- Fig. 8a. Stück einer in Wasser liegenden Spiralfaser aus *Mamillaria quadrispina*.
„ b. Ein ähnliches Stück nach vollendeter Einwirkung des Cuoxam.
„ 9a—d. Kartoffelstärkekörner.
„ 10a—d. Stärke aus dem Rhizom einer Canna.
„ 11a—c. Stärke aus dem Milchsafte von *Euphorbia splendens*.
„ 12. Ein Stärkekorn aus dem Samen von *Secale cereale*.
„ 13. Stärkekörner aus der Knollenzwiebel von *Colchicum variegatum* (*Radix hermodactyli*).
-

II.

Ueber den Einfluss des galvanischen Stromes auf Eiweisslösungen und Eiweissdiffusion.

Von

Prof. v. Wittich in Königsberg.

Die nachstehende Mittheilung beabsichtigt nicht etwas absolut Neues zu bieten, sie soll nur eine Reihe von Beobachtungen, die bereits vor 20 Jahren Golding-Bird machte, die seitdem aber ganz vergessen wurden, wieder ins Gedächtniss rufen, sie in ihren wesentlichen Punkten bestätigen und erweitern. Sie betreffen das Verhalten des galvanischen Stromes gegen Eiweisslösungen und versprechen, wie ich glaube, nicht allein für unsre Kenntniss der Natur des Albumins, sondern auch für manche Vorgänge im Thierkörper eine reiche Ausbeute.

Der erste, der Angaben über das Verhalten des galvanischen Stromes gegen Eiweiss machte, ist W. Brande (Schriften der *royal society* 1809. Gilbert's Annalen Bd. LXIV. pg. 348). Seine Angabe, dass dasselbe am negativen Pole, unter Umständen aber auch am positiven, coagulire, wurden von Gmelin nicht bestätigt, der obwohl

er mit sehr viel geringerer Elektricität experimentirte, das Eiweiss stets am positiven Pole ausscheiden sah. Brande's Angaben widersprechen sich selbst gerade in der Hauptsache so entschieden, dass es diesem Umstande wohl zuzuschreiben ist, dass die ganze Frage ziemlich lange unbeachtet blieb. Die Widersprüche in seinen Angaben mögen aber wohl grade darin ihren Grund finden, dass er mit complicirteren Flüssigkeiten und vor Allem mit zu starken Strömen experimentirte. Er bediente sich starker Trog-Apparate von 60 bis 300 viereckigen Doppelplatten (Zink, Kupfer).

Sehr viel genauer und zuverlässiger sind die von Golding-Bird angestellten und in diesem Journal (Jahrg. 1837. Bd. X. pag. 308 ff.) im Auszuge mitgetheilten Versuche. Dieselben wurden mit verhältnissmässig schwachen elektrischen Strömen und mit verschiedenen Eiweisslösungen angestellt, und gaben so übereinstimmende Resultate, dass sie eigentlich die ganze Frage nach dem Verhalten des Albumin's gegen den elektrischen Strom erledigten. In allen Fällen, in denen er sich alkalischer Eiweisslösungen bediente gerann letzteres am positiven Pol; bei Benutzung saurer Lösungen am negativen Pole. Er experimentirte theils mit gemischten Lösungen (Eier-eiweiss, Serum), und sah dann auch stets gleichzeitige Zerlegung der Chlorverbindungen; theils mit möglichst reinen Lösungen eines Alkali-Albuminats oder eines Acid-Albumins, und lässt bei jenen gemischten Lösungen wohl das freiwerdende Chlor eine Rolle spielen, kommt aber doch darauf hinaus, dass es wesentlich die Trennung des Albumins von dem ihm chemisch gebundenen Alkali oder der Säure sei, die, durch den elektrischen Strom bewirkt, dasselbe am positiven oder negativen Polen auftreten lässt. Wir erkennen somit nach Golding-Bird in dem Albumin einen jener Körper, die bald als Säure bald als Base fungiren, und werden den schon von Davy gemachten Ausspruch, dass die Löslichkeit des Albumins auf einer Verbindung desselben mit einem Alkali beruhe, dahin erweitern, dass es auch mit Säuren in Wasser lösliche Verbindungen bilde. (Davy vgl. Gilbert Ann. LXIV. pag. 355).

Es ist bisher so wenig auf diese Angaben Bird's gerücksichtigt, dass es wohl verzeihlich wird, wenn auch ich sie erst kennen lernte, als mich eigne Versuche zu gleichen Resultaten geführt hatten.

