

# Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

(„Kolloid-Zeitschrift“)

Wissenschaftliche und technische Rundschau

:: für das Gesamtgebiet der Kolloide ::

Herausgegeben von

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF  
Dresden - A. 2., Behrischstraße 2

Preis für den Band M. 12.--

Als ständigen Mitarbeiter haben wir neu gewonnen: Herrn Dr. Wm. Sutherland, Melbourne, Vict. Australia.

## Physikalisch-chemische Untersuchungen der Reaktionen zwischen Eiereiweiß und Essigsäure.

Von L. Zoja<sup>\*)</sup>.

(Aus dem Laboratorium für klinische Chemie und Mikroskopie an der medizinischen Klinik der Universität Parma.)

Als ich im Laufe dieses Jahres physikochemische Untersuchungen über die Nephrolyse durch verschiedene Substanzen anstellte, beobachtete ich, daß die Viskosität der Lösungen einiger Eiweißstoffe der Niere nach der Behandlung mit Essigsäure zunahm, noch während ich die Viskosität bestimmte. Ich zweifelte, ob dies auf eine Reaktion zwischen Essigsäure und Eiweißstoffen im allgemeinen zurückzuführen sei und untersuchte daher die Viskosität einiger Eiweißlösungen (Blutserum, Lösung roter Blutkörperchen in destilliertem Wasser, Exsudate, Eiereiweiß), nachdem ich dieselben mit Essigsäure behandelt hatte. Unter meinen Versuchsbedingungen fand ich die Erscheinung nur beim Eiereiweiß deutlich ausgesprochen. Eine Art Gelatinierung des Eiereiweißes durch Essigsäure wird übrigens schon von Hammarsten<sup>1)</sup> in seinem Lehrbuch erwähnt, und einige Forscher [Verdelli und Gabbi<sup>2)</sup>] haben versucht, sie beim Nachweis des Eiereiweißes im Harn zu benutzen. Es erschien mir der Mühe wert, den Verlauf dieser Reaktion näher zu untersuchen und ich möchte daher im folgenden meine Beobachtungen kurz zusammenfassen.

Um meine Versuchsbedingungen so einfach wie möglich zu gestalten, benutzte ich Eier-

eiweiß, das ich erst in fließendem, dann in destilliertem Wasser dialysiert hatte, so daß seine Leitfähigkeit, die zuerst  $K_{25} \times 10^{-5} = 926,3$  betragen hatte, nach einer 48stündigen Dialyse in fließendem Wasser auf  $K_{25} \times 10^{-5} = 33,4$  gesunken war und schließlich nach einer 24stündigen Dialyse in destilliertem Wasser nur noch  $K_{25} \times 10^{-5} = 18$  betrug.

Nach der Dialyse wurde das Eiweiß filtriert und zentrifugiert, um den Globulinniederschlag zu entfernen.

Fügt man zu dialysiertem Eiereiweiß Essigsäure hinzu, so beobachtet man, daß das Gemisch konsistenter wird, bis es schließlich sogar zu einer durchsichtigen Masse gerinnt, die sich aus dem Reagensglas nicht mehr ausgießen läßt. Je nach dem Mengenverhältnis zwischen Eiweiß und Essigsäure geht die Gelatinierung rascher oder langsamer vor sich. Hat man z. B. Gemische von gleichem Gesamtvolumen, die je 2 ccm Eiweißlösung und  $\frac{1}{2}$ , bzw. 1, bzw.  $1\frac{1}{2}$ , bzw. 2 ccm 97 prozentiger Essigsäure enthalten, so gelatinisiert bei Zimmertemperatur zuerst das Gemisch mit  $1\frac{1}{2}$  ccm Essigsäure (nach 20 Minuten), dann dasjenige mit 2 ccm (nach 1 Stunde), schließlich gelatinisiert die Mischung mit 1 ccm (nach 2 Tagen). Das Gemisch mit  $\frac{1}{2}$  ccm Essigsäure war dagegen noch nicht einmal nach 8 Tagen gelatinisiert. Fügt man Salze hinzu, so geht die Gelatinierung rascher vor sich.

Ich möchte besonders darauf hinweisen, daß weder anfangs noch später die Zugabe von

<sup>\*)</sup> Aus dem Italienischen übersetzt von F. Fraenckel.

<sup>1)</sup> Hammarsten, O., Lehrb. der physiol. Chemie (Wiesbaden 1907).

<sup>2)</sup> Il Morgagni, 1897; contributo allo studio dell' albuminuria.

Essigsäure eine Trübung oder gar einen Niederschlag erzeugt, vielmehr ist die Gelatine durchsichtig, und nur in den Gemischen mit höherem Essigsäuregehalt opalisiert sie schwach. Erwärmt man die Gelatine, so löst sie sich vollständig klar auf und gerinnt beim Erkalten wieder.

