Das Lignin ist demnach ein je nach den Voraussetzungen der allgemeinen und selektiven Kolloidadsorption und Gelbildung wechselndes Gemenge aus dem ernährenden Kambialsaftstrom ausgeschiedener Kolloide, von welchen ein Teil reversibel, ein anderer Teil irreversibel in das Zellulosegerüst eingelagert ist.

Die im Holzkörper selbst vor dem Blattausbruch verhältnismäßig mächtig strömenden Blutungs- oder Frühjahrssäfte erscheinen dagegen nach ihrem Kolloidgehalt als ein Ergebnis der teilweisen Umkehrung dieser Adsorptionssynthese.

Diese Sätze sind durch die quantitative Ermittlung des Verhältnisses von adsorbierbaren Kolloiden zu nicht adsorbierbaren Kristalloiden in den beiden Hauptsaftarten experimentell erhärtet. Das genannte Verhältnis weist bei den

Blutungssäften einen verhältnismäßig niedrigen und nur unbedeutend steigenden Kolloidgehalt bis zur Zeit der Blattentfaltung auf. Der kambiale Bildungssaft ist dagegen zur Zeit der vegetativen Holzbildungstätigkeit außerordentlich reich an adsorbierbaren Kolloiden und diese nehmen gegen den Schluß der Jahresholzbildung im August stark ab. Die Säfte reagieren mit chemisch indifferenten Oberflächenkörpern, wie Fasertonerde und Zellulose im Sinne der Adsorptionsisotherme.

Ob weitere Aufklärungen über die Natur des Lignins durch Anwendung einer fraktionierten quantitativen Adsorptionsanalyse erzielt werden können, werden weitere Versuche mit Pflanzensäften und mit besonders präparierter Sulfitlauge der Zelluloseindustrie ergeben.

Ueber Leitungshemmung durch Kolloide nebst Bemerkungen zum Serumleitvermögen.

Von Walter Frei, Rietheim (Schweiz). (Eingegangen 13. Dezember 1909)

I. Einleitung.

Wenn wir uns über die physikalisch-chemische Beschaffenheit physiologischer und pathologisch veränderter Körperflüssigkeiten Aufklärung verschaffen wollen, ist es notwendig, mit verschiedenen Methoden gleichzeitig vorzugehen. Denn jene Flüssigkeiten sind derart aufgebaut, daß die meisten Methoden, einzeln angewandt, nicht ausschließlich über die quantitativen und qualitativen Verhältnisse einer Komponente, auf die sie abgestimmt sind, Aufschluß geben — wie z. B. die Leitfähigkeit über Elektrolyte — sondern das Endresultat wird in höherem oder geringerem Grade auch von andern Bestandteilen des Versuchsobjektes beeinflusst. So sind die Ergebnisse einer der exaktesten Methoden, der Leitfähigkeitsmessungen, fast ebenso sehr von den Kolloiden, wie von den Elektrolyten abhängig. Ueber die ersteren gibt die Viskositätsmessung Auskunft, deren Resultate hingegen auch in einem gewissen Grade durch Ionen mitbedingt sind. Die osmotische Konzentration der Zwischenteilchenflüssigkeit eines Kolloidsystems (Serum) wird ziemlich genau — wenn wir vom osmotischen Druck der Kolloide¹⁾ absehen — durch die Gefrierpunkts-

depression angegeben, während das spezifische Gewicht von allen vorhandenen festen Bestandteilen summarisch-quantitativ Kenntnis gibt.

Das Leitvermögen einer homogenen wässrigen Elektrolytlösung ist das Produkt des Dissoziationsgrades und der Summe der Ionenbeweglichkeiten. Der erste dieser beiden Faktoren seinerseits ist abhängig von der Natur und Konzentration des Elektrolyten und von der Temperatur, ferner von Zusätzen von Elektrolyten mit gleichnamigen Ionen (wobei Dissoziationsverminderung eintritt), während Zugabe von Nichteinktrolyten (Zucker, Harnstoff) den Dissoziationsgrad im negativen Sinne beeinflusst²⁾. Der zweite Faktor ist, außer durch Temperatur und Natur des Elektrolyten, bedingt durch die Reibung der Ionen am Lösungsmittel und am gelösten Stoff, außerdem durch anwesende Nichteinktrolyte, und zwar wird er —

Hg, beträchtliche Druckwerte, welche hingegen durch die Messung der Gefrierpunktniedrigung mit dem Beckmannthermometer nicht mehr wahrgenommen werden können. Vgl. R. S. Lillie, American Journal of Physiology 20, 127 (1907).

²⁾ Kleine Zusätze von Nichtleitern zu stark dissoziierten Elektrolyten — wie es die Serumelektrolyte zum weitaus größten Teil sind — beeinflussen den Dissoziationsgrad unmerklich, hingegen bedeutend bei wenig dissoziierten Elektrolyten. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 487 (1892).

¹⁾ Der osmotische Druck der Serumkolloide ist aller Wahrscheinlichkeit nach geringer als 40–50 mm

hauptsächlich wegen Erhöhung der Ionenreibung durch dieselben — verkleinert³⁾. Es existiert also eine Beziehung zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung in dem Sinne, daß die eine zunimmt, wenn die andere vermindert wird⁴⁾. Die Beziehungen der Leitfähigkeit zum osmotischen Druck und damit zur Gefrierpunktsdepression werden in sehr verdünnten Elektrolytgemischen, wie wir sie im (Salz-) Serum vor uns haben (wenn wir vom osmotischen Druck der Kolloide absehen), Rückschlüsse erlauben auf pathologische Konzentrationsveränderungen von Elektrolyten und Nonelektrolyten und Variationen des Verhältnisses der Konzentrationen dieser beiden Gruppen⁵⁾. Gleichzeitiges Ansteigen oder Absinken der Λ - und Δ -Werte kündigt Zunahme resp. Abnahme der Ionenkonzentration an, wobei z. B. im letzteren Falle (mit Bezug auf Serum) Schwund von Ionen vollständig aus der Blutflüssigkeit hinaus, oder aber Adsorption von seiten der Kolloidphase vorausgegangen sein kann. Verminderung des Leitvermögens unter gleichzeitigem starken Tiefsinken des Gefrierpunktes (beobachtet bei Piroplasmosis der Pferde⁶⁾, einer mit Blutkörperchenzerstörung einhergehenden Krankheit) kann nur durch Annahme einer beträchtlichen Erhöhung der Konzentration von nichtleitenden, osmotisch wirksamen Substanzen erklärt werden.