Nach einer mündlichen Mittheilung, die mir Herr Prof. v. Willebrand aus Helsingfors machte, hat derselbe in den vierziger Jahren ähnliche Versuche über das Verhalten des galvanischen Stromes gegen Eiweisslösungen gemacht und in Oppenheim's Zeitschrift veröffentlicht. Leider sind mir die betreffenden Nummern der letzteren hierorts nicht zu Gesichte gekommen, und in die chemischen Handbücher sind seine Versuche eben so wenig übergegangen, als die Golding-Bird's, im Wesentlichen scheinen sie aber die letzteren nur zu bestätigen, soviel ich der mündlichen Mittheilung entnehme.

Dargestellt wurde das zu den nachstehenden Versuchen benutzte Albumin in folgender Art. Das Weisse von 15 Hühnereiern wurde mit dem gleichen Volum destillirten Wassers angerührt, in demselben gehörig vertheilt, und um die dadurch sich bildenden Niederschläge wieder zu lösen etwas kohlensaures Natron zugesetzt, bis das Ganze eine ziemlich gleichmässige Lösung bildet. Aus letzterer wurde das Albumin durch allmähliches Zugiessen von Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt und der Rückstand auf dem Filtrum so lange mit verdünnter Säure ausgewaschen, bis die abfliessende Flüssigkeit vollkommen klar ist, und nach mehrstündigem Stehen sich in ihr kein Niederschlag findet. Das auf dem Filtrum bleibende Acid-Albumin wird hierauf in destillirtem Wasser vertheilt und bis 40° R. erwärmt, es bildet so eine schleimige mässig milchige Flüssigkeit, aus der das Albumin aber nicht mehr abfiltrirt werden kann. Aus derselben wird nun durch vorsichtiges Absättigen der Säure mit kohlensaurem Ammoniak das Albumin niedergeschlagen; schon bei geringem Ueberschuss des Ammoniaks löst sich der Niederschlag, das Zufügen desselben erfordert daher die äusserste Vorsicht. Aus diesem Umstande ergab sich nun folgende Frage: Worin besteht der Unterschied in dem Verhalten beider hier in Anwendung kommender Salze gegen Albumin?

Das sich bildende salzsaure Ammoniak lässt das Albumin ungelöst, während das kohlensaure Salz letzteres wieder löst.

Zur Reindarstellung wurde weiter das durch vorsichtige Neutralisation ausgeschiedene Albumin sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgewaschen (indem es nun vollständig unlöslich ist), bis Lösung von *Argentum nitricum* keine Trübung mehr in dem Waschwasser zeigt. Der Filtrum-Rückstand wird lufttrocken mit Alkohol und Aether ausgezogen, um etwaige Fette zu entfernen. Das so gewonnene trockene Albumin zeigt folgende Eigenschaften:

1) Es ist vollkommen unlöslich in salzfreiem Wasser, Alkohol und Aether;

2) Es verbrennt sehr schwer, und bildet zuletzt im Platintiegel eine glasige sehr schwer verbrennende Kohle, die noch nicht zu übersehende Mengen in Wasser unlöslicher durch Salzsäure aber ausziehender Salze enthält (phosphorsaure Salze), die also auch das sorgsamste Auswaschen nicht von dem Albumin zu trennen vermag. Das Mittel aus 3 Gewichtsbestimmungen derselben gab mir auf 100 Theile lufttrockenen Albumins 4,4% Asche.

3) Mit freiem Alkali bildet es in Wasser lösliches Alkali-Albuminat, und zwar liess sich aus einer Versuchsreihe feststellen, dass auf 1 Theil Natron 4 Theile Albumin kamen, dass daher ein ganz bestimmtes Verhältniss zwischen beiden besteht.

4) Es zeigt sich ferner vollkommen unlöslich in Lösungen solcher Salze deren Säure stärker als die CO_2 ist. Versucht wurden *Kali nitricum.*, *Kali sulphuric.*, *Natron sulph. Chlornatr.*, *Ammon. muriat.*, *Magnes. sulph.*

5) Eine Ausnahme davon machen die basischen phosphorsauren Natronsalze; sowie kohlensaures Natron und Kali; neutrales harnsaures Natron und Kali lösen bestimmte Mengen Albumin und zwar ziemlich, jedoch nicht genau proportional der Concentration.

6) Es bleibt dagegen ungelöst in zweifach kohlensauren Natron*) und neutralem phosphorsauren Natron.

