Rhythmische Diffusions-Strukturen in Gelatine-Salz-Gallerten.

II Mitteilung.

Von W. Moeller (Hamburg).

(Eingegangen am 11. Januar 1918.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ über den vorliegenden Gegenstand hatte ich bereits angedeutet, daß es unter gewissen Bedingungen möglich ist, in der Gelatine-Salz-Gallerte Diffusions-Strukturen zu erzeugen, welche große Ähnlichkeit mit den Sphärokristallen zeigen.

Da nun auch bei den Sphärokristallen Schichtungen und Ringbildungen aufzutreten pflegen, deren Ursache bis heute noch nicht ausreichend bewiesen ist, erschien es mir notwendig, den Zusammenhang der von mir gefundenen Schichtungen in der Salzgallerte mit dem Kristallisationsprozeß im allgemeinen zu untersuchen.

Nägeli²⁾, der Schöpfer der Mizellar-Hypothese, hat sich zuerst eingehend mit der Untersuchung der Sphärokristalle beschäftigt, und von ihm stammt die Bezeichnung, deren Anwendung später verallgemeinert wurde und zwar auch auf solche sphäroidale Körper, deren optisches Verhalten nicht auf das Vorhandensein einer kristallinen Substanz deutete.

Um diesen Widerspruch auszuschalten, führte Leitgeb³⁾, der die in den Pflanzenteilen vorkommenden Sphärokristalle näher untersuchte, den Begriff „Sphärite“ ein. Ich neige aber der Ansicht zu, daß bei Beurteilung der Frage, ob das vorliegende sphäroidale Gebilde als Sphärokristall oder Sphärit anzusprechen ist, der Punkt nicht berücksichtigt zu sein scheint, in welchem Maße das kolloide Medium, in welchem der Körper entsteht, sich selbst an dem Aufbau beteiligt hat.

Bei Nachprüfung dieser Verhältnisse wird man möglicherweise feststellen können, daß ein allmählicher Uebergang von den ausgesprochenen Sphärokristallen der Stärkekörner, der Sphärite des Inulins bis zu den Diffusions-Kristallen in Gelatinegallerten durch Silbernitrat nach Leduc⁴⁾ existiert.

Es ist festgestellt, daß bei der Bildung selbst der reinsten Sphärokristalle stets eine geringe Menge organischer Substanz von kolloider Be-

schaffenheit am Aufbau beteiligt ist und die in ihr in Form von Spannungs-Doppelbrechung auch bei der Sphäriten-Bildung auftretende Anisotropie kann zu schweren Täuschungen bei der Feststellung des optischen Verhaltens führen.

Dieses scheint besonders aus den eingehenden Untersuchungen von Harting⁵⁾ hervorzugehen, welcher sich zuerst mit der Erzeugung von künstlichen Sphäriten beschäftigte und sowohl geschichtete, als auch radialfaserige Sphärite und gemischte Sphärite in Eiweiß, eiweißhaltigen Flüssigkeiten, Gelatine usw. als Medium erzeugte.

Die Ursache der Schichtungen und Zonenbildungen in den Sphärokristallen ist heute noch eine ungelöste Frage⁶⁾. Meyer⁷⁾ nimmt auf Grund seiner umfangreichen Untersuchungen über die Sphärokristalle der Stärkekörner an, daß stets ein äußerer Rhythmus, wie periodischer Wechsel des Sättigungsprozesses der Mutterlauge, Temperatur-Veränderungen, Erschütterungen, Verdunstungen usw., zur Hervorbringung der Schichtenbildungen nötig ist.

Demgegenüber hält Leitgeb⁸⁾ den periodischen Wechsel des Zustandes der Mutterlauge, der durch das Wachstum selbst bedingt ist, für ausreichend, um die Schichtenbildungen zur Entstehung zu bringen und spricht sogar die bemerkenswerte Vermutung aus: „die Schichtungen könnten vielleicht sogar mit den Kristallisationsvorgängen selbst zusammenhängen, da es trotz der Unwahrscheinlichkeit des Vorganges (vgl. S. 287) noch immer zu erwägen bliebe, ob die molekulare Anordnung nicht auch nach erfolgter Auflagerung der Schichten eine Veränderung erfahren könnte“.

Ich werde nun bei den von mir beobachteten Schichtungen von Sphäriten den Nachweis zu erbringen versuchen, daß gerade die von Leitgeb berührte Möglichkeit der Veränderungen der molekularen Anordnung nach geschehener Bildung die primäre Ursache der Schichten ist,

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 20, 247 (1917).

²⁾ Nægeli, Bot. Mitt. 1863, 387; SB. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München 13, 6 (1863).

³⁾ Leitgeb, Ueber Sphärite, Mitt. d. bot. Inst. zu Graz 1888, 257.

⁴⁾ Leduc, Theorie Physico-chemie de la vie et Generations spontanée (Paris 1910), 77–80.

⁵⁾ Harting, Recherches de Morphologie synthétique sur la production artificielle des formes calcaires (Amsterdam 1872).

⁶⁾ Siehe Küster, Ueber Zonenbildungen in kolloiden Medien (Jena 1913), 78–79.

⁷⁾ Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner (Jena 1895), 114–115.

⁸⁾ Leitgeb, loc. cit. 287–296.

während alle äußeren Momente und Rhythmen lediglich sekundäre Erscheinungen hervorbringen, wie Verstärkung der Schichten, Beeinflussung der Größe und Anzahl der Schichtenbildung usw.

Ich glaube bei meinen Untersuchungen auch auf diese Frage noch deswegen näher eingehen zu müssen, weil bei den von mir gefundenen Diffusionsstrukturen ähnliche Schwierigkeiten bei der Erklärung über die Entstehung der Ringsysteme vorzuliegen scheinen.

Bei dem von mir verwendeten System ist auch noch insofern ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber den früher zur Betrachtung der Sphärokristalle herangezogenen Körpern vorhanden, als das zur Herstellung verwendete Medium, das gelöste kristallinische Kochsalz, zu der α - und β -Gelatine in gar keinem näheren chemischen verwandtschaftlichen Verhältnis zu stehen scheint. Bei den Kalzium-Phosphat- und Oxalat-Sphäriten, wie sie ebenfalls von Leitgeb beobachtet worden sind, ist insofern eine genetische Beziehung zur organischen Grundsubstanz möglich, als Kalksalze häufig mit organischen Substanzen, besonders Eiweiß, unter Salzbildung zu reagieren vermögen.