Das spezifische Gewicht reiner verdünnter Elektrolytlösungen (von ähnlicher Konzentration und Beschaffenheit wie Salz-Serum) verändert sich — wenn wir die durch Elektrostriktion bedingten Veränderungen außer acht lassen — gleichsinnig mit der Leitfähigkeit, bei Auftreten einer bedeutenden Quantität von Nichtelektrolyten hingegen im Gegensinne.

Ist die Ionenflüssigkeit aber eine Kolloidlösung, so ist das Leitvermögen des ganzen Systems geringer als es ceteris paribus, d. h. nur von den oben erwähnten Faktoren abhängig, sein würde⁷⁾. Auch sind die Beziehungen der Leitfähigkeit zur Gefrierpunktsdepression, zur Viskosität und zum spezifischen

Gewicht modifiziert. Hiervon soll im dritten Abschnitt die Rede sein.

II. Experimentelles⁸⁾.

Die folgenden Experimente wurden hauptsächlich ausgeführt, um eine Idee zu gewinnen über den quantitativen Einfluß einiger organischer Kolloide verschiedener Konzentration, speziell der Serumalbumine und -globuline, sowie vergleichsweise auch von Gelatine und Saponin auf die Leitfähigkeit einer Lösung der Ionen Na und OH.

1. Albumine.

Ein Liter Pferdeserum wird mit 10 Liter destilliertem Wasser versetzt und die nach Absetzen der Globuline abgesogene klare Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Ammonsulfat durch Kochen koaguliert. Das Koagulum wird unter Zuhilfenahme der Zentrifuge mit destilliertem H₂O so lange gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers bei 37° 0,75.10⁻⁴ beträgt und konstant bleibt. Das getrocknete Sediment dient zur Herstellung einer vierprozentigen Stammlösung mit n/2 NaOH, aus der durch Verdünnen mit n/2 NaOH die verschiedenen Konzentrationsabstufungen erhalten werden.

9. 12. 07

T = 37°

Konzentration des Albumins Proz.	$\Lambda \cdot 10^{-4}$	Absolute Differenz	Differenz Proz.	Differenz pro 1 Proz. Konzentrat.- Unterschied d. Kolloides Proz.
0 (n/2 NaOH)	1097	41	3,7	
0,5	1056	41	3,9	7,6
1,0	1015	38	3,7	
1,5	977	35	3,7	7,4
2,0	942	37	3,9	
2,5	905	35	3,9	7,8
3,0	870	33	3,8	
3,5	837	35	4,2	8,0
4,0	802			

Die Verminderung von Λ bei anwachsender Albuminkonzentration nimmt absolut ab, prozentual zu und beträgt im Mittel für 1 Proz. Zunahme der Kolloidkonzentration ca. 7,7 Proz.

Der Rest der Stammlösung wird durch Kochen sterilisiert und über Nacht im Eiskasten aufbewahrt.

10. 12. 07. Λ der Stammlösung = 786.10⁻⁴ d. h. die Leitfähigkeit hat um ca. 2 Proz. abgenommen, wahrscheinlich infolge Ionen-

⁸⁾ Die Experimente wurden s. Z. im bakteriolog. Institut zu Pretoria ausgeführt.

³⁾ Arrhenius, l. c.

⁴⁾ Vgl. Pissarjewsky und Karp, Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 257 (1908), und Walden, ibidem 55, 207 (1906).

⁵⁾ und ⁶⁾ Vgl. W. Frei, Vergleichende physikal. chem. Blut- und Serumuntersuchungen usw. Zeitschr. für Infektionskrankheiten usw. der Haustiere 6, 363 und 446 (1909), sowie meine physikal.-chem. Untersuchungen über Piroplasmosis der Pferde, ibidem, im Druck (1909).

⁷⁾ Vgl. Bugarszki und Tangl's und Oker-Blom's Untersuchungen, ref. in Hamburger, osmot. Druck usw.; Schnorf, Vet. med. Diss. (Zürich 1904); Dumanski, Koll.-Zeitschr. 1, 300 (1907) u. 2, Suppl.-Heft XVIII (1907).

adsorption. Das Experiment vom 9. 12. wird wiederholt. Die Leitfähigkeit der Stammlösung bleibt während der Dauer des Versuchs konstant:

	Zeit	$\Lambda \cdot 10^{-4}$ (37°)
Stammlösung	10,30 am	785
	10,45 am	787
	4,00 pm	785
	4,15 pm	786

Konzentration des Albumins Proz.	$\Lambda \cdot 10^{-4}$	Absolute Differenz	Differenz Proz.	Differenz pro 1 Proz. Konzentrations- Unterschied d. Kolloides Proz.
0 ($n/2$ NaOH)	1095	40	3,7	7,5
0,5	1055	40	3,8	
1,0	1015	41	4,0	8,0
1,5	974	39	4,0	
2,0	935	37	4,0	8,2
2,5	898	38	4,2	
3,0	860	37	4,3	8,8
3,5	823	37	4,5	
4,0	786			

Dasselbe Kolloid in denselben Konzentrationen hemmt heute stärker als gestern, d. h. die Spuren seiner Erlebnisse (Sterilisieren, Aufenthalt im Eiskasten) sind auch durch die Aenderung der Leitfähigkeit erkennbar (Hysteresis).

2. Globuline.

Die durch Verdünnen des Serums (siehe oben) gefällten Globuline werden so lange gewaschen, bis das Leitvermögen des Waschwassers auf dem konstant bleibenden Wert von $\Lambda = 0,2 \cdot 10^{-4}$ angelangt ist. Aus den getrockneten Globulinen wird mit $n/2$ NaOH eine dreiprozentige Stammlösung hergestellt, welche nach 48 stündigem Aufenthalt im Eisschrank zur Untersuchung gelangt.