*) Golding-Bird: (d. Journ. Jahrg. 1836 Bd. IX.) hat in ähnlicher Weise die auflösende Wirkung kohlensaurer Salze auf durch

7) Es verbindet sich ferner mit anorganischen Säuren zu Acid-Albumin und ist als solches gleichfalls in Wasser löslich. Durch Neutralisation der Säure wird es ebenso leicht aber wieder ausgefällt, wie aus dem Alkali-Albuminat durch Zusetzen einer Säure. Selbst das Durchleiten von CO_2 ist hinreichend um letzteres zu bewirken.

8) Leitet man dagegen CO_2 durch Wasser, in dem unlösliches Albumin suspendirt ist, so lösen sich geringe Mengen als Acid-Albumin, und werden ebenfalls durch Ammoniak-Zusatz wieder niedergeschlagen. Das durch CO_2 in dem Alkali-Albuminat sich ausscheidende Albumin wird gleichfalls durch ein längeres Durchleiten des Gases wieder gelöst (— als Acid-Albumin).

9) Leitet man endlich einen galvanischen Strom nach einander durch eine Lösung von Alkali-Albuminat und Acid-Albumin, so scheidet sich das unlösliche Albumin im ersten Falle am $+$ -Pole, im zweiten am $-$ -Pole ab; während im ersteren das Alkali, im zweiten die Säure an dem von Eiweiss freien Pol erscheint. Ich bediente mich in meinen Versuchen anfangs einer kleinen Daniell'schen Batterie von 3, höchstens 4 Elementenpaaren (3 Zoll im Quadrat) später einer kleinen Bunsen'schen von 2 (2 zölligen) Paaren; als Elektroden dienten zwei dünne Platinplättchen, auf deren breiter Oberfläche sich das Albumin besonders in dem Alkali-Albuminat in Form eines Häut-

Alkohol präcipitirtes Eiweiss geprüft und stimmt mit meinen Angaben bis auf das Verhalten des doppelt-kohlensauren Natrons, das nach seinen Versuchen das Albumin sehr viel besser löst als das einfache Salz. Ohne mir den Grund dieser Differenz deuten zu können, muss ich bei meiner obigen Angabe bleiben. Auch über die lösliche Verbindung des Albumins mit CO_2 macht Golding-Bird dieselben Angaben. Als Zahlen-Belege für obige Angabe diene nachstehendes:

20 C. C. der verschiedenen Lösungen wurden mit je 0,1 Grm. Eiweiss 24 Stunden lang aufgestellt; nach dieser Zeit fand sich in einer Lös. v. 0,5167 p. C. bas. phosphors. Natron 0,0765 p. C. Albumin.

"	"	"	"	3,356	"	"	"	"	0,268	"	"
"	"	"	"	0,837	"	kohlens. Kali			0,186	"	"
"	"	"	"	4,33	"	"	"	"	0,235	"	"
"	"	"	"	14,2	"	"	"	"	0,402	"	"

chens niederschlug. Um die Entfernung der Elektroden möglichst genau und constant zu machen, wurden dieselben mit ihren Dräthen in diametraler Stellung an einer Glasröhre befestigt, deren Durchmesser ungefähr 10 Millimeter betrug. Die zu prüfende Flüssigkeit wurde in ein hinreichend weites Reagensglas gefüllt, und die nun mit einer Kette verbundenen Elektroden in sie getaucht. Um jene von einander zu entfernen oder sie nähern zu können, ragten sie mit ihrem freien Rande einige Millimeter über die Glasröhre hervor. Wurde der Versuch in dieser Weise mit einer 0,25 p. C. Alkali-Albuminat haltigen Flüssigkeit angestellt, so war bei einer Entfernung der Elektroden von 5 Millim. nach Verlauf einer Minute bereits die positive Elektrode mit einem zarten Eiweisshäutchen bedeckt. Ersehen wir hieraus schon die grosse Empfindlichkeit des Alkali-Albuminats gegen den galvanischen Strom, so muss ich die Angabe Golding-Bird's doch bestätigen, dass die Ausscheidung des Albumins aus seiner sauren Verbindung sehr viel langsamer, und nie in Form eines continuirlichen Häutchens, sondern als eine diffuse Trübung in der Nähe der Elektrode erfolgt.

Der so gewonnene Eiweissniederschlag ist übrigens in destillirtem Wasser absolut unlöslich, löst sich aber bei Zusatz eines Alkalis. Eingäschert hinterlässt er immer noch einen wenn auch nur sehr geringen Rückstand, der sich in Wasser nicht, wohl aber in Salzsäure löst.