Von wesentlicher Bedeutung für die Aufklärung der Natur der Sphärite ist nun die Tatsache, daß keine der zur Sphäritenbildung befähigten Körper als aus einer einheitlichen Substanz bestehend gefunden wurden. Stets ist bei den anorganischen, als auch organischen Sphäriten eine organische Grundsubstanz, wenn auch in noch so geringer Menge, festgestellt worden, und die strukturbildende Substanz selbst bestand abwechselnd aus amorphen und kristallinen Bestandteilen.

Meyer⁹⁾ faßt die Stärkekörner als Sphärokristalle der α - und β -Amylose und Amylodextrin auf und läßt die Frage offen, wie das Amylodextrin mit der Amylose in Mischkristallen kristallisiert, weist aber an anderer Stelle (S. 126) nochmals auf die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen aus den drei genannten Körpern hin.

Ich betone diese Vermutung besonders deswegen, weil ich später auf die Frage der Mischkristallbildung bei den vorliegenden Diffusionsstrukturen näher eingehen muß. Im übrigen kann ich mich der vernichtenden Kritik, die Meyer insbesondere an der Nägeli'schen Mizellar-Hypothese übt, nicht anschließen. Meines Erachtens ist den Arbeiten Nägeli's ein höherer Wert beizumessen, als einem

„molekular-physikalischen Fantasie-Gemälde“. Die Nägeli'sche Mizellar-Hypothese ist nicht so ganz unvereinbar mit der Auffassung der Stärkekörner als Sphärokristalle von faserigen Kristalliten.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Beurteilung und Aufklärung der Sphäriten bilden nun die Untersuchungen von O. Lehmann¹⁰⁾. Lehmann beobachtete schon früher¹¹⁾, daß Kristalle sich durch Aufnahme fremder Substanzen in ihrem Habitus erheblich verändern.

Bei fortgesetzter Aufnahme von beispielsweise Farbstoffen kann eine völlige Aufbläuterung und Zerkleinerung in Trichiten stattfinden¹²⁾. Bei einer weiter fortgesetzten trichitischen Zerkleinerung entstehen schließlich Sphärokristalle¹³⁾. Im Zusammenhang hiermit sind die gekrümmten und wellen- oder schraubenförmigen Kristalle zu betrachten, die Lehmann¹⁴⁾ schon früher beobachtet hatte.

Bei den Sphäriten des Chazeton ist der ständige Wechsel in der optischen Orientierung in der Faserrichtung durch die schraubenförmige Einwicklung um die Faserachse von Michel Levy erkannt worden, und hiernach hat Wallerant¹⁵⁾ derartige schraubenförmige Einwickelungen bei vielen Körpern erzeugen können. So z. B. durch Zusammenschmelzen von Malonamid mit Santonsäure entstand eine linksseitige schraubenförmige Einwicklung.

Bei einem stärkeren Säurezusatz von mehr als 50 Proz. wurde die Schraube enger; Wallerant vermutet, daß die Santonsäure nicht in das Kristallgebäude eintritt, sondern nur den Elementen des kristallinen Körpers zwischengelagert ist.

Diese Einwickelungen finden im bestimmten Sinne entweder rechts oder links bei jedem Körper statt. Wenn sich zwei Körper im entgegengesetzten Sinne einwickeln, so müssen die Fasern des Sphärokristalls symmetrisch in einer Ebene in gerader Richtung ausstrahlen.

Wichtig für die vorliegenden Untersuchungen sind nun die weiteren Beobachtungen und Schlüsse von Wallerant über die Ursache und Wirkung der schraubenförmigen Einwicklung bei Sphäriten resp. deren Fasern; darnach erklärt sich das Drehungsvermögen von Körpern, deren Lösung mit optisch inaktiven

¹⁰⁾ O. Lehmann, Flüssige Kristalle (1904).

¹¹⁾ Molekular-Physik 1, 305, 383 (1888).

¹²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 553 (1891).

¹³⁾ Zeitschr. f. Kristallographie 18, 459 (1890).

¹⁴⁾ Lehmann, Molekular-Physik 1, 375 (1888).

¹⁵⁾ Wallerant, Compt. rend. 143, 555—557 (1906).

⁹⁾ Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner (Jena 1895), 116; siehe auch 125.

Substanzen gemischt ist. Wallerant¹⁶⁾ denkt sich dabei die Faser, in der sich die optische Orientierung fortwährend ändert, aus winzigen Partikelchen zusammengesetzt, deren Anordnung nicht der eines Raumgitters parallel, sondern schraubenförmig ist, indem sich ein Teilchen in einer bestimmten Richtung zu dem andern um einen sehr kleinen Winkel dreht, so daß also letzten Endes die schraubenförmige Anordnung der netzförmigen gleichwertig ist.

Diese schraubenförmigen Einwickelungen und deren Ursachen entsprechen nun meines Erachtens vollkommen denjenigen, die ich¹⁷⁾ bei der Einwirkung gerbender Substanzen auf Hautfaser und Gelatinesalzgallerte resp. deren Fibrillen beobachten konnte, wobei die gerbenden Verbindungen die Rolle der ein- oder zwischen- gelagerten Substanzen spielen.

Neuerdings hat Lehmann¹⁸⁾ bei seinen Untersuchungen über Störung der Struktur tropfbarflüssiger Kristalle durch Beimischung ähnliche Feststellungen gemacht und spricht die Vermutung aus, daß nach seiner Theorie der Molekular-Isomerie die eingelagerten fremden Moleküle, welche die Strukturstörung veranlassen, auch solche einer andern polymorphen oder auch flüssigen Modifikation derselben Substanz seien, während sich ja die Beobachtungen von Wallerant auf die Beimischung optisch aktiver Substanzen bezogen haben.

