

Die wässrigen Lösungen der Polysulfide (von Na, K, NH_4 , Ca usw.) bieten unterm Ultramikroskop ganz ähnliche Erscheinungen. Die Lichtempfindlichkeit ist weniger ausgesprochen als bei den Schwefellösungen; doch erscheint bei intensiver Belichtung die lichtnebelartige Mizellarphotophase bald; sie wird von zahllosen feinen Mizellen gebildet, welche ganz gleiche Farbe, gleiches Aussehen und Verhalten zeigen, wie diejenigen der Photophase der S-Lösungen, so daß es wahrscheinlich erscheint, daß wir auch in diesem Falle mit einer Ausscheidung durch die aktinische Wirkung, von unlöslichem Schwefel S_μ in kolloider Form zu tun haben.

Ebenfalls lichtempfindlich ist die wässrige Lösung des Natriumsulfhydrats ($\text{NaHS} + \text{aq.}$); doch tritt hier die Photophase in ganz anderer Weise auf wie bei den Polysulfiden, indem die Mizellen, woraus sie besteht, anfangs vereinzelt auftreten und sich nach und nach ziemlich langsam vermehren. Diese Mizellen sind sehr gleichmäßig, ziemlich groß¹⁾, von bleichgelber

¹⁾ Die aus farbigen Ringen bestehenden Beugungsscheibchen, welche bei zu hoher oder zu tiefer Einstellung des Objektivs auftreten, können einigermaßen zur Charakterisierung der absoluten Größenordnung der Mizellen dienen, indem, sobald diese Größe unter ein gewisses Maß herabsteigt, diese Beugungsfiguren so lichtschwach werden, daß sie nicht mehr sichtbar sind. Die kritische Größe, bei welcher diese Sichtbarkeit aufhört, hängt aber von der optischen Zusammenstellung des Mikroskops ab.

Die Mizellen der Photophase bei Natriumsulfhydrat zeigen alle sehr deutliche Beugungsscheibchen, während bei Schwefel- und Polysulfidlösungen diese Mizellen, wegen der viel kleineren Dimensionen, mit

Farbe, nicht funkelnd. Die Fixierung auf der Glasfläche geschieht ziemlich langsam²⁾. Die Photophase bildet sich am leichtesten dort, wo zufällig größere Körper am Grunde des Präparates sich befinden, welche das Licht ringsherum stark reflektieren.

Eine Reversion dieser Reaktion im Dunkeln findet bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt.

Die Lösungen der einfachen Sulfide der Alkalimetalle (NaS , KS usw.) sind dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht lichtempfindlich. Bei der leichten Zersetzbarkeit dieser Lösungen ist es sehr schwierig, dieselben frei von suspendiertem Schwefel zu erhalten, indem ganz kurze Berührung mit der Kohlensäure enthaltenden Luft genügt, um Ausscheidung von Schwefel in mikroskopischer und submikroskopischer Form zu bewirken³⁾.

Die sorgfältig filtrierte wässrige Lösung von Natriumthiosulfat enthält ebenfalls zahlreiche bleiche Mizellen, welche häufig eine regelmäßige Anordnung in Stäbchenform zeigen. Diese Lösung wird bei Zimmertemperatur aber durch die Belichtung kaum oder nicht verändert.

Lausanne, im Februar 1911.

einem sehr gut korrigierten Objektiv von 4,2 Millimeter Brennweite (D Zeiss) keine Scheibchen zeigen.

²⁾ Diesen Typus der Mizellarphotophase könnte man als „sternhaufenartig“ bezeichnen, im Gegensatz zur „lichtnebelartigen“ der Polysulfide, Schwefellösungen usw., und der „diffusen“ Photophase, wo die Mizellen in der ganzen Flüssigkeit gleichmäßig verteilt sind.

³⁾ Die Papierfilter, durch welche diese Sulfidlösungen filtriert werden, nehmen in kurzer Zeit eine bläulichgraue Farbe an.

Gleichzeitige Ausflockung zweier Kolloide.

Von F. W. Tiebackx.