Zum Gelingen des Versuches ist es erforderlich dass kein überschüssiges Alkali oder freie Säure sich in der Lösung befindet. Letzteres ist leichter zu erlangen, da sich das Acid-Albumin bei überschüssiger Säure in Wasser nicht löst. Um ersteres zu erreichen, schütte ich in eine diluirte Kali- oder Natronlösung so lange Eiweiss, bis nach 24stündigem Stehen ein Theil desselben ungelöst bleibt.

Demnach erscheint das Albumin als ein Körper, der nur in seiner Verbindung mit einem Alkali (wie das zuerst Davy ausgesprochen hat) oder mit einer anorganischen Säure (Golding-Bird) löslich ist, der daher schwachen Säuren gegenüber als Säure, stärkeren gegenüber als Base fungirt. Es nimmt den neutralen kohlen sauren Salzen einen Theil

ihres Alkalis und ändert sie in saure Salze, es setzt das neutrale harnsaure Kali in das schwerer lösliche saure Salz um, und verbindet sich mit einem Theil des Kalis zu Kali-Albuminat; ja es vermag sogar dem basischen phosphorsauren Natron einen Theil der Base zu nehmen. Es verhält sich dagegen vollkommen indifferent gegen zweifach-kohlensaures Natron, sowie gegen alle übrigen alkalischen Salze mit stärkerer Säure als CO_2 .

Um die ungemeine Empfindlichkeit des Albumins gegen den galvanischen Strom kennen zu lernen, genüge die Anführung des folgenden Versuches: Aus einer ungemein schwachen Lösung, in der *Acid. nitr.* und Kochen grade nur eine leichte Trübung bewirkten, und die wohl etwa 0,2 p. C. Alkali-Albuminat enthielt, wurde durch ein 1 Minute langes Eintauchen der Elektroden ein feines Häutchen gewonnen, dasselbe in destillirtes Wasser gebracht und durch Zusatz eines Tropfens Ammoniaklösung darin gelöst. Die Menge des Wassers war ebenso gross, wie bei der ursprünglichen Lösung. Um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, wurde die Lösung so lange vorsichtig erwärmt, als noch Ammoniakdämpfe aufstiegen. Wurden nun in diese Lösung, die beim Kochen, wie bei Zusatz von *Acid. nitr.* vollkommen klar blieb, die Elektroden getaucht, so erfolgte die Ausscheidung auch dieses Minimums fast momentan.

Von weiterem Interesse war es nun, nachdem einmal das Verhalten der einfachen Lösung einer Albumin-Verbindung gegen den galvanischen Strom feststand, den Einfluss zu prüfen, den das gleichzeitige Vorhandensein anderer Salze auf den Vorgang hat.

Meine ersten Versuche in dieser Richtung wurden mit unverdünntem Hühnereiweiss angestellt. Auch hier erfolgte sehr bald nach Einsenkung der Elektroden ein Niederschlag am + Pol, der aber durch die gleichzeitige Gasentwicklung leicht abgerissen und an die Oberfläche gebracht wurde; gleichwohl ist die Ausscheidung ungemein energisch, und nach Verlauf einiger Stunden ist die Elektrode mit einer dicken weissen Schicht bedeckt, die in dem consistenten Eiweiss als eine continuirliche Hülle

stehen bleibt, sobald man jene heraushebt. Wunderbarer Weise aber findet man, falls der Versuch hinreichend lange dauerte auch die negative Elektrode mit einer dicken Schicht vollkommen klaren gallertigen Alkali-Aluminat's bedeckt, die derselben auch so innig anliegt, dass man sie mit ihr heraushebt. Wie ich glaube bildet sich diese Gallerte durch das in Ueberschuss freiwerdende Alkali, das sich eben im Ueberschuss mit dem ihn zunächst befindlichen Albumin verbindet.

Jedenfalls lehrten mich diese Versuche, dass das gleichzeitige Vorhandensein andrer leichter Elektrolyte, von nicht zu übersehendem Einfluss auf den Vorgang war. Wurde statt des unverdünnten verdünntes Eiereiweiss benutzt, so blieb das Auftreten jenes gallertigen Albumin-Kalis aus, während die Ausscheidung am $+$ Pol nicht minder lebhaft erfolgte, und unzweifelhaft spielte auch hier die gleichzeitige Zersetzung der Salze, das Freiwerden anorganischer Säure eine sehr bedeutende Rolle.