Ich neige nun der Vermutung zu, daß zwischen diesen Vorgängen der flüssigen Kristalle und den von mir beobachteten Erscheinungen in Gelatinesalzgallerte ein gewisser Zusammenhang besteht. Die in den Fasern resp. Fibrillen der Gelatinesalzgallerte entstehenden schraubenförmigen Verdrillungsstrukturen haben letzten Endes ihre Ursache ebenfalls in der Einlagerung in den linienförmigen Micellarverband der Fibrillen, den ich nach den Anschauungen von Nägeli selbst als Kristall von fadenförmiger Beschaffenheit betrachte.

Die Gelatine-Substanz selbst besteht aus zwei Modifikationen, der α - und β -Gelatine, wovon die α -Gelatine die strukturbildende Form darstellt, während die β -Gelatine als zweite Modifikation unter gewissen Bedingungen die eingelagerte Substanz bildet. So z. B. wird durch Einwirkung von Alkohol auf Gelatine- lösung ebenfalls eine fibrilläre Struktur der Gelatine hervorgerufen, die im ungespannten

Zustande stets eine Verdrillung und Schrauben- struktur zeigt¹⁹⁾.

Ich werde nun im Folgenden zunächst auf die Erscheinung der Verdrillung und Einwickelung der Fibrillen der Gelatinesalzgallerte unter der Einwirkung von verdünnten Salzsäuretröpfchen experimentell näher eingehen und den Zusammenhang mit den bei den Sphäriten auftretenden Strukturen zu erklären suchen.

Die Erzeugung von Sphäriten in Gelatinesalzgallerte.

So einfach wie die Mittel zur Erzeugung der Sphärite in der Salzgallerte sind, so schwierig ist es, stets zu denselben Resultaten zu gelangen. Der Grund hierfür liegt in der Unmöglichkeit, stets das gleiche Mischungsverhältnis im System zu erzeugen, selbst bei gleicher Auswahl des Materials.

Die Gelatine, welche sich aus α - und β -Gelatine zusammensetzt, verändert sich nicht nur schon beim Auflösen in ganz unregelmäßiger und unkontrollierbarer Weise, sondern auch beim Zusammentritt mit der Kochsalzlösung treten fortwährend hydrolytische Spaltungen ein, so daß das Verhältnis von α - und β -Gelatine und der Menge des Kochsalzes schon beim Ausgangsmaterial einer fortgesetzten Schwankung unterliegt. Von diesem Mischungsverhältnis hängt wiederum der Erstarrungsgrad bei den jeweiligen Temperaturen ab, und man kann daher sagen, daß der Zustand, in dem sich die Gelatinesalzgallerte beim Zusammenbringen mit dem Salzsäuretröpfchen befindet, in jedem einzelnen Falle verschiedenen ist.

Die Herstellung und Behandlung der Gelatinesalzgallerte für die Beobachtung der Strukturen unter dem Mikroskop geschah im allgemeinen in genau derselben Weise, wie ich dies in der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand ausgeführt habe, nur mit dem Unterschiede, daß die konzentrierte 10—15prozentige Gelatine- lösung mehr oder weniger lange Zeit vor dem Zusammenbringen mit der Kochsalzmischung erwärmt wurde. Dieses Erwärmen hat den Zweck, den Gehalt an β -Gelatine entsprechend zu erhöhen und das strukturbildende Element, die α -Gelatine, darin zu vermindern; dadurch werden die ausgeschiedenen Fibrillensysteme spärlicher und die Abstände zwischen ihnen weiter, so daß die sphäroidale Form der Sphärite besser zum Ausdruck kommt. Letzten

¹⁶⁾ Wallerant, Bull. Soc. franc. Mineral. 30. 43 bis 60.

¹⁷⁾ Koll.-Zeitschr. 20, 261 (1917).

¹⁸⁾ Lehmann, Ann. d. Phys. 52, 527 (1917).

¹⁹⁾ Collegium 1916, Nr. 549—557 (Sonderabdr.), 15.

Endes besteht aber absolut kein Unterschied zwischen den in der ersten Mitteilung gegebenen Strukturen und diesen sphäroidalen Gebilden.

Von wesentlicher Bedeutung für die Erscheinung der Strukturen ist der Erstarrungsgrad dieser auf den Objektträger gestrichenen Gelatinesalzlösung.

Die bequemste Regelung der erforderlichen Temperatur erzielt man dadurch, daß man die Gallerte in einem Kühlschrank vollständig zur Erstarrung bringt und hierauf die Gallerte bei Zimmertemperatur allmählich wieder erweichen läßt. Es gibt dabei für jedes Salzgallertgemisch eine ganz bestimmte Temperatur, bei der ein Uebergang von dem erstarrten zu dem flüssigen Zustand eintritt, und diese Temperatur, die den günstigsten Moment des Aufbringens der Säuretröpfchen darstellt, ist empirisch zu bestimmen. Bringt man die Säuretröpfchen durch Anspritzen zu früh auf das Objekt, so entstehen meistens, da die Gallerte noch vollständig erstarrt ist, scheinbar homogene kreisförmige Bilder (Fig. 1) und der Säuretröpfchen diffundiert zunächst scheinbar ohne irgend welche Veränderung der scheinbar homogenen Struktur nur unter Ausscheidung kolloider Bestandteile in die Gallerte. Bei allmählicher Erwärmung dieser abgekühlten Gallerte bei Zimmer-Temperatur treten aber schwache ringförmige helle und dunkle Linien darin auf, ohne daß aber die geringste faserige Strukturbildung dabei zu beachten wäre. Erst, nachdem das Stadium des Beginnes der halbflüssigen oder flüssigen Phase der Gallerte eingetreten ist, schreitet am Rande der Diffusionsstrom in faseriger Form weiter fort.

Die nur sehr schwierig zu beobachtenden hellen und dunklen Ringe in diesem scheinbar homogenen inneren Teil der Diffusionszone des Säuretröpfchens sind aber für die später noch näher zu betrachtenden Ring-Systeme in den faserigen Diffusionszonen von großer Bedeutung.

Diese Ring-Systeme widersprechen meines Erachtens nicht der scheinbaren Homogenität des Systems und sind nur deswegen schwierig sichtbar, weil eine zu dichte Ueber- und Untereinanderlagerung verschiedener Diffusionschichten und Ebenen in dem bereits erstarrten Zustande der Gallerte stattgefunden hat.