(Eingegangen am 6. Januar 1911)

Gelegentlich einer Untersuchung über Oel-emulsionen beobachtete ich, daß 6 Proz. Essigsäure eine 15prozentige Sesamölemulsion mit 5 Proz. Gummiarabikum leichter ausflockt als Normalsalzsäure. (Der Emulsion war etwas Gelatine zugesetzt worden, um zu prüfen, ob diese als Schutz dienen könnte.) Bei der Ausflockung wurden zwei Schichten gebildet, eine Oelschicht und eine Gelschicht. Bei etwas mehr Gelatine klärte sich die untere Flüssigkeit sofort und die Gelschicht wurde größer, durch Hinzufügen von Salzsäure verschwand sie.

Um diese Erscheinung zu verfolgen wurde gut ausgewaschene Gelatine, 1:200, in Wasser gelöst, und eine vierprozentige Gummiarabikumlösung nach dem Arzneibuch verwendet. Wurde zur Gelatinelösung Essigsäure zugesetzt und die Gummilösung beigefügt, so entstand eine Trübung wie bei zwei sich entmischenden Flüssigkeiten. Andere Säuren gaben bei größerer Verdünnung dieselbe Erscheinung wie folgende Tabelle zeigt (s. S. 199 oben).

Weinsäure ergab ungefähr das gleiche wie Zitronensäure. Bei der Tragantlösung bekommt

2 ccm Gelatine 0,5 Proz. + 2 ccm Gummilösung 2 Proz. versetzt mit							
2 ccm HCl Norm.	Lösung	2 ccm H ₂ SO ₄ Norm.	Lösung	2 ccm Essigsäure Norm.	Lösung	2 ccm Zitronensäure Norm.	Lösung
4	klar	4	klar	5	Ausflockung	1	klar
1	"	1	"	4	"	4/5	Ausflockung
1/30	"	1/30	"	1	"	3/5	"
1/25	klärt sich	1/25	klärt sich	1/10	"	2/5	"
1/20	Ausflockung	1/20	Ausflockung	1/20	klärt sich	1/5	"
1/10	"	1/10	"	1/40	klar	1/25	"
1/50	"	1/50	"	—	—	1/20	klärt sich
1/100	klärt sich	1/100	klar	—	—	1/50	klar
1/125	klar	1/125	—	—	—	1/60	—
1/200	—	1/200	—	—	—	—	—

man dieselbe Erscheinung; aber diese ist nur in geringem Maße mit der Gelatinelösung mischbar.

Eine 20 prozentige Gummilösung ergab keine Ausflockung mehr.

Wird die trübe Lösung filtriert so geht sie klar durch das Filter. Die ausgewaschene Fällung gibt mit heißem Wasser ein trübes Filtrat; löst sich nicht beim Kochen, wohl aber in Säuren.

Die benötigte Säuremenge hängt von der Quantität Gummi ab: 2 ccm 0,5 prozentige Gelatine + 2 ccm Gummi 16 Proz. + 4 ccm 1/50 Norm. HCl ergab Opaleszenz, die bei weiterem Säurezusatz verschwindet (Säure zu stark). 2 ccm 0,5 prozentige Gelatine + 2 ccm Gummi 5 Proz. + 2 ccm 1/50 Norm. HCl starke Ausflockung; 2 ccm 0,5 prozentige Gelatine + 2 ccm Gummi 2,5 Proz. + 1 ccm 1/50 Norm. HCl starke Ausflockung; 2 ccm 0,5 prozentige Gelatine + 2 ccm Gummi 1 Proz. + 5 Tropfen 1/50 Norm. HCl starke Ausflockung; 2 ccm 0,5-prozentige Gelatine + 2 ccm Gummi 0,5 Proz. + 3 Tropfen 1/50 Norm. HCl starke Ausflockung; 2 ccm

0,5 prozentige Gelatine + 2 ccm Gummi 0,2 Proz. + 1 Tropfen 1/50 Norm. HCl Ausflockung.

Die Ausflockung ist am stärksten, wenn Gelatine und Gummi in ungefähr gleicher Quantität anwesend sind: 400 ccm 0,4 prozentige Gelatine + 100 ccm zweiprozentiges Gummi versetzt mit 50 ccm sechsprozentiger Essigsäure, filtriert, das Filtrat eingedampft, ergaben eine Trockensubstanz von zirka 0,200 g, was ein Beweis dafür ist, daß Gelatine und Gummi sich zum größten Teil auf dem Filter befinden müssen.