Versuche die ich ferner mit vollkommen klarem Blutserum (Kaninchenblut), unverdünntem und verdünntem anstellte, gaben vollkommen negative Resultate. Trotz der lebhaften Gasentwicklung an den Elektroden erfolgte keine Eiweissausscheidung. Wurde aber das stark alkalisch reagirende Serum vorher genau neutralisirt, so genügte das Einsenken der Elektroden, um augenblicklich das Eiweiss durch Gerinnung am $+$ Pole nachzuweisen.

Da es ziemlich unwahrscheinlich blieb aus der Beobachtung so complicirter Flüssigkeiten eine klare Einsicht in den Vorgang bei gleichzeitigem Vorhandensein anorganischer Salze zu gewinnen, wurden gleiche Mengen einer 0,25 p. C. Albumin-Kali haltenden Lösung mit ziemlich gleichen Mengen verschiedener löslicher Salze in gesonderten Gefässen gemischt; so gewann ich verschiedene Proben Albuminlösung mit je nur einem Salze, die ich nun nach einander der Elektrolyse unterwarf. Geprüft wurde so der Einfluss von Chlornatrium, phosphorsaurem Natron, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Kali, kohlensaurem Kali, einfach und doppelt kohlensaurem Natron, *Kali causticum*. Bei gleicher Strom-

intensität, bei gleicher Entfernung der Elektroden erfolgte bei Anwesenheit von schwefelsauren, salpetersauren, phosphorsauren und Chlor-Verbindungen die Ausscheidung momentan mit dem Einsenken der Elektroden, aber sehr viel massenhafter, als bei reiner Lösung von Kali-Aluminat. Stehen die Elektroden sehr nahe, so sieht man das ausscheidende Albumin in Strömchen zu dem + Pole ziehen, dieselben ziehen von allen Seiten auch von der gegenüberstehenden Elektrode, wodurch leicht die Täuschung entsteht, als ob auch am — Pol Eiweiss ausscheidet; man braucht dann nur die Elektroden ein wenig von einander zu entfernen, um sich davon zu überzeugen, dass eine solche Ausscheidung eben nur scheinbar auch hier erfolgt. Die massenhaftere Ausscheidung des Albumins kommt jedenfalls auf Rechnung der durch gleichzeitige Zersetzung freiwerdenden Säuren.

Die Gegenwart der kohlensauren Alkalien oder freier Alkalien verhindert oder verzögert doch wenigstens die Ausscheidung des Albumins; nach einstündiger Wirkung des Stromes war in allen meinen Versuchen noch keine Spur Albumin frei geworden. Hieraus erklärt sich auch das negative Resultat, das ich bei Benutzung alkalisch-reagirenden Blutserums erhielt, und das schnell in ein positives überging, wenn man vorsichtig und genau das kohlensaure Alkali in essigsames verwandelte.

Die zunächst von Porret*) und Daniell angestellten, von Wiedemann weiter ausgeführten Versuche über die mechanische Wirkung des galvanischen Stromes auf Flüssigkeiten, hatten schon früher in mir die Idee angeregt den Einfluss desselben auf die Vorgänge der Diffusion zu prüfen. Um denselben gleich auf Eiweiss-Diffusion anzuwenden hatte ich mir jedoch zunächst die Frage gestellt, welchen elektrolytischen Einfluss übt der Strom auf Eiweisslösung; so entstanden die nachstehenden Versuche, deren Resultate im Wesentlichen mit jenen Golding-Bird's stimmen, und mit denen ausgerüstet ich weiter an die mir vorliegende Frage gehen konnte.

*) Vergl. *Annals of Philosoph.* Jul. 1816. *Poggend. Ann.* XII. 6. 18.

Es wurden zu den Versuchen Glaszylinder benutzt von 5 Mm. Radius, die in fünftel C. C. getheilt, sehr leicht noch zehntel C. C. schätzen liessen, das untere Ende war durch menschliches Amnion geschlossen, auf dessen Innenfläche in einem der Cylinder eine Platin-scheibe von ziemlich demselben Durchmesser ruhte. In diesem Innencylinder, der durch einen Kork gesteckt in einem grösseren cylindrischen Aussengefässe hing, befand sich die Eiweisslösung; in letzterem destillirtes Wasser; beide Flüssigkeiten standen beim Beginn des Versuches in gleichem Niveau. In den einen Innencylinder (A) führte ein Platindrath bis auf die auf der Membran ruhende Platte, in das ihm zugehörige Aussengefäss ebenfalls ein Platindrath, der mit einer Platinplatte endete; letztere war senkrecht gebogen, so dass sie fast parallel zu der in A und zwar etwa 5 Mm. von ihr entfernt verlief. Ein zweiter von derselben Glasröhre geschnittener, ebenfalls graduirter Cylinder (B) wurde ganz in derselben Weise vorbereitet, nur dass die Platinplatten und Dräthe fortblieben und in das Aussengefäss (b) gesteckt.