Ein wesentlich verändertes Bild erhält man aber, wenn man Säuretröpfchen auf die halbflüssige Gelatinesalzgallerte spritzt. Die Säuretröpfchen diffundieren dabei in die Gelatinesalzgallerte unter Bildung ganz regelmäßiger Sphäriten, die in ihrer äußeren Beschaffenheit

kaum von den bekannten Sphäriten zu unterscheiden sind. (Fig. 2.)

Von dem inneren kreisförmigen Hof des Gebildes strahlen mit großer Regelmäßigkeit die faserigen radial gerichteten Fibrillenkomplexe der α -Gelatine aus unter abwechselnder Zerteilung und Zusammenschluß zu mehreren Fibrillensträngen.

Man bemerkt in diesen Sphäriten zunächst keine Schichten- oder Ring-Bildungen, jedoch kann man an den in regelmäßigen Abständen erfolgenden Zerteilungen der Fibrillen und Fibrillenkomplexe erkennen, daß bei einem Zusammenwirken gewisser Umstände ringförmige Zonenbildungen, ähnlich wie in echten Sphärokristallen, sehr leicht gegeben sind. Fig. 3 stellt ein sphäroidales Gebilde dar, welches noch deutlicher die durch die Verzweigung und das Zusammenschließen der verschiedenen Fibrillen-Systeme entstehenden regelmäßigen Strukturen erkennen läßt. In allen Fällen kann man aber beobachten, daß die einzelnen strahlenförmig gerichteten Fasern schraubenförmig um die Längsachse gedreht sind. Die Erscheinung tritt um so deutlicher zutage, je kleiner die Salzsäuretröpfchen sind und je schneller dadurch der Diffusionsvorgang zum Stillstand kommt. (Fig. 4.)

Bei näherer Betrachtung und Feststellung der Windungsrichtung der Schraube bei den einzelnen Fasern dieser Sphärite kann man die merkwürdige Erscheinung beobachten, daß nicht alle Fasern gleichsinnig eingewickelt sind, sondern die Fasern der oberen Kugelhälfte sind linksseitig und die der unteren Hälfte rechtsseitig gewunden. Ob es sich dabei um eine zufällige Erscheinung dieses Zustandes handelt oder ob solche unterschiedlichen Einwickelungen regelmäßig eintreten, konnte ich bisher noch nicht mit aller Sicherheit feststellen.

In den so hergestellten Sphäriten sind Ringbildungen nicht zu bemerken, doch liegt der Mangel, wie schon eingangs bemerkt, daran, daß die Zusammenlagerung der Fibrillen-Systeme mangels genügender strukturbildender α -Gelatine nicht genügend dicht ist, um ein Zusammenwirken der Fibrillen bei der schraubenförmigen Einwickelung hervorzurufen.

Die Ringbildungen treten demnach erst dann auf, wenn eine solche Gelatinesalzgallerte gewählt wird, die möglichst unverändert ist, wie in der ersten Mitteilung angegeben, wo die Fig. 13 einen halbflüssigen Sphäriten darstellt, in dem sich infolge Bewegung am Rande die Fasern verschoben haben. Man kann dort

die Ringbildungen und deren Ursache infolge der Zusammenwirkung der schraubenförmig gedrehten Fibrillenstränge sehr deutlich wahrnehmen. Infolge Auseinanderlaufens der faserförmigen Fibrillen nach dem Rande zu verlieren sich schließlich auch die Ring-Systeme, und man kann nur noch die durch die schraubenförmige Drehung der Fibrillenstränge entstehenden Wellenbiegungen in den einzelnen Fasern wahrnehmen.

Die Ursache der Sphäritenbildung in der Gelatinesalzgallerte ist nun auf die Einwirkung zweier Kräftepaare zurückzuführen, die sich beim Zusammenbringen der Gallerte mit dem Säuretropfen gegenseitig kompensieren.

In dem kreisförmigen Hof, welcher die erste Berührungsstelle mit dem Säuretropfen und der Gelatinesalzgallerte bildet, findet größtenteils eine vollständige Auflösung und Zerstörung der Fibrillenkomplexe der Gallerte statt, bis auf eine feine netzförmige Haut von regelmäßiger Struktur, wie Fig. 12 erste Mitteilung bei stärkerer Vergrößerung es zeigt. Dieser kreisförmige Hof wirkt gewissermaßen infolge der bei der Einwirkung des Säuretröpfchens entstehenden Konstruktion als ein Kraftzentrum und bewirkt eine zentrale Spannung, die bei fortschreitender Diffusion der Säure ganz unabhängig von der Torsionserscheinung in den Fibrillen eine radiale Stellung derselben nach diesem Kraftzentrum zu verursacht.

Die zweite Kraft, welche dieser zentralen Spannung entgegengesetzt gerichtet ist, ist die Kristallisationskraft der Gelatine-Fibrillen, die sich in dem von dem Diffusionsstrom nicht berührten Teil der Gallerte in der Gleichgewichtslage erhalten, während die unter der Einwirkung des Diffusionsstromes stehenden Teile das Bestreben haben, sich gleichzurichten.

In der äußersten Zone des Diffusionsstromes kommt die Wirkung dieser molekularen Richtkraft oder Kristallisationskraft besonders dann deutlich zum Ausdruck, wenn durch plötzliche Abkühlung eine vollständige Erstarrung erfolgt oder wenn zwei Diffusionsströme aufeinander treffen. Dadurch bilden sich vollkommen regelmäßige Kristallflächen, die sich, genau wie bei den Kristallen, lückenlos aneinander legen. (Fig. 5.)

In der ersten Mitteilung hatte ich bereits angedeutet, daß die in der Gallerte vorhandenen Fibrillen in allen möglichen Richtungen durcheinander laufen und somit eine Art Netzstruktur bilden, deren Päden gegeneinander verschiebbar sind.

Nimmt man nun an, daß die Lage dieser Fibrillen unter gewissen Bedingungen den regelmäßigen Anordnungen des Raumgitters eines Kristalls folgt, so wird auch die Fortpflanzung des Diffusionsstromes der Säure den Gesetzen der Wellenbewegung in kristallinen Medien folgen. —

Die Entstehung der Diffusionswelle in der Gelatinesalzgallerte.