Nach verschiedenen Vorversuchen erhielt ich die günstigsten Versuchsbedingungen, als ich je 20 ccm Essigsäure verschiedener Konzentration mit dialysiertem Eiereiweiß oder mit verschiedenen Salzlösungen versetzte und das Gemisch stets auf 24 ccm brachte.

Ich bestimmte die folgenden physikochemischen Konstanten:

**Viskosität.** Hierzu benutzte ich stets dasselbe Viskosimeter (nach Ostwald), das ich jedesmal mit destilliertem Wasser peinlich gereinigt und dann getrocknet hatte; die Bestimmungen wurden bei 25° C ausgeführt.

**Elektrische Leitfähigkeit.** Ich benutzte die Methode von Kohlrausch und bediente mich stets desselben Leitfähigkeitsgefäßes und derselben Elektroden; Versuchs-Temperatur — 25° C.

**Spezifisches Gewicht.** Ich bediente mich eines Pyknometers von 20 ccm Inhalt und mit eintauchendem Thermometer; Versuchstemperatur 16½° C.

**Gefrierpunkt.** Mit Hilfe des Beckmannschen Thermometers.

Bevor ich die erwähnten Konstanten bestimmte, hielt ich meine Gemische auf Zimmertemperatur (12—15° C).

# I.

## Gemische aus Essigsäure und Eiweiß

(mit wechselnder Essigsäure - Konzentration).

Die Tabellen 1 geben die Versuchsergebnisse wieder. Hieraus wurden die Figuren 1 und 2 entworfen.

Die in den Tabellen 1 angeführten Gemische erhielt ich, indem ich einerseits zu 20 ccm Essigsäure verschiedener Konzentration 2 ccm destilliertes Wasser und 2 ccm dialysierte Eiereiweißlösung zugab, und andererseits als Nullversuch (Tabelle 1b) 20 ccm der entsprechenden Essigsäure mit destilliertem Wasser auf 24 ccm verdünnte.

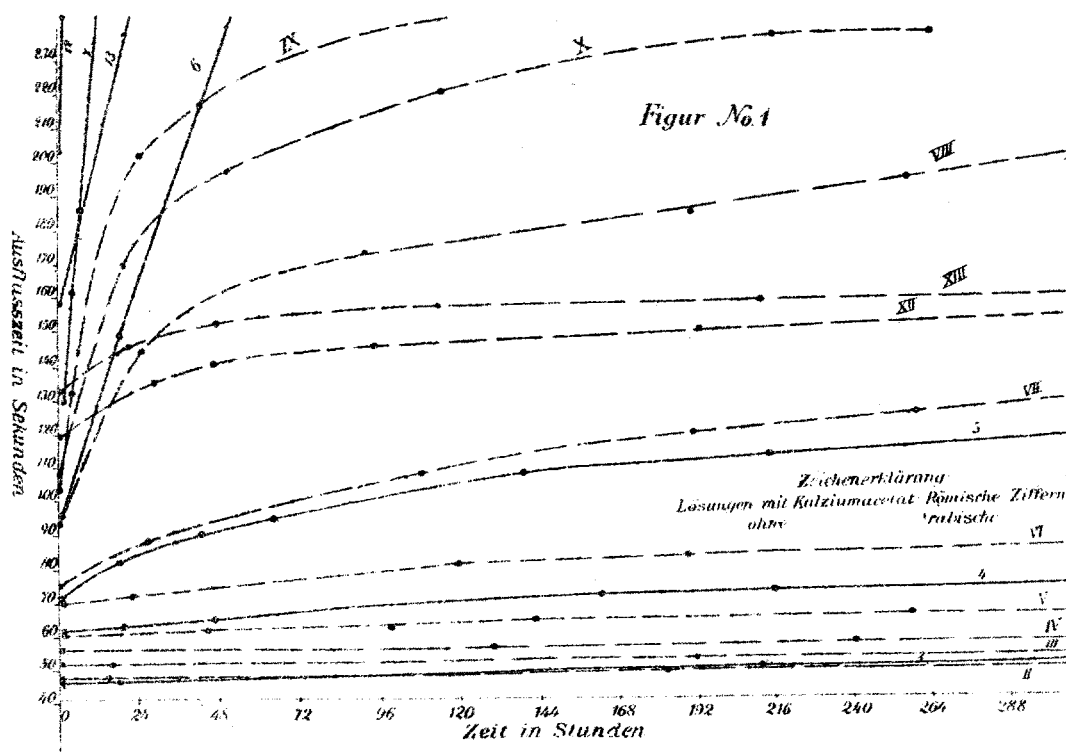


Tabelle Ia.

Elektrische Leitfähigkeit, spezifisches Gewicht  
und

Ausflußzeiten der Essigsäure-Eiweißgemische.