Die Fragen, die ich mir stellte waren:

1) welche Veränderung erleidet der zum Eiweiss gehende Wasserstrom; 2) welche der Uebergang des Albumins zum Wasser, durch Einschaltung der Diffusions-Vorrichtung in einen galvanischen Strom.

I. Versuch.

In A werden 2 C. C. einer mässig concentrirten Lösung von reinem Natron-Albumin; in a 10 C. C. *Aqua destillata* gefüllt; beide Flüssigkeiten in gleiches Niveau gebracht und der Platindrath in A mit dem positiven, der in a mit dem negativen Pole einer aus 4 Bunsen'schen Elektromotoren-Paaren bestehenden Kette in Verbindung gebracht.

In B wurde die gleiche Menge derselben Albuminlösung, in b die gleiche Menge Wasser gefüllt, und beide einer einfachen endosmotischen Ausgleichung überlassen. Die anfangs sehr lebhafte Wasserzersetzung in A und a liess bald nach, die positive Elektrode bedeckte sich mit einer dicken Schicht festen Albumins. Nach Verlauf von

6 Stunden war die Flüssigkeit in A circa um $\frac{2}{3}$ C. C. gefallen, in a um etwas gestiegen, so dass der Verlust nur zum kleineren Theil der Wasserzerlegung zuzuschreiben war.

In B. war in derselben Zeit das Niveau um 1 C. C. gestiegen.

II. Versuch.

Die Anordnung war im Ganzen dieselbe, nur wurden in A und B nur 1,5 C. C. Albuminlösung derselben Concentration gefüllt.

Nach 2 Stunden war die Flüssigkeit in A um 0,4 Cub.-Ctm. gefallen, in B um 0,5 C. C. gestiegen.

III. Versuch.

Wurde bei übrigens gleicher Anordnung und gleicher Menge der Flüssigkeiten wie in II, in A die negative, a die positive Elektrode geleitet, so war nach 2stündiger Dauer des Versuchs das Niveau in A um 0,5 C. C. gestiegen. Zu erwarten stand eigentlich ein stärkeres Steigen; wenn dasselbe nicht erfolgte, so rührt das wohl nur von der im Ganzen nur geringen elektromotorischen Kraft, die bei der Grösse der Eiweissoberfläche dem Atmosphärendruck nicht das Gleichgewicht halten konnte.

Aus allen drei Versuchen lässt sich aber meine erste Frage dahin beantworten, dass auch *die Diffusion von Eiweiss in destillirtes Wasser durch gleichzeitige Wirkung eines galvanischen Stromes ihre wesentliche Veränderung schon dadurch erleidet, dass der Wasserstrom nicht nothwendig zu der Albuminlösung, vom weniger dichten zum dichteren Medium, sondern stets zum negativen Pol, unter Umständen also gradezu vom dichteren zum weniger dichten Medium gehen kann, dass also keine Ausgleichung der Concentration erfolgt.*

Was die zweite Frage betrifft,*) so wurde das Uebergehen des Albumins zum Wasser ganz durch die Rich-

*) Aehnliche Versuche sind bereits von Ludwig gemacht und der Versammlung der Naturforscher in Wien 1856 mitgetheilt. Mir sind dieselben nur aus den sehr kurzen Sitzungsprotokollen bekannt,

tung des galvanischen Stromes bestimmt, und zwar um so vollständiger, als man die einfache Endosmose vermied, d. h. je näher man die Elektroden einander brachte.

1) Wurde der Versuch in der Art eingerichtet, wie vorhin angegeben, so dass die Platinplatte unmittelbar auf der Innenfläche der Scheidewand ruhte und stand jene mit der positiven Elektrode in Berührung, so liess die offenbar gleichfalls positiv elektrische Scheidewand kaum Spuren von Eiweiss durch, es bedeckte dasselbe vielmehr sehr bald in Form eines festen Häutchens die Elektrode, so weit sie in die Lösung tauchte, und liess sich mit ihr herausheben.