13. 12. 07		T = 37°		
	9,30 am	10,00 am	12,30 pm	1,00 pm
$\Lambda \cdot 10^{-4}$ der Stammlösung	863		888	
$\Lambda \cdot 10^{-4}$ der NaOH-Lösung		1094		1093

Die Leitfähigkeit der Stammlösung nimmt also während der Versuchsdauer, d. h. dreistündigem Aufenthalt bei Zimmertemperatur (ca. 30°), um etwa 3 Proz. zu (Hysteresis, vielleicht durch Dissoziation der Ionenkolloidverbindungen), wodurch der Hemmungseffekt des Kolloids um einen kleinen Betrag herabgemindert wird.

13. 12. 07

T = 37°

Konzentration des Globulins Proz.	$\Lambda \cdot 10^{-4}$	Absolute Differenzen	Differenzen Proz.	Differenz pro 1 Proz. Konzentrationsunterschied des Kolloids Proz.
0 ($n/2$ NaOH)	1094	37	3,4	6,6
0,5	1057	34	3,2	
1,0	1023	35	3,4	6,8
1,5	988	34	3,4	
2,0	954	33	3,5	7,1
2,5	921	33	3,6	
3,0	888			

Die Serumglobuline setzen die Leitfähigkeit weniger herab als die Albumine.

3. Gelatine.

Am 3. 1. 07 wird mit $n/2$ NaOH eine zweiprozentige Stammlösung hergestellt, welche bis zum 7. 1. 08 im Eiskasten verweilt.

7. 1. 08 T = 37°

	Zeit	$\Lambda \cdot 10^{-4}$
Zweiprozentige Gelatinstammlösung	11,30 am	980
	12,00	980
	6,00 pm	973
	6,20 pm	972
$n/2$ NaOH-Lösung	10,30 am	1099
	6,40 pm	1100

8. 1. 08. $T = 37^{\circ}$

Zweiprozentige
Gelatinestammlösung, Zeit $\Delta \cdot 10^{-4}$
über Nacht im Eiskasten
aufbewahrt worden 10,30 am · 954

Durch siebenstündigen Aufenthalt bei Zimmer-
temperatur (ca. 30°), d. h. während der Ver-
suchsdauer, nimmt Δ um ca. 0,8 Proz. und bei
darauffolgendem 16 stündigen Verweilen im
Eisschrank um weitere 1,85 Proz. ab (Hysteresis,
vgl. Albumine und Globuline).

7. 1. 08

 $T = 37^{\circ}$

Konzentration der Gelatine Proz.	$\Delta \cdot 10^{-4}$	Absolute Differenzen	Differenzen Proz.	Differenz pro 1 Proz. Unterschied der Kolloidkonzentration Proz.	Viskosität bei 30°
0 ($n/2$ NaOH)	1099	17	1,5	5,5	1,08
0,25	1082	14	1,3		1,10
0,5	1068	14	1,3		1,10
0,75	1054	15	1,4		1,11
1,00	1039	14	1,3		1,12
1,25	1025	17	1,7	6,5	1,16
1,50	1008	19	1,9		1,16
1,75	989	16	1,6		1,18
2,00	973				1,20

4. Saponin.

Gleichzeitig mit der Gelatinestammlösung
(3. 1. 08) wird eine vierproz. Saponinlösung in
 $n/2$ NaOH bereitet und unter genau denselben
äußeren Bedingungen gehalten wie jene. Im
Gegensatz zu derselben, sowie zu den Albumin-
und Globulinlösungen zeigt die Saponinstamm-
lösung äußeren, speziell thermischen Einflüssen

gegenüber eine große Unempfindlichkeit, die
sich in Konstantbleiben der Leitfähigkeit kundgibt:

 $T = 37^{\circ}$ Zeit $\Delta \cdot 10^{-4}$

Vierprozentige	11,15 am	882
Saponinstammlösung 7. 1. 08	11,45 am	882
	6,10 pm	882
	6,30 pm	879
8. 1. 08	10,45 am	880

7. 1. 08

 $T = 37^{\circ}$

Saponin- Konzentration Proz.	$\Delta \cdot 10^{-4}$	Absolute Differenzen	Differenzen Proz.	Differenz pro 1 Proz. Differenz der Kolloidkonzentration Proz.	Viskosität bei 30°
0 ($n/2$ NaOH)	1096	31	2,8	5,6	1,08
0,5	1065	30	2,8		1,10
1,0	1035	28	2,7		1,12
1,5	1007	28	2,8	5,5	1,18
2,0	979	26	2,7	5,3	1,18
2,5	953	25	2,6		1,18
3,0	928	25	2,7	5,1	1,20
3,5	903	22	2,4		1,22
4,0	881				1,23

Im Gegensatz zu den drei vorhergehenden
Kolloidarten nimmt die Verminderung der Leit-
fähigkeit bei steigender Saponinkonzentration
nicht nur absolut, sondern auch prozentual ab.

III. Theoretisches.

In den nun folgenden Betrachtungen möchte
ich an Hand der mitgeteilten Experimente mit

einfachen heterogenen hydrophilen Systemen
zeigen,

1. von welchen Faktoren das Endresultat
einer Messung des Serumleitvermögens ab-
hängt und alsdann
2. welche Rückschlüsse sich aus den Ergeb-
nissen solcher Messungen ziehen lassen auf
physikalisch-chemische Zusammensetzung

und pathologische Veränderungen von Seren, speziell bei gleichzeitiger Zuhilfenahme

anderer Methoden (Viskosimetrie, Kryoskopie, spezifische Gewichtsbestimmungen).

Leitfähigkeit und Leitfähigkeitsabnahme in verschiedenen Kolloiden variierender Konzentration.

