines Proteins, dessen Säurefunktion seine Basenfunktion erheblich übertrifft (wie z. B. beim Kasein), eine Gleichung erhalten läßt, die die beobachtete Leitfähigkeit einer neutralen Lösung der Proteinverbindung einer Base mit der Verdünnung der Lösung in Beziehung setzt. Diese Gleichung enthält zwei Konstanten, nämlich die Dissoziationskonstante des Proteinsalzes der Base und dann die Summe der absoluten Beweglichkeiten der vorhandenen Anionen und Kationen. In Lösungen der neutralen Kaseinate wird die Leitfähigkeit, wenn keine komplexen Ionen gebildet werden, ausschließlich auf die Kationen der verwendeten Base und die Kaseinanionen zurückzuführen sein. Die Summe der Ionenbeweglichkeiten, die man aus der oben erwähnten Gleichung erhält, wird demnach größer sein, als die Beweglichkeit des Kaseinanions. Im Falle des neutralen Natriumkaseinats wurde die Summe der Ionengeschwindigkeiten etwas größer als die Geschwindigkeit des Na-Ions gefunden und zwar ergab sich für daß Kaseinanion bei 25° eine absolute Beweglichkeit von $2,6 \times 10^{-5}$ cm pro sec. Für das Ammoniumkaseinat fand sich indessen, daß die Summe der Ionengeschwindigkeiten erheblich niedriger war als die absolute Beweglichkeit des Ammoniumions. Dies kann nach Ansicht des Verfassers nur als Anzeichen für die Gegenwart komplexer ammoniumhaltiger Ionen in der Lösung aufgefaßt werden. Andere Erwägungen zeigen, daß die Wirkung nicht auf der Viskosität beruht. Wenn Kasein als „Ampholyt“ von dem Typus HXOH betrachtet wird, würde das Natriumsalz die Form $\text{Na}^+ + \text{XOH}^-$ haben. Es ist möglich, daß das Ammoniumsalz in der Lösung Ionen vom Typus $\text{NH}_4^+ + \text{XOH}^-$ oder $\text{NH}_4^+ + \text{XOH}$ bildet.

Nach Ansicht des Verfassers sind dies die ersten experimentellen Andeutungen für die tatsächliche Existenz in vitro der Verbindungen von Protein mit Alkalien und alkalischen Erden, in denen das Nicht-Proteinion nicht als solches dissoziiierbar ist; Verbindungen, auf deren Bestehen in lebenden Geweben Pauli und Loeb hingewiesen haben.

Robertson.

Robertson, T. Brailsford (Physiol. Lab. Univ. of California), Ueber die Dissoziation von Serumglobulin bei verschiedenen Wasser-

stoffionkonzentrationen. (Journ. Physic. Chem. 2, 437—460, 1907.)

1. Serumglobulin zeigt das charakteristische Verhalten einer amphoteren Säure mit Bezug auf die Leitfähigkeit seiner Lösungen in Säure oder Alkali und die Menge von Wasserstoff- oder Hydroxylion, das es neutralisiert.

2. Der Wert von $\frac{K k_a}{k_b}$, wo K das Ionenprodukt des Wassers, k_a die Dissoziationskonstante des Serumglobulins, wenn es sich als Säure verhält, und k_b die Dissoziationskonstante, wenn es als Base wirkt, bedeutet, ist nach zwei verschiedenen Methoden in zwei Versuchsreihen bestimmt worden. Die erhaltenen Werte waren $68,3 \times 10^{-8}$ und 265×10^{-8} . Hiervon ist wahrscheinlich der erste der richtige.

3. Die Geschwindigkeit v des Serumglobulions wurde nach in der Abhandlung beschriebenen Methoden bestimmt und ergab sich zu 7×10^{-5} cm pro Sekunde unter einem Potentialabfall von einem Volt pro cm.

4. In einer Lösung in Alkali (KOH) verhält sich Serumglobulin wie eine nicht-amphotere Säure, d. h. die Konzentration des Globulinkations ist so klein, daß sie vernachlässigt werden kann.

5. Es wurden Gründe zugunsten der Ansicht angeführt, daß eine Proteinlösung als ein aus polymeren Modifikationen der Form HXOH bestehendes System betrachtet werden kann, dessen Gleichgewichtspunkt durch jede Aenderung der Bedingungen, wie Zusatz von Säure, Alkali, Salzen oder die Zufuhr von Wärme, verschoben wird.

6. Da in alkalischer Lösung die Konzentration des Globulinkations zu vernachlässigen ist, so ist der Polymerisationsgrad und daher auch die Molekularkonzentration konstant. Demnach kann das Molekulargewicht aus der prozentuellen Konzentration berechnet werden, vorausgesetzt, daß die Molekularkonzentration bekannt ist. Diese wurde nach Methoden bestimmt, die in der Abhandlung beschrieben sind und das Molekulargewicht ergab sich zu 1967. In saurer Lösung wurde das mittlere Molekulargewicht nach ähnlichen Methoden bestimmt und zu 1684 gefunden. Dieser Wert ist aber wahrscheinlich weit vom richtigen entfernt, da in saurer Lösung der Grad der Polymerisation mit der vorhandenen Säuremenge variiert.

7. Das allgemeine Verhalten und der amphotere Charakter des Serumglobulins werden durch die folgende Tabelle gut dargestellt. Sie