Die rhythmischen Diffusions-Erscheinungen in kolloiden Medien in Form von periodischen Ausfällungen sind von Leduc²⁰⁾ mit den Wellenbewegungen verglichen worden.

Genau wie die Licht- und Schallwellen zeigen die rhythmischen Diffusionswellen Brechungs-, Dispersions-, Beugungs- und Interferenz-Erscheinungen. Die Diffusionswelle erfährt ebenfalls Veränderungen ihrer Wellenlänge durch die verschiedenen umgebenden Medien. Die Wellenlänge wird um so kürzer, je geringer die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist und je größeres Brechungsvermögen die umgebenden Substanzen besitzen.

Auch ich habe ja bereits in meiner ersten Mitteilung und bei früheren Versuchen²¹⁾ auf die Ähnlichkeit der Diffusionsvorgänge bei der Einwirkung von gerbenden Verbindungen und auch der Säure auf die Gallerte hingewiesen. Ich konnte gleichfalls Brechungs-, Beugungs- und Interferenz-Erscheinungen beobachten.

Meine Anschauungen über die Natur dieser Welle sind insofern aber von derjenigen Leduc's abweichend, als diese Wellenbewegung nicht in einem homogenen Medium stattfindet, sondern sich innerhalb des strukturierten Kolloides der Gelatinesalzgallerte durch Vermittlung der Fibrillen derselben fortpflanzt, indem diese eine ganz regelmäßige schraubenförmige Drehung um ihre Längsachse ausführen.

Diese schraubenförmige Drehung ist natürlich bei der einzelnen Fibrille selbst von unendlicher Kleinheit der Windung und entzieht sich zunächst völlig der mikroskopischen Beobachtung. Der Vorgang entspricht hier vollkommen der von Wallerant²²⁾ gegebenen Darstellung bei der schraubenförmigen Einwicklung gewisser Kristalle unter der Einwirkung von Säuren, indem sich ein Teilchen,

²⁰⁾ Leduc, Das Leben in seinem physikalischen Zusammenhang (Halle 1912), 86—98.

²¹⁾ Koll.-Zeitschr. 20, 269 (1917).

²²⁾ Wallerant, loc. cit. 557.

in diesem Falle ein Micell, um einen äußerst kleinen Winkel zu einem anderen Teilchen dreht. Dieser Drehungswinkel wird aber dadurch vergrößert, daß in diesen Einwicklungsprozeß mehrere, ebenfalls in der Drehung befindliche Fibrillen hineingezogen werden und dadurch sich gegenseitig in ihrer Wirkung beeinflussen können, je nachdem ob die Richtung der Windung gleichsinnig oder entgegengesetzt ist, genau so wie die Diffusionswellen bei den rhythmischen Ausfällungen sich gegenseitig verstärken, abschwächen, beugen, interferieren oder spiralförmig vereinigen können²³⁾. Auch die allerfeinsten Diffusionswellen sind bei der stärksten mikroskopischen Vergrößerung zunächst nicht sichtbar, sondern erst bei eintretender Vergrößerung der Wellenlänge durch gegenseitige Verstärkung werden sie sichtbar.

Es erscheint demnach einleuchtend, daß irgendwelche äußeren Momente, wie sie bei den Schichtungen der Sphärökristalle als direkte Ursache der Schichtungen angesehen wurden, eine Verstärkung oder Abschwächung dieser rhythmischen Erscheinungen hervorrufen können.

Auch bei den hier in Frage stehenden Wellen-Erscheinungen in den Fibrillen der Gelatinesalzgallerte kann man eine derartige Beeinflussung der Wellenlänge und Anzahl dieser verstärkten Wellen durch äußere Momente wahrnehmen.

Setzt man die Gelatinesalzgallerte während der Einwirkung des Säuretropfens einer mehr oder weniger starken und längeren andauernden Erschütterung aus, so treten diese Wellenbewegungen ganz besonders deutlich auf, wie ich sie in Fig. 4 und 5 meiner ersten Mitteilung zur Darstellung gebracht habe.

Im absoluten Ruhezustande der Gelatinesalzgallerte während der Einwirkung des Säuretropfens wird man daher keine oder nur schwache Ring-Systeme oder Wellenbewegungen bei Betrachtung unter geringer Vergrößerung wahrnehmen, wie aus Fig. 6, 7 und 8 Mitteilung 1 ersichtlich ist. Ich hatte deswegen schon bei Vornahme der Versuche in der ersten Mitteilung betont, daß zur Erzeugung der sichtbaren Ring-Systeme es von Vorteil ist, wenn man den Säuretropfen nicht aufspritzt, sondern mit Hilfe eines fein ausgezogenen Glasstabes in die Gelatinesalzgallerte hineindrückt. Es wirkt bei

Hervorbringung dieser deutlicheren und stärkeren Welle nicht nur der Umstand mit, daß auch tiefere Schichten der Gallerte mit in den Diffusionsstrom hineingezogen werden, da ja mehrere übereinander gelegte Netz-Ebenen der Gallerte sich in ihren Wellenbewegungen verstärken, sondern auch die mechanische Erschütterung durch den Glasstab wirkt als verstärkendes Moment.

Daß es tatsächlich die schraubenförmig verdrehten Fibrillenkomplexe der Gallerte sind, in denen sich die Ring-Systeme und Wellen fortpflanzen, läßt sich deutlich bei Beginn der Wellenbewegung vom Diffusionszentrum des Säuretröpfchens auch verfolgen. (Fig. 6.) Man kann hierbei deutlich erkennen, daß die Schraubenwindungen der einzelnen Fibrillenkomplexe regelmäßig in derselben Richtung ringförmig verlaufen, wobei die einzelnen Fasern strickartig gedrehte Fäden bilden. Durch Aenderung der Versuchsbedingungen, sei es Temperaturveränderung, schnelle Verdunstung oder Erschütterung der senkrechten oder wagerechten Ebene, lassen sich nun die verschiedenartigsten Störungen in diesen Wellenbewegungen hervorbringen und je nach Versuchsbedingung eine Verstärkung, Abschwächung oder sogar Auslöschung erzielen. (Fig. 7—15.)