Leitfähigkeit der $n/2$ NaOH-Lösung = $1097 \cdot 10^{-4}$

Konzentration	Leitfähigkeit $\cdot 10^{-4}$				Abnahme der Leitfähigkeit in Prozenten pro Prozent der Kolloidkonzentration			
	1 %	2 %	3 %	4 %	1.	2.	3.	4.
Serumalbumin	1015	935	860	786	7,5	8,0	8,2	8,8
Serumglobulin	1023	954	888		6,6	6,8	7,1	
Gelatine	1089	973			5,5	6,5		
Saponin	1035	979	928	881	5,6	5,5	5,3	5,1

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß alle untersuchten Kolloide das Leitvermögen der $n/2$ NaOH-Lösung in beträchtlichen, jedoch — auch bei gleichen Konzentrationen — ungleichem Maße herabsetzen⁹⁾. Es übt also jedes Kolloid eine spezifische Hemmung aus. Der absolute Betrag der Leitfähigkeitsabnahme nimmt mit steigender Kolloidkonzentration — Gelatine ausgenommen — ab, während in Prozenten des jeweilig vorausgehenden Leitfähigkeitswertes ausgedrückt die Größe dieser Abnahme bei je 1 Proz.

⁹⁾ Siehe letzte Tabelle und Kurve.

Konzentrationszunahme des Kolloids anwächst (hier bildet Saponin eine Ausnahme).

Wir wollen uns nun über die bei der Ausführung der oben mitgeteilten Experimente im Innern des Kolloidsystems stattfindenden physikalisch-chemischen Vorgänge prinzipiell Klarheit zu verschaffen suchen, um dadurch zum Verstehen des endlichen Resultates zu gelangen.

In der reinen wässrigen $n/2$ NaOH-Lösung sind die Ionen Na und OH und die Moleküle NaOH. Durch Einführung der dispersen Phase in das System wird das Dissoziationsgleichgewicht durch sofort einsetzende Quellungs-

und Adsorptionsprozesse gestört; denn einmal wird durch Quellungswasseraufnahme von seiten der Kolloidteilchen die Menge des Solvens reduziert¹⁰⁾ und dadurch die Konzentration des Gelösten erhöht, andererseits verschwindet eine gewisse Anzahl von Ionen durch Adsorption aus der Zwischenflüssigkeit¹¹⁾ wodurch diese verarmt und der Dissoziationskoeffizient verändert wird¹²⁾. Die Lösung wird wohl nicht Teilchen von den Teilchen aufgenommen, sondern es werden, wie dies durch Hofmeister experimentell an gequollenem Leim gezeigt (der verhältnismäßig mehr Salz als Wasser aufnimmt, so daß die Konzentration der aufgesaugten Lösung höher ist als die der dargebotenen Flüssigkeit) und nach den theoretischen Ausführungen Kaufler's (wonach die Konzentration auf der konkaven Seite einer permeablen Oberfläche immer größer sein muß), zu erwarten ist, wohl auch von den von uns angewandten Kolloiden verhältnismäßig mehr Ionen aufgenommen werden. Der Eintritt von Ionen in die disperse Phase findet also nicht einfach nach Maßgabe der Löslichkeit, d. h. nach dem Verteilungsgesetz, statt, sondern wird mächtig durch Oberflächenkräfte beeinflusst.

Dadurch daß ein Ion mehr als ein anderes adsorbiert wird, kommen an den Grenzflächen Potentialdifferenzen zustande (elektrische Doppelschichten), welche auf die Oberflächenspannungen und damit auf Adsorptionsprozesse an den Grenzflächen einwirken. Diese Verhältnisse kommen namentlich bei Konzentrationsveränderungen in der Zwischenflüssigkeit, also auch in der Blutflüssigkeit, wo ja beständiger Wechsel der Bestandteile herrscht, zur Geltung.

¹⁰⁾ Es geht also eine bestimmte Menge Wassers für Ionen und dadurch für den „Leiterquerschnitt“ verloren. Diese Wassermenge wird zur Quellung, d. h. zur Vergrößerung des Gelatinequerschnittes gebraucht. Aus diesem Grunde kann derselbe nicht einfach aus dem absoluten (= g) spezifischen Gewicht (c) der

trockenen Gelatine nach der Formel $\sqrt[3]{\left(\frac{g}{c}\right)^2}$ berechnet werden, wie Dumanski (Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 553 (1907) und Koll.-Zeitschr. 2, I. Suppl.-H. XVIII (1907) meint, sondern er ist größer.

¹¹⁾ Ähnliche Prozesse spielen sich in der Blutflüssigkeit ab, wenn durch pathologische Vorgänge neue Kolloide in den Blutstrom gelangen, z. B. bei Piroplasmosis der Pferde.

¹²⁾ Die $n/2$ NaOH-Lösung ist ungefähr zu 90 Proz. dissoziiert. Ich nehme an, daß mehr Ionen adsorbiert werden als nach der Störung des Dissoziationsgleichgewichtes durch erneute Dissoziation der noch nicht dissoziierten NaOH-Moleküle frei werden, wodurch also die Flüssigkeit tatsächlich an Ionen verarmt.

Es wird sich nach all diesen erwähnten Quellungs- und Adsorptionsvorgängen in der Stammlösung eine Art Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen in den beiden Phasen herstellen. Das Leitvermögen des zur Ruhe gekommenen Systems ist kleiner als dasjenige der reinen Elektrolytlösung, weil

1. durch Einführung der dispersen Phase eine Verkleinerung des Leiterquerschnittes (nach Dumanski) stattgefunden hat,
2. die Anzahl der Elektrizität transportierenden Elemente, der Ionen, in der Zwischenflüssigkeit reduziert ist¹³⁾,
3. die Kolloidteilchen als mechanische Hindernisse der Wanderung der Ionen im Wege stehen und außerdem
4. durch Erhöhung der innern Reibung deren Beweglichkeit vermindern.

Diese Faktoren sind auch im Serum vorherrschend und bewirken, daß seine Leitfähigkeit bedeutend geringer ist als sie nach Menge und Art der darin enthaltenen Elektrolyte eigentlich sein sollte.