Bei Gummigelatinesolen werden also die beiden Kolloide von sehr verdünnten Säuren gleichzeitig ausgeflockt; die Ausflockung geht am besten vor sich, wenn die Säure rasch hinzugefügt wird. Die Flüssigkeit klärt sich dann völlig und das Koagulum bekommt nach einiger Zeit ein gelatinöses Aussehen. Eine Volumänderung war nicht bemerkbar. Wird zu den frisch entstandenen Flocken mehr Säure hinzugefügt, so trübt sich die Flüssigkeit, bis sich alles wieder löst, und auch jetzt ist die Säuremenge vom Gummi abhängig.

20 ccm 0,7 Prozent. Gelatine	}	+ 5 ccm 2 prozentiges Gummi	+ 8,8 ccm 1/35 Norm. HCl	Mittelwerte	klärt sich
		+ 10 " " "	+ 14,7 " " "	" "	" "
		+ 15 " " "	+ 18,6 " " "	" "	" "
		+ 20 " " "	+ 22 " " "	" "	" "
		+ 40 " " "	+ 35,5 " " "	" "	" "

Bei Aenderung der Gelatinekonzentration ist der Einfluß nicht groß. Es wird also bei dem Säurezusatz eine Adsorptionskurve durchlaufen.

Die Erstarrung bei Gelatinegummigemischen geschieht kontinuierlich bei Konzentrationsänderungen der Kolloide.

Die Fällung macht unter dem gewöhnlichen Mikroskop den Eindruck, daß die Gelatine von Gummi umschlossen ist.

Den Vorgang erkläre ich mir so: Die Säuren werden stark vom Gummi adsorbiert und laden dieses positiv; für HCl bei weniger

als 1/500 Norm.; hat die nicht adsorbierte Säure eine Konzentration erreicht von 1/100 norm. (HCl), so wird auch die Gelatine positiv¹⁾, zwischen diesen beiden Grenzen liegt die Flockungszone. Von Salzen werden die Säuren verdrängt.

Wenn dem so ist, dann wird man erwarten, daß auch bei geringem Gummigehalt keine Peptisation, d. h. ein Wiederdisperswerden stattfinden

¹⁾ Nach W. B. Hardy (Gedenkboek J. M. van Bemmelen 1910) ist Gelatine isoelektrisch bei 1/100 Norm. HCl.

wird unter $\frac{1}{100}$ norm. (HCl); dies trifft zu. Wird diese Grenze überschritten, so erfolgt beim Verdünnen wieder Trübung. In der Wärme tritt die Lösung früher ein als in der Kälte; die Adsorption nimmt ja bei Temperaturerhöhung ab.

Unter dem Einfluß des elektrischen Stromes 1 Volt/cm wird dann auch bei Gelatine-Gummigemischen die rotgefärbte Gelatine in der Mitte des Rohres ausgeschieden. Bei dem durch ein Tröpfchen $\frac{1}{100}$ norm. HCl getrüben Sol wird die Gelatine von der Kathode abgestoßen, und die Flüssigkeit klärt sich hier und wird farblos. Bei mehreren Tropfen HCl wird die Gelatine bis zur vollständigen Klärung an der Kathode ausgeflockt, was auch der Fall war bei reiner Gelatine mit Salzsäure.

Wenn die Fällung nicht allzuweit eingetrocknet ist, so klebt sie nicht am Filter, läßt man sie aber eintrocknen, so ist sie davon nicht mehr zu entfernen; beim Eintrocknen wird Säure abgegeben und die Säure + Gummi — Gelatineadsorptionsverbindung wird gespalten. Dies erinnert an eine Beobachtung von W. Spring (Gedenkbuch van Bemmelen 1910).

Der Niederschlag aus dem Gelatine-Gummisol.

Die Frage, ob hier irgendwelche Verbindung zustande kommt, und wie diese Erscheinung vor sich geht, erscheint mir äußerst wichtig, denn der Vorgang zeigt eine große Ähnlichkeit mit der Wechselwirkung von Toxinen, Antitoxinen, der Fällung von Gelatine durch Tannin und der Kaseinpräzipitation.