Bei Unterbrechung dieser Störungen kann zeitweilig ein scheinbarer Ruhezustand eintreten, wie Fig. 8 es zeigt, wo zwischen den beiden Wellen-Systemen eine scheinbare homogene Zone vorhanden ist, die aber bei näherer Betrachtung deutlich die unendlich kleinen Wellen in jedem einzelnen Fibrillen-System erkennen läßt, die gerade eben noch sichtbar bleiben.

Bei schwachen seitlichen Erschütterungen treten Verschiebungen in den Wellen-Systemen ein und die radial verlaufenden Fibrillen erfahren eine Richtungs-Aenderung. Bei sehr starker Erschütterung kann eine völlige Zerstörung der Wellen-Systeme erfolgen, wobei die miteinander in Entwicklung begriffenen Fibrillen-Systeme sich zu scheinbaren Netzen auseinander ziehen. (Fig. 9.)

Regelmäßiger werden diese Störungen oder Aenderungen in der Struktur der Gebilde durch plötzliche Temperatur-Veränderungen, indem man die Beobachtung zunächst in einem Raum von 10° C unter dem Mikroskop während der Einwirkung des Säuretropfens macht und dann plötzlich die Gebilde in einem Raum von 25° C der Betrachtung unterzieht und dabei möglichst Erschütterungen vermeidet.

²³⁾ Man betrachte hierzu die auffallende Ähnlichkeit dieser Erscheinungen bei den Diffusionswellen mit den wellen-, ring-, netz- und spiralförmigen Kristall-Achsenbildern. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik, Tafel I, II, III, VI.

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 11

Fig. 8

Fig. 12

Fig. 9

Fig. 13

Fig. 14

Fig. 10

Fig. 15

Das bei der Betrachtung bei niedriger Temperatur zunächst scheinbar wellenfreie Feld erfährt dann plötzlich eine Richtungs-Aenderung, häufig unter vorheriger Bildung eines einzelnen Ringes und unter völliger Zerlegung der Fibrillenkomplexe in einzelne Systeme von dendritenartiger Beschaffenheit (Fig. 12), wie man es so häufig auch bei den Schichtungen der Sphärokristalle beobachten kann. Bei weiterer Einwirkung der Temperatur findet dann eine Verflüssigung statt und die Strukturen kommen allmählich zum Verschwinden. —

Die Beziehungen der Diffusionswelle zu den Gerbvorgängen.

Bei meinen ultramikroskopischen Untersuchungen über Gerbvorgänge in Gallerten²⁴⁾ hatte ich schon festgestellt, daß die gerbenden Verbindungen bei der Diffusion in Gelatinegallerte ähnliche strukturelle Veränderungen und Bewegungs-Erscheinungen in den Fibrillen der Gallerte hervorrufen, wie die Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Gelatinesalzgallerte. Unter gewissen Bedingungen war es sogar möglich, Gebilde zu erzeugen, die ähnlich wie Sphärokristalle zusammengesetzt waren²⁵⁾. In allen Fällen waren die erzeugten Schichten und Zonenbildungen aus Fibrillen und Fibrillenkomplexen zusammengesetzt, die unter der Einwirkung der Gerbstoffteilchen eine schraubenförmige Einwicklung erfahren hatten. Es liegt demnach die Vermutung nahe, daß der Mizellarverband der Fibrillen in der Gallerte unter der Einwirkung der Gerbstoffeinlagerung eine Verdrillung erfährt, die je nach Zustandsform der Gallerte eine mehr oder weniger regelmäßige Strukturbildung in Form von Schichten hervorbringen kann. Da es sich aber bei meiner Auffassung über die Beschaffenheit der Gerbstoffkolloide²⁶⁾ um ein aus zwei verschiedenen Bestandteilen zusammengesetztes System handelt, so wird die Erscheinung bei der Einwirkung solcher Gerbstofflösungen auf die Gallerte wesentlich komplizierter verlaufen als bei dem verhältnismäßig einfachen System der Gelatinesalzgallerte und Säure. Während der eine Bestandteil der Gerbstofflösungen als verhältnismäßig leicht diffundierbare Substanz eine Einlagerung in dem Micellarverband erfahren wird, sei es in Form einer festen

Lösung oder Bildung eines Mischkristalls, wird der andere Bestandteil diesen Elementen nur zwischengelagert sein.

Von diesen Verhältnissen hängt natürlich das weitere der Grad der Einwicklung und Verdrillung des Systems ab, welcher je nach Bedingungen mehr oder weniger in die Erscheinung treten kann.

Ich vermute aber auf Grund der Feststellungen von Wallerant²⁷⁾ bei seinen Versuchen mit Malonamid und Santonsäure, daß der Sinn und der Grad der schraubenförmigen Einwicklung durch die spezifische Art der Einwirkungsmittel stark beeinflusst werden kann und unter Umständen ganz ausgelöscht wird.

Es wird also Gerbmittel geben, die scheinbar keine Einwicklung in der Gelatine-Fibrille verursachen, weil in diesen Verbindungen vorhanden sind, die eine Einwicklung im entgegengesetzten Sinne hervorrufen und sich daher gegenseitig kompensieren. In diesem Falle müssen also die Fasern resp. Fibrillen ihre gerade Richtung in einer Ebene beibehalten.

Es sei an dieser Stelle auch noch auf die Untersuchungen von Bütschli²⁸⁾ hingewiesen, welcher die Strukturen feststellte, welche bei der Einwirkung solcher Substanzen, wie sie auch in der Gerberei Verwendung finden, beispielsweise Chromsäurelösung auf Gelatinegallerte, entstanden. Durch die Einwirkung des Lichtes wird die mit Chromsäure behandelte Gelatine unlöslich, mit anderen Worten gegerbt, wie Lumière und Seyewetz²⁹⁾ nachgewiesen haben, indem die Chromsäure zu Chromsesquioxid reduziert wird, welches die gerbende Substanz darstellt.

Bütschli spricht diese Strukturen als von wabiger Beschaffenheit an, doch kann ich mich dieser Auffassung nicht anschließen. Diese Waben sind vielmehr eingewickelte verdrillte Fibrillenkomplexe, deren regelmäßige Windungen wabige Beschaffenheit vortäuschen.