Bei der Herstellung der einzelnen Proben verschiedener Kolloid-Konzentration wird beim Experimentieren die Stammlösung mit einer entsprechenden Menge von $n/2$ NaOH-Lösung verdünnt, d. h. die Flüssigkeit zwischen den Teilchen wird bei jeder niedrigeren Konzentrationsstufe des Kolloids reicher an Na und OH, weshalb jedesmal von neuem Ionen von den einzelnen Teilchen adsorbiert werden, hingegen jedesmal etwas weniger. Denn denken wir uns z. B. zu einer bestimmten Menge Stammlösung eine kleine Quantität von $n/2$ NaOH-Lösung zugesetzt, so sind relativ viele Teilchen, welche Ionen adsorbieren, die Zwischenflüssigkeit wird also relativ stark verarmen. Gibt man hingegen sehr viel der $n/2$ NaOH-Lösung zu, so sind verhältnismäßig wenig adsorbierende Partikelchen vorhanden, weshalb die Zwischenflüssigkeit auch sehr wenig Ionen verliert. Mit abnehmender Kolloidkonzentration steigt also die Ionenkonzentration in der Zwischenflüssigkeit, d. h. es superponieren sich zwei die Leitfähigkeit stark begünstigende Momente. Zudem kommt noch ein weiterer förderlicher Umstand, nämlich die Abnahme der inneren Reibung des Systems infolge Verringerung der Konzentration des Kolloids. Endlich ist noch zu erwähnen, daß die obengenannte, bei jeder

¹³⁾ Die adsorbierten Ionen sind nur mehr indirekt an der Stromleitung dadurch beteiligt, daß sie die Eigenleitfähigkeit des Kolloids durch Vergrößerung der Teilchenladung erhöhen. (Siehe unten.)

Zugabe von $n/2$ NaOH-Lösung von neuem stattfindende Adsorption von Ionen an die Teilchen deren Ladung und damit die Eigenleitfähigkeit des Kolloids vergrößert. Hingegen involviert die erhöhte Konzentration im Teilchen eine erneute Wasseraufnahme¹⁴⁾ und die dadurch hervorgerufene Volumvergrößerung beeinflusst die Leitfähigkeit im negativen Sinne. Rekapitulierend können wir die bis jetzt betrachteten Faktoren, die bei Verdünnungen des Kolloids mit der immer gleich konzentrierten Elektrolytlösung folgendermaßen zusammenstellen:

Einen günstigen Einfluß auf die Leitfähigkeit haben

1. Konzentrationsabnahme des Kolloids.
2. Erhöhung der Ionenkonzentration in der Zwischenflüssigkeit,
3. Erhöhung der Eigenleitfähigkeit der Teilchen,
4. Verminderung der inneren Reibung.

Gleichzeitig üben aber einen ungünstigen Einfluß auf die Leitfähigkeit aus:

1. Anwachsen des Teilchenvolums,
2. fernere Adsorption von Ionen.

Die ersten vier Faktoren überwiegen, die Leitfähigkeit wächst schneller an als nur der Abnahme der Kolloidkonzentration entsprechend, d. h. die Kurven sind leicht konkav.

Der Vollständigkeit halber muß hier noch eines Faktors gedacht werden, der — wenn auch in geringem Grade nur — die Resultate unserer Leitfähigkeitsmessungen mit beeinflusst, der Kataphorese und im Zusammenhang damit der Elektroendosmose und der Strömungsströme. In einem Kolloide entstehen durch Bewegung der Teilchen Strömungsströme (Quincke). Bilden die Teilchen ein unbewegliches Gerüstwerk, dessen Maschen von der Flüssigkeit durchtränkt sind, so bewegt sich diese, wenn man einen Strom durch das System leitet (Elektroendosmose). Sind die Partikelchen aber lose, so werden sie durch den Strom zu einer der Elektroden transportiert (Kataphorese), wobei aber nicht gesagt ist, daß die Flüssigkeit still steht (was den andern Grenzfall darstellen würde). Vielmehr ist man berechtigt anzunehmen, daß auch die Flüssigkeit in einer zur Bewegungsrichtung der Teilchen entgegengesetzten Sinne verschoben wird. In unsern Experimenten

¹⁴⁾ Wahrscheinlich werden die Quellungsbedingungen, welche anfangs durch Alkali mächtig begünstigt werden, mit zunehmender OH-Konzentration immer ungünstiger, da unsere Konzentrationen bereits jenseits der optimalen liegen dürften. Vgl. Wo. Ostwald Pflüger's Arch. 108, 563 (1905).

werden also im System folgende Bewegungen stattfinden:

Zur Anode:	Zur Kathode:
OH^-	Na^+
Kolloidteilchen	Flüssigkeit.

Es leuchtet also ohne weiteres ein, daß die innere Reibung des Lösungsmittels¹⁵⁾ und die Reibung der Teilchen an demselben, d. h. die Viskosität des ganzen Systems, bei diesen Vorgängen bedeutende Rollen spielen. Der Durchmesser der Teilchen (Quellungsgrad), besser gesagt die Größe ihrer Oberfläche, wird auf die Geschwindigkeit ihrer Fortbewegung einen Einfluß ausüben, welcher sich nach Maßgabe der Einwirkung von Konzentrationsverschiebungen der Ionen in der Zwischenflüssigkeit verändert, da der Quellungsgrad jedenfalls bei verschiedener Konzentration auch derselben Elektrolyten ein anderer ist. Endlich (mit Rücksicht auf Serum) beeinflussen schon geringe Ionenzusätze die Transportschnelligkeit hydrophiler Kolloide ganz bedeutend (Perrin¹⁶⁾) durch Veränderung der Stärke der elektrischen Ladung.

Die Eigenleitfähigkeit eines Kolloides hängt also von einer Reihe von Faktoren ab: Reibung der Teilchen an der Flüssigkeit, Quellungsgrad der ersteren und damit von der Ausdehnung und der Beschaffenheit der Oberfläche, vom spezifischen Gewicht der Partikelchen, von ihrer Ladungsgröße¹⁷⁾ die ihrerseits durch die Art und Konzentration der Ionen in der Zwischenflüssigkeit mitbedingt wird.