2) Wurde bei übrigens gleicher Richtung des Stromes (in Bezug auf die Gefässe) das Eiweiss in den äussern, Wasser in den innern Cylinder gefüllt, so ging gleichfalls kein Albumin zum Wasser, sondern bedeckte nach fast 12stündiger Dauer des Versuches als eine äusserst derbe feste Schicht die positive elektrische Scheidewand und zwar auf der nach aussen gerichteten Fläche. Die negative Elektrode war frei.

3) Wurde wie Anfangs Eiweiss in das Innengefäss, Wasser in das äussere gefüllt, und statt der Platinplatte ein Platindrath als negative Elektrode in ersteres geführt, und zwar so, dass sie wohl 1—2 Millim. von der Mem-

und aus ihnen erfahren wir, dass Ludwig mit einer dem Blutserum ähnlichen Flüssigkeit experimentirte und diese durch eine Thonzelle in Wasser diffundiren liess, während er einen galvanischen Strom gleichzeitig durch die Vorrichtung leitete; dass ferner bei dieser Anordnung eine dem Speichel ähnliche Flüssigkeit übertrat. Der Bericht sagt nichts von der Richtung des Stromes zum Apparat, ich bin daher nicht im Stande zu beurtheilen, in wie weit Ludwig's Versuche den meinigen gleichen. Dieselben waren bereits beendet, als mir Ludwig's Mittheilung bekannt wurde, ich zögerte daher bisher mit ihrer Veröffentlichung, die ich jetzt nicht länger beanstande, nicht etwa um meinem verehrten Freunde den Ruhm streitig zu machen, zuerst diesen Weg betreten zu haben, sondern von der Anschauung ausgehend, dass eine Beobachtung an Werth gewinnt, wenn sie gleichzeitig und unabhängig von verschiedenen Seiten gemacht wurde.

bran entfernt blieb, dann bis zu gleicher Entfernung ihr die positive Elektrode von der andern Seite (im Wasser) genähert, so ging das Albumin ungemein schnell zum Wasser über, vertheilte sich zum Theil in demselben (und zwar offenbar mit dem Alkali) zum grossen Theil aber bedeckte es sehr schnell den positiven Pol. Es erfolgte also nicht nur eine einfache Zerlegung des Alkalialbuminats, sondern es wurde gerade die Strömung des letztern zum Wasser beschleunigt. Zur Controlle stellte ich gleichzeitig gleiche Mengen Eiweiss und Wasser in zwei Apparaten zur Diffusion auf, von denen nur der eine (A) von einem galvanischen Strom durchzogen wurde. Nach Verlauf von circa 3 Stunden wurde der Versuch unterbrochen und die Aussenflüssigkeiten auf Eiweiss untersucht. In A gab *Acidum nitricum* einen äusserst voluminösen Niederschlag, während dieselbe die andere Aussenflüssigkeit nur schwach trübte.

4) Am auffallendsten war das Resultat des folgenden Versuchs, indem die membranöse Scheidewand durch die auf ihr und in der Eiweisslösung ruhende Platinplatte elektronegativ, das Wasser im Aussengefäss elektropositiv gemacht wurde. Da die ganze Zurichtung des Apparates es nicht gut zulässt, zu verhindern, dass die Membran ein wenig Albumin noch vor Schliessung der Kette imbibirt, so erfolgte momentan, so wie der Schluss erfolgt, ein geringer Niederschlag auf der positiven Elektrode im Wasser, weiter aber liess die negativ erregte Membran selbst nach mehrstündiger Dauer des Versuches kein Eiweiss durch; dasselbe blieb offenbar unzerlegt auf der negativen Seite des Apparats, und weder Kochen noch *Acidum nitricum*, noch das Millon'sche Reagens zeigte auch nur eine Spur von Eiweiss im Wasser.

Ganz ähnliche Resultate erhielt ich, wenn statt der Eiweisslösung Blutserum genommen wurde.

5) Der Cylinder (A) enthielt 1,5 C. C. Blutserum (vom Hunde), das dazu gehörige Aussengefäss (a) 10 C. C. destillirtes Wasser; die Platinplatte auf der Innenfläche der Scheidewand (im Serum) stand mit der negativen, das Wasser mit der positiven Elektrode in Berührung. Gleich-

zeitig wurde auch der Cylinder (B) mit 1,5 C. C. Serum in (b) mit 10 C. C. *Aq. dest.* getaucht, und ohne gleichzeitige Wirkung eines Stromes 3 Stunden lang so gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit fand sich in (a) keine Spur von Eiweiss, während in der Flüssigkeit in (b) schon ein Tropfen Salpetersäure eine entschiedene Trübung bewirkte, die beim Kochen sich ballte.