Ausflußzeit des Viskosimeters für destilliertes  
Wasser = 41,7" (für Lösung XIV = 50,6").

| Gemische   | Nach |      | Ausfluß-zeit |              |
|--|------|------|--------------|--------------|
|  | Std. | Min. | Sek.         | Zehntel Sek. |
| I<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 50,9$                    | —    | 5    | 43           | 6            |
|  | —    | 30   | 44           | —            |
|  | 48   | —    | 44           | —            |
| II<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 118,6$                  | 5    | 5    | 47           | 7            |
|  | —    | 30   | 48           | —            |
|  | 48   | —    | 48           | —            |
| III<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 143,8$                 | —    | 5    | 49           | 8            |
|  | —    | 30   | 50           | —            |
|  | 18   | —    | 50           | 2            |
| IV<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 168,0$<br>Sp. G. 1,0219 | —    | 10   | 55           | 5            |
|  | —    | 30   | 56           | —            |
|  | 48   | —    | 56           | —            |
| V<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 219,3$                   | —    | 10   | 61           | 3            |
|  | 47   | —    | 62           | —            |
|  | 99   | —    | 62           | 5            |
|  | 142  | —    | 64           | —            |
| VI   | —    | 10   | 66           | 8            |
|  | —    | 50   | 68           | —            |
|  | 3    | 25   | 70           | —            |
|  | 22   | —    | 72           | 5            |
|  | 47   | —    | 77           | 5            |
|  | 61   | —    | 78           | —            |
|  | 119  | —    | 81           | —            |
|  | 167  | —    | 83           | 3            |
| VII<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 161,1$<br>Sp. G. 1,049 | —    | 14   | 74           | 5            |
|  | —    | 11   | 75           | 8            |
|  | —    | 20   | 76           | —            |
|  | —    | 23   | 73           | 6            |
|  | —    | 37   | 75           | 5            |
|  | 26   | 40   | 97           | 8            |
|  | 190  | 40   | 120          | 5            |
|  | 259  | —    | 126          | 5            |

| Gemische   | Nach |        | Ausfluß-zeit |              |
|--|------|--------|--------------|--------------|
|  | Std. | Min.   | Sek.         | Zehntel Sek. |
| VIII<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 146,1$<br>Sp. G. 1,0476 | —    | 3      | 79           | 8            |
|  | —    | 12     | 80           | 8            |
|  | —    | 14     | 81           | 8            |
|  | —    | 25     | 84           | —            |
|  | —    | 27     | 84           | —            |
|  | —    | 39     | 87           | —            |
|  | —    | 52     | 90           | 8            |
|  | —    | 60     | 93           | —            |
|  | 24   | 20     | 145          | —            |
|  | 90   | 40     | 174          | —            |
|  | 190  | —      | 186          | 3            |
|  | 257  | 30     | 198          | 5            |
| IX<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 116,3$<br>Sp. G. 1,0563   | —    | 2 1/2  | 90           | —            |
|  | —    | 6      | 90           | 4            |
|  | —    | 11     | 91           | 8            |
|  | —    | 17     | 93           | 8            |
|  | —    | 29 1/2 | 96           | 5            |
|  | —    | 45     | 99           | 6            |
|  | —    | 59     | 103          | 6            |
|  | 4    | 33     | 142          | 2            |
|  | 24   | 40     | 200          | —            |
|  | 56   | —      | 226          | 6            |
|  | 127  | —      | 247          | —            |
|  | 216  | 30     | 260          | 8            |
|  | 270  | 30     | 271          | 2            |
| X<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 88,3$<br>Sp. G. 1,0631     | —    | 3      | 102          | —            |
|  | —    | 16     | 105          | —            |
|  | —    | 19     | 105          | 5            |
|  | —    | 23     | 106          | 8            |
|  | —    | 29     | 108          | —            |
|  | —    | 36     | 108          | —            |
|  | 19   | 34     | 170          | 5            |
|  | 20   | 20     | 174          | —            |
|  | 49   | —      | 197          | 8            |
|  | 114  | —      | 222          | —            |
|  | 215  | 17     | 240          | —            |
|  | 265  | 47     | 241          | 8            |
| XII  | —    | 3      | 115          | 5            |
|  | —    | 10     | 116          | —            |
|  | 28   | 41     | 135          | —            |
|  | 46   | —      | 141          | 6            |
|  | 71   | 3      | 145          | 2            |
|  | 94   | —      | 146          | —            |
|  | 144  | —      | 146          | 8            |
|  | 192  | —      | 151          | 2            |