Bei genauer Betrachtung der gegebenen Abbildungen kann man deutlich die gedrillten eingewickelten Fibrillen-Systeme des Gelatinefadens erkennen, die in ganz regelmäßiger Form sich nebeneinander lagern und so fischgrätenartige Strukturen bilden, wie ich es ebenfalls bei meinen Untersuchungen über die Strukturen von Haut- und Gelatine-Fasern bei

²⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 19, 208—211 (1916).

²⁵⁾ Loc. cit. 211.

²⁶⁾ Collegium 1915, 548; 1916, 549—556 (Sonderabdruck).

²⁷⁾ Wallerant, Compt. rend. 143, 555—557 (1906).

²⁸⁾ Bütschli, Untersuchungen über Strukturen (Leipzig 1898), Atlas Tafel 14, Fig. 1, Tafel 15, Fig. 10.

²⁹⁾ Lumière und Seyewetz, Bull. de la Soc. chim. de Paris 1905, Nr. 18—19, 1032.

Einwirkung von gerbenden Substanzen oder auch schon wasserentziehenden Mittel, wie Alkohol, beobachten konnte³⁰⁾. Die näheren Beziehungen dieser Erscheinung zu den Gerbvorgängen sollen an anderer Stelle demnächst näher untersucht werden. —

Die Entstehung der Diffusionswellen bei der Elektrolyse.

Es lag nun nahe, einen Versuch zu machen, wie sich das System Gelatinesalzgallerte unter dem Einfluß des elektrischen Stromes verhält, der stark genug ist, um Natrium-Chlorid zu zerlegen.

Procter³¹⁾ hat einen ähnlichen Versuch gemacht, indem er einen an einer Spirale befestigten Gelatine-Zylinder in eine Chlor-Natrium-Lösung tauchte und durch dieses System unter Benutzung des Gelatine-Zylinders als Anode einen elektrischen Strom leitete. Er beobachtete dabei eine Kontraktionswirkung in dem Gelatine-Zylinder. Bei der Ausführung meines Versuches verfuhr ich in folgender Weise:

Zunächst machte ich einen einfachen Versuch unter dem Mikroskop, indem ich die beiden Platin-Elektroden auf dem Objektträger in der Gelatinesalzgallerte in einem solchen Abstand voneinander einbettete, daß beim Durchleiten des Stromes die entstehenden Strukturen genügend Raum zur Beobachtung boten. Der Abstand mußte empirisch bestimmt werden, da ja an der Kathode eine Verflüssigung und keine Strukturbildung in der Gelatinesalzgallerte stattfand, während nach der Anode zu je nach Form der Elektrode eine Gleichrichtung der entstandenen Fibrillenkomplexe sich zeigte. Bildete beispielsweise die Elektrode parallele Flächen, so verliefen die Fibrillenstränge nach der Anode zu ganz regelmäßig in paralleler Form, und es traten außerordentlich schön gebildete Wellenbewegungen in denselben auf. Der Vorgang währte aber nur Bruchteile von Sekunden, weil infolge der auftretenden Wärmeentwicklung eine Verflüssigung des Systems stattfindet, und die Beobachtung mußte selbstverständlich unmittelbar während der Einwirkung des Stromes erfolgen. Eine photographische Aufnahme ist infolge der Schnelligkeit des Vorganges unmöglich. Will man ähnliche Gebilde und Vorgänge hervorrufen wie bei den

Sphäriten, so muß man in folgender Weise verfahren:

Die Kathode, welche aus einem, am Ende zu einem winzigen Ring zusammengebogenen äußerst feinen Platindraht besteht, wird in der Gelatinesalzgallerte auf dem Objektträger eingebettet und dann zur Beobachtung auf dem Objektisch des Mikroskops eingestellt.

Die Anode, welche ebenfalls aus einem haarfeinen Platindraht besteht, dessen Ende zu einem kurzen Winkel umgebogen ist, wird sekundenweise in das Zentrum des Platinringes der Kathode hineingedrückt unter gleichzeitigem Stromschluß.

Es entstehen dabei die radial faserigen Fibrillen-Systeme, genau wie bei Einwirkung der Säuretropfen, unter Auftreten zahlreicher Wellen-Systeme. Der Vorgang ist aber ebenfalls nur von äußerst kurzer Dauer, da infolge Wärmeentwicklung eine Verflüssigung stattfindet.

Beobachtet man diesen Vorgang unter dem Polarisations-Mikroskop, so kann man die entstehenden Wellen noch besser wahrnehmen, indem sich die optischen Orientierungen dieser Wellen fortwährend ändern.

Diese Versuche lassen meines Erachtens ebenfalls Vergleiche mit den Vorgängen bei der Muskel-Kontraktion zu. —

Theoretische Betrachtungen.

Die mit der Gelatinesalzgallerte unter der Einwirkung des Säuretropfens unternommenen Versuche führen zu dem Schluß, daß das System Gelatine-Chlornatrium unter gewissen Bedingungen sich wie ein kristallinischer Körper verhält, in welchem die Fibrillen-Systeme in Form eines Raumgitters verlaufen.

Bei der Diffusion von Säure oder gerbenden Verbindungen in die Gallerte können regelmäßige Störungen dieser Raumgitterstrukturen stattfinden, indem durch die Zwischen- oder Einlagerung von Teilchen der β -Gelatine oder der gerbenden Substanzen oder beider Verbindungen in dem Micellarverband der Fibrillen eine schraubenförmige Drehung und Einwicklung derselben stattfindet.

Durch diese regelmäßigen Störungen und Bewegungs-Erscheinungen in der Raumgitterstruktur der Fibrillen pflanzt sich diese Form von Diffusionswellen in der Gallerte in allen möglichen Ebenen fort. Die Folge dieser Strukturstörungen ist ein periodischer Wechsel in der Größe der Zwischenräume in der regelmäßigen Netzstruktur der Gallerte, die bei ge-

³⁰⁾ Collegium 1916, 549—557 (Sonderabdruck), 24 u. 29.

³¹⁾ Procter, Kolloidchem. Beih. 2, 284 (1911).

nügender Menge an diffundierenden Bestandteilen zu mehr oder weniger großen Ablagerungen derselben führen kann, wie es in Form von Schichtenbildungen in Gallerte so häufig beobachtet wird.