Praktisch kommt die Eigenleitfähigkeit des Kolloids, z. B. bei Serumuntersuchungen, kaum in Betracht, da sie, verglichen mit dem durch die Ionen besorgten Elektrizitätstransport, sehr gering ist, andererseits durch die sehr enorme Hemmwirkung der Kolloide weit in den Hintergrund gedrängt wird.

Die vorausgegangenen Betrachtungen über die physikalisch-chemischen Vorgänge, die in einem Kolloidsystem sich abspielen und die Leitfähigkeit desselben bestimmen, finden auch

¹⁵⁾ Vgl. die Ionenhüllen, die vom Lösungsmittel gebildet werden, H. C. Jones und W. R. Veczey, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 641 (1908). (Ionen-Solvens-Assoziationen, Kohlausch.)

¹⁶⁾ Compt. rend. 136, 1388 (1903); 137, 513 und 564 (1903); zit. n. A. Müller, Allg. Chemie der Kolloide. Die Transportschnelligkeit wird durch Ionen gleicher Ladung gefördert, durch solche gegensinniger Ladung verringert, Burton, Phil. Mag. (4) 11, 425, 12, 472 (1906); zit. n. Lewis, Koll.-Zeitschr. 4, 209 (1909).

¹⁷⁾ Die Größe der Ladung ist um so grösser, je ausgedehnter die Gesamt-Oberfläche, d. h. je kleiner die Teilchen. Duclaux, Koll.-Zeitschr. 3, 126 (1908).

im Serum statt, nur sind hier die Verhältnisse noch bedeutend komplizierter, weil wir ein Gemisch verschiedener Arten von Ionen und von Kolloiden vor uns haben. Die Leitfähigkeit des Serums kann natürlich nur ein unvollkommenes Bild von den Vorgängen in der „lebenden“ Blutflüssigkeit geben; denn sie ist der Ausdruck eines ephemeren, eigentlich nur einen Moment dauernden Zustandes, der selbst wieder das Produkt einer ununterbrochenen Kette physikalisch-chemischer Prozesse, der Vorgeschichte ist. Das Leitvermögen des — ungefähr 8 Proz. Eiweiß enthaltenden — Serums ist beträchtlich, nämlich 20 Proz. geringer als das des Salzserums¹⁸⁾. Es ist in erster Linie bedingt durch die Konzentration freier Ionen und den Gehalt an Eiweißkörpern, d. h. von zwei konkurrierenden Momenten, weshalb also bei Abnahme der ersteren oder Zunahme der letzteren die Leitfähigkeit abnimmt¹⁹⁾. Finden beide Prozesse gleichzeitig in dem angegebenen Sinne statt, so superponieren sich ihre Wirkungen, während, wenn Ionen und Kolloide gleichzeitige und gleichsinnige Konzentrationschwankungen erleiden, ihre Einflüsse auf die Leitfähigkeit einander paralysieren können. Solche Veränderungen können aber durch Heranziehen anderer Methoden erkannt werden (Viskosimetrie, Bestimmung des spez. Gew.).

Außer der Menge²⁰⁾ der Serumkolloide haben natürlich auch ihr Quellungszustand, Größe und Beschaffenheit der Teilchen, eventuelle Struktur oder Konglomerationsgrad Einfluß auf den Leitwiderstand, und diese Momente sind ihrerseits von den Ionen des Zwischenwassers abhängig. So erhöhen z. B. die Ionen H und OH die Aufnahme von Quellungswasser (Wo. Ostwald, Lillie, M.H. Fischer), und Konzentrationsveränderungen schon dieser beiden Ionen (wie sie zu Krank-

heitszeiten häufig vorkommen) werden auf die erwähnte Weise indirekt den elektrischen Widerstand beeinflussen. Die Ionen der Neutralsalze werden in verschiedenem Grade adsorbiert und wirken auch ungleich (in spezifischer Weise) auf den Quellungszustand (und damit auf den Leitungswiderstand) ein. Die im Gefolge auch des normal ablaufenden Stoffwechsels andauernd stattfindenden Konzentrationsschwankungen von Ionen werden nicht nur die Leitfähigkeit des Zwischenteilchenwassers verändern, sondern durch beständiges Auf- und Abquellen der Kolloide indirekt die Leitfähigkeit des ganzen Systems beeinflussen.

Pathologischerweise können im Serum neue, fremde Substanzen auftreten, Kolloide (z. B. von zerstörten Blutkörperchen herrührend, Stromabestandteile oder Hämoglobin), die das Leitvermögen ganz bedeutend herabsetzen²¹⁾; auch Gallenbestandteile (gallensaure Salze, Biliverdin) werden nicht wirkungslos sein. Eine bedeutende Ansammlung von Nichtelektrolyten (bei Piroplasmosis der Pferde) könnte durch starke Zurückdrängung der Dissoziation Elektrolytschwund vortäuschen. Gleichzeitige Bestimmung der Gefrierpunktsdepression bewahrt jedoch vor solchem Fehlschluß.

Zu zehn tatsächlich beobachteten²²⁾ gleichzeitig stattgefundenen Veränderungen von Leitfähigkeit, Gefrierpunktsdepression und spezifischem Gewicht und zu fünfzehn Fällen synchroner Schwankungen von Leitfähigkeit, Viskosität und spezifischem Gewicht versuchte ich folgende Deutungen:

1. Δ und Δ ändern sich nicht, s fällt. Das bedeutet Abnahme der Kolloid- und Ionen-Konzentration; Quantitätsverminderung der Kolloide allein würde Vergrößerung von Δ und Δ zur Folge haben.

2. Δ und Δ bleiben konstant s steigt an: Die Ursache ist Anwachsen des Kolloid- und Elektrolytgehaltes.

¹⁸⁾ Bugarszki u. Tangl (n. Hamburger) fanden eine Erniedrigung des Leitvermögens von 2,5 Proz. pro Gewichtsprozent Eiweiß, also eine bedeutend geringere Herabsetzung als meine Serumalbumine und -globuline sie verursachen. Dieser Unterschied erklärt sich aus der Verschiedenheit der Art und Konzentration der angewandten Elektrolyte; diese Autoren experimentierten nämlich mit den Serumelektrolyten in natürlicher Konzentration.