Daß hier Adsorption vorliegt, nicht Bindung im chemischen Sinne, geht wohl daraus hervor, daß:

1. Die Säure durch Auswaschen oder beim Trocknen auf 110° zu entfernen ist. (Der Niederschlag ist dann wieder löslich und zeigt mit Säure die Koagulation aufs neue. Bei nicht lang dauerndem Waschen löst er sich, selbst in der Siedehitze, nicht);

2. Die Säure sich durch Salze ersetzen läßt; am besten durch Karbonate, Tartrate, Zitrato, Phosphate, Azetate; weniger leicht durch Sulfate, Chloride, Bromide, Jodide. Die Kationenreihe ist $\text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Mg} > \text{Zn}$;

3. Das Koagulum reagiert mit den Reagenzien auf Gummi z. B. FeCl_3 verdünnt, basisches Bleiazetat, Alkohol, auf Gelatine mit Alkohol und Tannin, wie wenn beide gesondert wären.

4. Das H_2SO_4 z. B. etwas stärker adsorbiert wird als HCl und der Säurezusatz beim Wiederauflösen der Fällung eine Adsorptions-

kurve durchläuft. Endlich dadurch, daß die Fällung in Zusammensetzung variiert.

Die Säure wird hauptsächlich vom Gummi adsorbiert; dies folgt daraus, daß die gebildeten Flocken im Ueberschuß von Gummi löslich sind, nicht bei Hinzufügen von Gelatine, und daß das hinzugefügte Säurequantum vom Gummigehalt abhängig ist. Ist die Säuremenge zu groß, so ist dieser Ueberschuß mit Gummi fortzunehmen; filtriert man jetzt, so bekommt man mit Gelatine wieder Ausflockung; die Säure hat sich also über das Gummi verteilt.

Bei dem Fällungswert wird die Gelatine vom Gummi umhüllt; dieser Zustand ist als disperse Phase unbeständig, daher Ausflockung. Zu dieser Umhüllung muß das Gummi auf ein bestimmtes Potential gebracht werden; wird die Gelatinekonzentration zu groß, z. B. über 2 Proz., oder die Gummilösung z. B. 20 Proz., so ist die dazu erforderliche Säuremenge zu groß, weil jetzt die Gelatine positiv wird, es folgt also keine Ausflockung.

Daß das Gummi die Gelatine im Koagulum umhüllt, kann man sehr schön beobachten, wenn man das Koagulum vergleicht mit einem künstlich ohne Säure hergestellten Gele.

Das Koagulum quillt im KOH, im Säureüberschuß, in Salzen auf.

Sehr hübsch tritt dies hervor, wenn man das Koagulum in KOH + Phenolphthalein quellen läßt, es wird durchsichtig und blaßrosa gefärbt; wird jetzt Säure bis Fällungswert zugesetzt, so entfärbt es sich wieder, schrumpft wieder bis zu einem undurchsichtigen Gebilde zusammen (originelles Aussehen), um bei nachherigem Säureüberschuß wieder aufzuquellen.

In Salzen $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ Mol findet gute Quellung statt und die Anionenreihe $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{CO}_3$, die Kationenreihe $\text{K} > \text{Na}$, Alkalien $> \text{Erdalkalien} > \text{Zn} > \text{Mg}$ tritt deutlich zutage. Rhodan setzt sich etwas außer der Reihe, es wirkt lösend. Azetate, Phosphate quellen stark, das Na-Salizylat wenig. In verdünnten, von $\frac{1}{8}$ Mol Lösungen ab, und auch in ganz starken wird das gequollene Koagulum wieder opak; verdünnte CO_3 -Lösungen zeigen dies nicht und quellen beim Verdünnen stärker als die übrigen. Das mit H_2SO_4 hergestellte Koagulum wird mit BaCl_2 sofort trübe, wird vorher in NaCl gequollen, dann nicht mehr. In $\frac{1}{100}$ norm. HCl wird nicht gequollen, in stärkeren Lösungen wohl.