Die primäre Ursache der Diffusionswellen liegt in der Einlagerung fremder Bestandteile in dem Mizellarverband der Fibrillen, welche als Kristallfäden zu betrachten sind, begründet, indem sich nach der Theorie von Wallerant die Teilchen in einer bestimmten Richtung um die Längsrichtung der Fibrille als Achse um einen äußerst kleinen Winkel drehen und da-

durch eine Verdrillung verursachen. Treten mehrere Fibrillen zu einem Komplex zusammen, so tritt eine Verstärkung dieser Einwicklung ein, die schließlich je nach Richtung und Anzahl der zusammengeschlossenen Fibrillen sich als mikroskopisch sichtbare Welle in dem System fortpflanzt. Fallen nun diese Einwickelungen von einem Ausgangspunkt zeitlich zusammen, so entstehen auf diese Weise regelmäßige Wellen und Linien-Systeme in dieser Gallerte, wie sie bei den vorliegenden Versuchen mit Gelatinesalzgallerte durch die Einwirkung von Säuretropfen beobachtet wurden. —

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Berczeller, L., Untersuchungen über Adsorptionsverbindungen und Adsorption. I. Mitt. Ueber Jodstärke. (Biochem. Zeitschr. 84, 106—117, 1917.)

Bei der Jodstärke, die als Adsorptionsverbindung aufzufassen ist, stellt sich ebenso wie bei der von Schmidt und Freundlich studierten Adsorption von Essigsäure an Kohle das Gleichgewicht zuweilen nur langsam ein, und zwar besonders dann, wenn man mit konzentrierteren Jodlösungen arbeitet. Bei den Kohleversuchen hält Verfasser eine unvollständige Verdrängung der Luft für möglich. Bei seinen eigenen Versuchen rechnet er mit der Gegenwart von Kolloidteilchen in den konzentrierteren Lösungen. R. E. Lg.

Berczeller, L. u. St. Hetényi, Untersuchungen über Adsorptionsverbindungen und Adsorption. II. Mitt. Ueber die Verdrängung aus der Oberfläche. (Biochem. Zeitschr. 84, 118—136, 1917.)

Stalagmometrische Untersuchungen an kapillarktiven Flüssigkeiten, welche mit isokapillaren oder äquimolekularen oder gleichvolumprozentigen Lösungen von Gliedern der Methylalkoholreihe versetzt wurden. Sie beweisen, wie es auch schon die Versuche von L. Michaelis und P. Rona (Biochem. Zeitschr. 16, 489) über den Einfluß verschiedener Alkohole auf die Adsorption von Essigsäure durch Kohle getan hatten, daß die Ansichten von Czapek (Ber. d. D. Bot. Ges. 28, 486, 1910) nicht richtig sein könnten, wonach 1. jene Substanz, welche eine andere aus der Oberfläche verdrängt, wenigstens etwas der letzteren an Oberflächenaktivität überlegen sein müsse, und 2. nur das isokapillare Verhalten, nicht aber die chemische Konstitution hierfür in Betracht komme. Es entwickelt sich hier also ein Streit in der Schule von J. Traube.

Eine reinwässrige Isovaleriansäure hat eine größere Tropfenzahl als die mit Methylalkohol versetzte, obgleich Methylalkohol selber die Oberflächenspannung erniedrigt. Das spräche gegen Czapek, da eine Verdrängung der stärker aktiven Säure durch den Alkohol angenommen wird. Die Oberflächenspannung der Alkohollösungen könne es also nicht allein sein, welche ihre verdrängende Wirkung bestimmt.

Die verschiedenen kapillarktiven Substanzen werden von verschiedenen Alkoholen dieser homologen

Reihe in verschiedener Reihenfolge verdrängt. Nur ganz allgemein kann die Regel aufgestellt werden, daß von zwei isokapillaren Alkohollösungen diejenige die wirksamere ist, welche zugleich konzentrierter ist. Wenn Czapek bei seinen Untersuchungen über die Exosmose gewisser Stoffe aus Pflanzenzellen eine gleiche Wirkung der isokapillaren Lösungen feststellte, so könne diese Wirkung nicht durch Verdrängungen aus der Oberfläche erklärt werden. Diese Ergebnisse stehen übrigens in Uebereinstimmung mit jenen von Kisch, welcher die höheren Glieder einer homologen Alkoholreihe für die Hämolyse wirksamer fand als die niederen. Hier handelte es sich wohl um eine Verdrängung des Lezithins aus der Oberfläche der Blutkörperchen durch die Alkohole.

Die Beeinflussung der Oberflächenspannung von kristalloiden und kolloiden Flüssigkeiten durch verdünnte Alkohole ist etwas verschiedener Art. Mit Ausnahme des Azetons verhielten sich die kristalloiden Substanzen insofern alle gleich: Der Alkohol erniedrigt die Oberflächenspannung der Lösung um so mehr, je höher sein Molekulargewicht ist. Besonders bei Phenol, Isovaleriansäure, Thymol (weniger stark bei Natriumglycolat, Kampher, Chinin) zeigt sich steigende Wirksamkeit in der Reihe

Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isoamyl-

Beim Azeton ist sie dagegen fast umgekehrt:

Isoamyl-, Propyl-, Methyl-, Aethyl-

Viel größer sind die Unterschiede bei den (in verdünnten wässrigen Lösungen verwandten) kolloiden Substanzen: Beim Kasein ist die Reihenfolge fast dieselbe wie bei den meisten kristalloiden Substanzen. Pepton wird fast vollständig aus der Oberfläche verdrängt, so daß die Differenzen verschwinden. Bei Gelatine ist die Oberflächenspannung nach Zusatz von Propyl- oder Isoamylalkohol viel größer als vorher. Auch bei anderen Versuchen konnte keine solche Regelmäßigkeit wie bei den meisten kristallinen Substanzen nachgewiesen werden. Diese komplizierten Verhältnisse sind teilweise durch Vorstufen von Fällungen oder auch durch Lösewirkungen auf die Kolloide bedingt.

Bei allen diesen Versuchen werden auch noch Unregelmäßigkeiten dadurch bedingt, daß sich die Alkohollösungen je nach der Konzentration verschieden verhalten. R. E. Lg.