¹⁹⁾ Durch Zuhilfenahme der Viskositätsmessung, die ja speziell über Schwankungen des Kolloidgehaltes Auskunft gibt, kann erkannt werden, ob Änderungen der Leitfähigkeit durch Variationen der Ionen oder Kolloidkonzentration hervorgerufen sind. (Speziell bei der Deutung der Resultate an pathologischen Seren angezeigt.)

²⁰⁾ Menge als Trockensubstanz gedacht. Das Quellungswasser gehört natürlich als unerläßlicher Bestandteil zum Begriff Kolloid.

²¹⁾ Es genügt nicht, nur eine einzige Serumprobe bei einer Krankheit zu untersuchen, da die absolute Wertgröße nicht immer anzeigt, ob sie pathologisch oder normal sei. Werte, die für ein Individuum pathologisch sind, können für ein anderes noch innerhalb der Grenzen des Normalen liegen. Deshalb haben wir, um den normalen individuellen Durchschnitt zu kennen, unsere Beobachtungen (bei Piroplasmosis und Pferdesterbe) immer einige Tage vor der (künstlichen) Infektion begonnen.

²²⁾ Zahlen siehe meine „Vergleichenden physikal.-chem. Blut- und Serumuntersuchungen usw.“ Zeitschr. f. Infektionskrankheiten usw. der Haustiere 6, 363 und 446 (1909); außerdem W. Frei, Physikal.-chem. Untersuchungen über Piroplasmosis der Pferde, ibidem.

3. $\wedge$ bleibt unverändert, Δ und s nehmen zu: Bedeutendes Ansteigen der Konzentration der Nichtelektrolyte; um die dadurch bedingte Herabsetzung der Dissoziation zu paralisieren, ist eine Erhöhung des Ionengehaltes notwendig.

4. $\wedge$ nimmt beträchtlich ab, s bedeutend zu, Δ ändert sich nicht oder nur wenig: Der Kolloidgehalt des Serums, sowie die Konzentration der Nichtelektrolyte haben zugenommen; die Konsequenz ist beträchtliche Adsorption und Hinderung der Ionenwanderung, außerdem Zurückdrängen der Dissoziation durch die Nichtelektrolyte. Bei ausschließlicher Verminderung der Zahl freier Ionen würde nicht nur $\wedge$, sondern auch Δ (der osmotische Druck) abnehmen.

5. $\wedge$ und Δ fallen leicht, s bleibt ganz oder nahezu konstant: Die Konzentration der freien (osmotisch aktiven) Ionen hat infolge gesteigerter Adsorption von seiten der Kolloide abgenommen.

6. Gleichzeitiges Absinken von $\wedge$, Δ und s ist eine Folge von Elektrolytverlust.

7. $\wedge$ und Δ nehmen stark ab, s steigt: Der Kolloidgehalt hat bedeutend zugenommen.

8. $\wedge$ nimmt stark zu, s stark ab, Δ bleibt konstant: Leichter Schwund von dissoziationshemmenden Nichtelektrolyten, starke Abnahme des Kolloidgehaltes.

9. $\wedge$ steigt leicht an, Δ und s fallen beträchtlich: Bedeutender Verlust an Nichtelektrolyten, wodurch die Dissoziation gehoben wird (eventuell auch geringfügiges Verschwinden von Kolloiden).

10. Gleichzeitige Zunahme von $\wedge$, Δ und s bedeutet Erhöhung der Ionenkonzentration.

11. $\wedge$ und s ändern sich nicht, η nimmt zu: Zunahme der Zahl von viskositätserhöhenden Ionen bei gleichzeitigem Verschwinden von die innere Reibung der Kolloide her absetzenden Ionen.

12. $\wedge$ bleibt gleich, η und s nehmen zu: Kann nur Ansteigen des Kolloid- und Elektrolytgehaltes bedeuten, denn bei alleiniger Zunahme der Kolloide würde $\wedge$ vermindert werden.

13. Während $\wedge$ sich nicht ändert, nimmt η ab und s zu: Eine Zunahme kristalloider Serumbestandteile — vielleicht begleitet von Kolloidschwund — hat stattgefunden, auch von Nichtelektrolyten, welche durch Zurückdrängen der Dissoziation die Anzahl freier Ionen auf ursprünglicher Höhe halten.

14. $\wedge$ fällt, η und s ändern nicht: Abnahme der Elektrolytkonzentration, verbunden mit Zunahme der Konzentration der Nichtelektrolyte, kann die Ursache sein. Verlust

von viskositätserhöhenden Ionen, vergesellschaftet mit leichtem Anwachsen der Menge der Kolloide, kann einen ähnlichen Effekt haben. Schließlich kann bloße vermehrte Ionenadsorption von seiten der Serumkolloide imstande sein, ohne Viskositätsänderung die Leitfähigkeit zu vermindern.

15. Abnahme von $\wedge$ und s bei gleichbleibendem η bedeutet Verminderung der Zahl freier Ionen, und zwar hauptsächlich solcher, die für die Viskosität nicht oder von wenig Belang sind. Abnahme des Gehaltes an viskositätserhöhenden und herabsetzenden Ionen würde denselben Effekt haben.

16. Abnahme von $\wedge$ und η bei gleichbleibendem s kann eine Folge von Ionenadsorption oder von Ionenschwund aus dem Serum, verbunden mit Anwachsen der Nichtelektrolytkonzentration sein.

17. $\wedge$, η und s fallen, wenn beträchtlicher Elektrolytverlust stattfindet (eventuell auch bei Kolloidverlust, der jedoch von der Abnahme der Elektrolytkonzentration in seinem Einfluß auf die Leitfähigkeit überholt werden würde).

18. Abnahme von $\wedge$ und Δ bei gleichzeitigem Anwachsen von s und η kann kaum anders als durch eine Bereicherung des Serums an kolloiden Komponenten erklärt werden.

19. Verminderung von $\wedge$ und s bei gleichzeitigem Ansteigen von η bedeutet Konzentrationsabnahme eines spezifisch die Leitfähigkeit herabsetzenden Ions.