Das Koagulum wird in verdünnter K_1FeCy_6 -Lösung gelb gefärbt; wäscht man so lange aus, bis das überstehende Wasser mit ganz verdünntem FeCl_3 farblos ist, so beobachtet

		Fällung (Koagulum)	Künstliches Gel ²⁾
Reagens auf Gummi	Basisches Bleiazetat	Sofort ganz undurchscheinend. Nach einem Tag ist es hart	Trübt sich nur sehr allmählich. Nach einem Tag ist es noch ziemlich weich
	Verdünnte FeCl ₃ -Lösung	Oberfläche färbt sich braun	Färbt sich im Innern bräunlich
Reagens auf Gelatine	Alkohol	Außerlich gelblichweiß. Im Innern hornartig	Im Innern gelblichweiß. Außerlich hornartig
	Tanninlösung	Trübt sich allmählich bräunlich	Wird bald milchweiß
	Na ₂ SO ₄ -Lösung (entquellend auf Gelatine)	Quellend	Ändert sich wenig
	Rhodanammonium (stark quellend auf Gelatine)	Quellend	Sehr stark quellend bis lösend
	Wasser	Nichtquellend	Quellend
	Aeußerliches Aussehen	Nicht durchsichtig, weißlich	Wie Gelatinegel

man nach einiger Zeit blaue Flocken in der Lösung und das Koagulum wird grün gefärbt. In Kupferlösung wird das Koagulum intensiver grün gefärbt als die Lösung; man bekommt jetzt mit K₄FeCy₆ braune Flocken, das Koagulum zeigt nur eine schwächere Grünfärbung.

Wie oben erwähnt wirken Salze lösend auf die Flocken ein. Werden 5 ccm eines 0,8 prozentigen Gelatine- und 0,8 prozentigen Gummiols mit 2 ccm 1/100 Norm. H₂SO₄ versetzt, so wird die Koagulation am leichtesten bei verdünnten Lösungen von Karbonaten, Tartraten, Phosphaten, Azetaten, weniger leicht, von den Salzen der starken Säuren, wie Sulfaten, Chloriden, Bromiden und Jodiden, aufgehoben. Umgekehrt kann man bei Säureüberschuß den Ueberschuß mit Tartraten, Azetaten fortschaffen und wieder Koagulation bekommen. — Kuprisalze, Al-Salze in verdünnter Lösung flocken das Gummi-Gelatinisol aus; ich hoffe, hierauf weiter zurückzukommen.

Mittelst physiko-chemischer Messungen werden hier wohl genauere Resultate zu bekommen sein; ich habe leider nicht die Gelegenheit diese auszuführen.

Die verwendete Gelatine war prima käufliche, sie wurde gut ausgewaschen, 20 Stunden gequollt und bei 40–60° gelöst. Ein einziges Mal habe ich sie nach Mörner³⁾ hergestellt; sie ergab das gleiche Resultat. Der Fällungswert der Säuremenge ist, wie aus dem oben Erwähnten hervorgeht, vom Aschengehalt abhängig.

²⁾ Mit künstlich hergestelltem Gele wird Folgendes gemeint: Gelatine und Gummi werden im selben Verhältnis wie das Koagulum gelöst und im Exsikkator getrocknet; oder ein Stück Koagulum wird in Salzlösung gequollen, die Salzlösung entfernt, gelöst und im Exsikkator getrocknet. Auch das Koagulum war einige Tage im Exsikkator aufbewahrt. Die Masse war leicht zu schneiden und war hergestellt aus einem Sol, das so gut wie völlig ausgeflockt war. (Das künstliche Gel trübt sich allmählich mit verdünnten Säuren.)

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 28, 471 (1899).

Weiteres zur kolloidchemischen Analyse der Nephritis.

Von Martin H. Fischer¹⁾.

(Eingegangen am 2. Dezember 1910)

(Aus dem Joseph Eichberg-Laboratorium für Physiologie der Universität Cincinnati, Ohio, U. S. A.)

Was man unter Nephritis versteht, ist keineswegs leicht zu definieren. Gewöhnlich begnügen wir uns mit einer Aufzählung gewisser Merkmale und Symptome, aus deren Vorhandensein man seit Richard Bright's Arbeiten auf die Existenz dieses pathologischen Bildes

schließen kann. Was für Zeichen und Symptome wir anführen, das hängt von dem Autor ab, an den wir uns wenden, insbesondere davon, ob er das Problem von einem morphologischen, physiologischen oder klinischen Standpunkt aus betrachtet. Es ist natürlich ganz unzweifelhaft, daß all diese Symptome im Grunde auf irgendeine Weise zusammenhängen, daß man sie alle

¹⁾ Uebersetzt von Hans Handovsky, Wien.