6) Wurde hierauf in (A) von Neuem 1,5 C. C. Serum in (a) 10 C. C. Wasser gefüllt, und in jenes die positive, in letzteres die negative Elektrode geführt, und zwar so, dass die Membran selbst wieder positiv elektrisch wurde, so war nach 3 Stunden das Niveau in A wohl um 0,1 C. C. gefallen, die Elektrode war mit Eiweissniederschlägen bedeckt; in der stark alkalischen Aussenflüssigkeit (a) fanden sich aber gleichwohl schon durch *Acidum nitricum* leicht nachweisbare Mengen Albumin. Letzteres erklärte sich dadurch, dass ich als Scheidewand das sehr dünne menschliche Amnion gewählt hatte, das durch das auf dasselbe ruhende Platinplättchen und Platindrath zumal es schon in mehreren Versuchen gedient hatte, sehr gedehnt war, so dass die Platinplatte nicht eben die ganze Fläche berührte, also auch nicht die ganze Fläche für Eiweiss impermeabel gelten konnte. Ein nochmaliger Versuch mit Blutserum desselben Thieres und derselben Anordnung, indem ich mich des Pericardiums vom Hunde als schliessende Membran bediente, war unter sonst übrigens gleichen Verhältnissen so gut wie gar kein Eiweiss übergegangen. Die eingedampfte Flüssigkeit, die weder durch *Acid. nitr.* noch durch Millon's Ragens getrübt wurde, schwärzte sich bei Anwendung der Glühhitze kaum; während aus einem zweiten gleichzeitig und ebenso zugerichteten Cylinder, bei gleicher Dauer und Menge schon durch Salpetersäure nachweisbare Mengen Albumin übergegangen waren, die beim Einäschern eine nicht unbedeutende Kohle zeigten.

Es geht aus diesen Versuchen, die nur als die Repräsentanten verschiedener Combinationen aus einer grossen Reihe herausgenommen sind, unzweifelhaft hervor, dass die Richtung des galvanischen Stromes von sehr gewichtigem Einfluss auf die Eiweissdiffusion ist, dass sein elek-

trolytisches Verhalten das Eiweiss stets dem positiven Pole zutreibt, dadurch, je nachdem, den Uebergang desselben bald beschleunigt, bald verzögert, ja ihn geradezu unmöglich machen kann, wenn man die scheidende Membran selbst mit einem der Pole in leitende Verbindung bringt. Und zwar erfolgt unter letzteren Bedingungen Ausscheidung des Albumins an der positiv, dagegen Verharren desselben in seiner löslichen Verbindung bei negativ elektrisch erregter Membran.

Nachträglich sei noch bemerkt, dass ich mich bei allen Diffusionsversuchen, wegen des durch die grössere Flüssigkeitsschicht und Einschaltung einer thierischen Membran vergrösserten Leitungswiderstandes, einer etwas stärkern, aus 4 Bunsen'schen Elektromotoren-Paren zusammengesetzten Kette bediente.

III.

Ueber die holländische Flüssigkeit

sind von Ad. Würtz (*Compt. rend.* 1857 t. XLV. (No. 6.) p. 228.) Versuche gemacht worden, um deren Stellung zu den eigentlichen Aethylverbindungen, welchen es sich nach Regnault's Versuchen nicht anschliesst, aufzuklären.

Der gechlorte Chlorwasserstoffäther, $C_4H_4Cl_2$, unterscheidet sich vollständig von dem ihm isomeren Körper, der holländischen Flüssigkeit, und ähnliche Verschiedenheiten sind zwischen den Substitutionsprodukten dieser Körper vorhanden. Alle diese gechlorten Verbindungen bilden zwei vollkommen verschiedene Reihen. Die eine dieser Reihen, die des Chlorwasserstoffäthers, schliesst sich dem Alkohol an, die andere, die der holländischen Flüssigkeit, nähert sich dem Glykol.

Wenn man bei niedrig gehaltener Temperatur zu Glykol Phosphorchlorid in kleinen Portionen zusetzt, so entsteht eine sehr lebhafte Reaction; es entwickelt sich reichlich