20. Ansteigen von $\wedge$, während η und s unverändert bleiben, kann vielleicht auch durch Freiwerden von Ionen infolge Dissoziation der Ionenproteinverbindungen erklärt werden.

21. $\wedge$ und η nehmen zu, s bleibt konstant: Zurücktreten von viskositätsniedrigenden Nichtelektrolyten unter Anwachsen des Elektrolytgehaltes, oder Schwund von Nichtelektrolyten bei gleichzeitigem Auftreten von viskositätserhöhenden Ionen können die Ursache dieser Erscheinung sein.

22. Erhöhung von $\wedge$ bei Erniedrigung von η und unverändertem s bedeutet Zunahme von die Viskosität herabsetzenden Ionen, begleitet vom Verschwinden von anderen Ionen oder Nichtelektrolyten, oder aber Zurückgehen des Kolloid- und Ansteigen des Elektrolytgehaltes.

23. Anwachsen von $\wedge$ und η unter Absinken von s bedeutet Verringerung der Menge von viskositätsniedrigenden Nichtelektrolyten, eventuell unter geringer Vermehrung von Ionen, welche die innere Reibung erhöhen.

24. Zunahme von Λ , vereinigt mit Abnahme von η und s , kann nur durch Nicht-elektrolyt- oder Kolloidschwund erklärt werden.

25. Ein allgemeines Ansteigen von Λ , η und s hat eine Zunahme der Konzentration von Ionen, speziell solcher, welche die Viskosität erhöhen, zur Ursache.

Die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten ist natürlich noch nicht erschöpft. Ich habe nur die tatsächlich beobachteten Fälle hier angeführt; diese zeigen jedoch zur Genüge, daß es möglich ist, aus den Resultaten verschiedener, im Verein mit der Leitfähigkeitsmessung gleichzeitig bei ein und demselben Serum angewandter physikalisch-chemischer Methoden weitgehende Schlüsse zu ziehen auf seine Beschaffenheit und eventuelle pathologisch-physikalische Veränderungen, speziell aber auf das Verhältnis der Elektrolyte zu den kolloiden Komponenten.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß die vier Kolloidarten, Serumalbumin, Serumglobulin, Gelatine und Saponin, die Leitfähigkeit einer $\frac{1}{2}$ n Lösung von NaOH in verschiedenem Grade herabsetzen, und daß diese Herabsetzung mit zunehmender Kolloidkonzentration bei Albumin, Globulin und Saponin so abnimmt, daß die Leitfähigkeitskurve leicht konkav ist. Die Ursache dieser Erscheinung, daß (jetzt rückwärts gehend) die Leitfähigkeit bei Verdünnung des Kolloids rascher anwächst als seiner jeweiligen Konzentration entspricht, wird

zur Hauptsache in der relativen Erhöhung der Ionenkonzentration in der Zwischenflüssigkeit, dann auch in der Vergrößerung der Eigenleitfähigkeit der Teilchen und der verminderten inneren Reibung des Systems gesehen.

An Hand der Experimente werden die im Innern eines Kolloids stattfindenden Vorgänge einer Analyse unterworfen, wobei es sich herausstellt, daß Quellungs- und Adsorptionsprozesse, Oberflächenspannung der Teilchen, Konzentration derselben und der Ionen und die Art der letzteren von hervorragender Wichtigkeit sind und daß die Leitfähigkeit des ganzen Systems von diesen Faktoren abhängig ist. Es wird hervorgehoben, daß solche Prozesse als Folge des Stoffwechsels auch in der Blutflüssigkeit sich abspielen.

Die Leitfähigkeit eines Kolloid-Ionen-Systems wird zur Hauptsache als eine Funktion der Ionenzahl und der Kolloidkonzentration betrachtet, wobei aber ausdrücklich bemerkt wird, daß oft, eben infolge der erwähnten Adsorptionsprozesse und des Mithineinspielens von Non-elektrolyten, die Leitfähigkeit zu Fehlschlüssen bezügl. des Verhaltens der Elektrolyte führen kann. Dies zu vermeiden, wird die gleichzeitige Anwendung mehrerer physikalisch-chemischer Methoden im Verein mit der Leitfähigkeitsmessung empfohlen, deren Ergebnisse Rückschlüsse auf die Beschaffenheit bzw. Zusammensetzung physiologischer und pathologischer Sera erlauben. Als Beispiele werden dann die Ergebnisse von 25 Fällen gleichzeitiger Anwendung von drei Methoden bei Seren qualitativ mitgeteilt und zu deuten versucht.

Beiträge zur Kenntnis der Emulsionen.

Von Wa. Ostwald. (Vorläufige Mitteilung.)

Gelegentlich praktischer Arbeiten über Holzimprägnierung stieß ich auf grundsätzliche Fragen über Emulsionen, die ich nach älteren Handversuchen in den letzten Monaten des Jahres 1908 im Laboratorium für angewandte Chemie zu Leipzig experimentell näher untersuchte. Obwohl es mir nicht möglich ist, schon jetzt die gesamten Ergebnisse meiner Arbeit zu veröffentlichen, möchte ich doch die als zweckmäßig ausprobierte Methodik und einige grundlegende Tatsachen schildern.

Das Steigen der Teerölpreise machte es nötig, beim Imprägnieren von Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen mit dem Imprägniermittel zu sparen, während man früher im Interesse

der Wirksamkeit und Vollständigkeit der Imprägnierung bemüht gewesen war, pro Kubikmeter Holz möglichst viel Oel einzupressen. Diese Teerölsparsamkeit hat kein Bedenken, sobald es gelingt, die Zellwände des Holzes mit Teeröl zu imprägnieren, wenn auch dabei die Hohlräume der Zellen selbst leer bleiben.

Um dies zu erreichen, hat man außer anderen Mitteln versucht, mit wässrigen Teerölemulsionen zu imprägnieren, wobei man zur Förderung der Emulgierung das Oel entweder durch Schwefelsäure ansulfonierte, oder Ammoniakharzseifen, harzesterschwefelsaures Alkali, Teerölseifen usw. benutzte (vgl. z. B. D. R. P. 151 020, 117 565, 117 263).