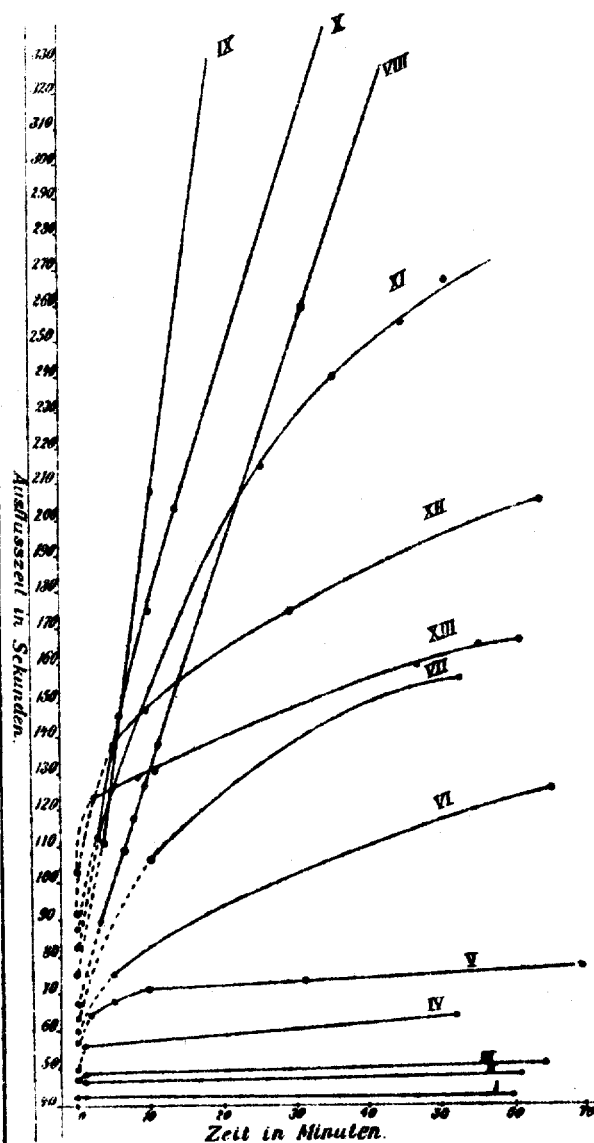
| Gemische  | Nach |      | Ausflußzeit |              |
|---|------|------|-------------|--------------|
|   | Std. | Min. | Sek.        | Zehntel Sek. |
| XIII<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 11,6$<br>Sp. G. 1,0769 | —    | 4    | 130         | 6            |
|   | —    | 7    | 131         | —            |
|   | —    | 60   | 131         | 8            |
|   | 20   | 50   | 146         | 8            |
|   | 47   | —    | 153         | 6            |
|   | 113  | —    | 158         | 3            |
|   | 215  | —    | 161         | —            |
| XIV   | 268  | 50   | 160         | 4            |
|   | —    | 4    | 176         | —            |
|   | —    | 28   | 197         | 5            |
|   | —    | 66   | 204         | —            |
|   | 24   | —    | 205         | —            |

Tabelle 1b.

Elektrische Leitfähigkeit, spezifisches Gewicht und Ausflußzeiten der Essigsäure-Wassergemische.

| Gemische  | Nach |      | Ausflußzeit |              |
|---|------|------|-------------|--------------|
|   | Std. | Min. | Sek.        | Zehntel Sek. |
| I $K_{25} \times 10^{-5} = 59,4$                      | —    | 10   | 42          | —            |
| II $K_{25} \times 10^{-5} = 136,9$                    | —    | 10   | 45          | —            |
| III $K_{25} \times 10^{-5} = 167,7$                   | —    | 10   | 46          | 7            |
| IV $K_{25} \times 10^{-5} = 190,2$<br>Sp. G. 1,0202   | —    | 10   | 50          | 6            |
| V $K_{25} \times 10^{-5} = 193,9$                     | —    | —    | —           | —            |
| VII $K_{25} \times 10^{-5} = 176,8$<br>Sp. G. 1,0392  | —    | 10   | 62          | 2            |
| VIII $K_{25} \times 10^{-5} = 158,2$<br>Sp. G. 1,0459 | —    | 10   | 66          | 5            |
| IX $K_{25} \times 10^{-5} = 126,9$<br>Sp. G. 1,0546   | —    | 10   | 74          | —            |
| X $K_{25} \times 10^{-5} = 93,8$<br>Sp. G. 1,0621     | —    | 10   | 79          | 9            |
| XII $K_{25} \times 10^{-5} = 48,1$<br>Sp. G. 1,0712   | —    | 10   | 92          | —            |
| XIII $K_{25} \times 10^{-5} = 9,3$<br>Sp. G. 1,0751   | —    | 10   | 100         | 6            |
| XV Essigsäure rein<br>Sp. G. 1,064                    | —    | 10   | 64          | 8            |

Figur No 2

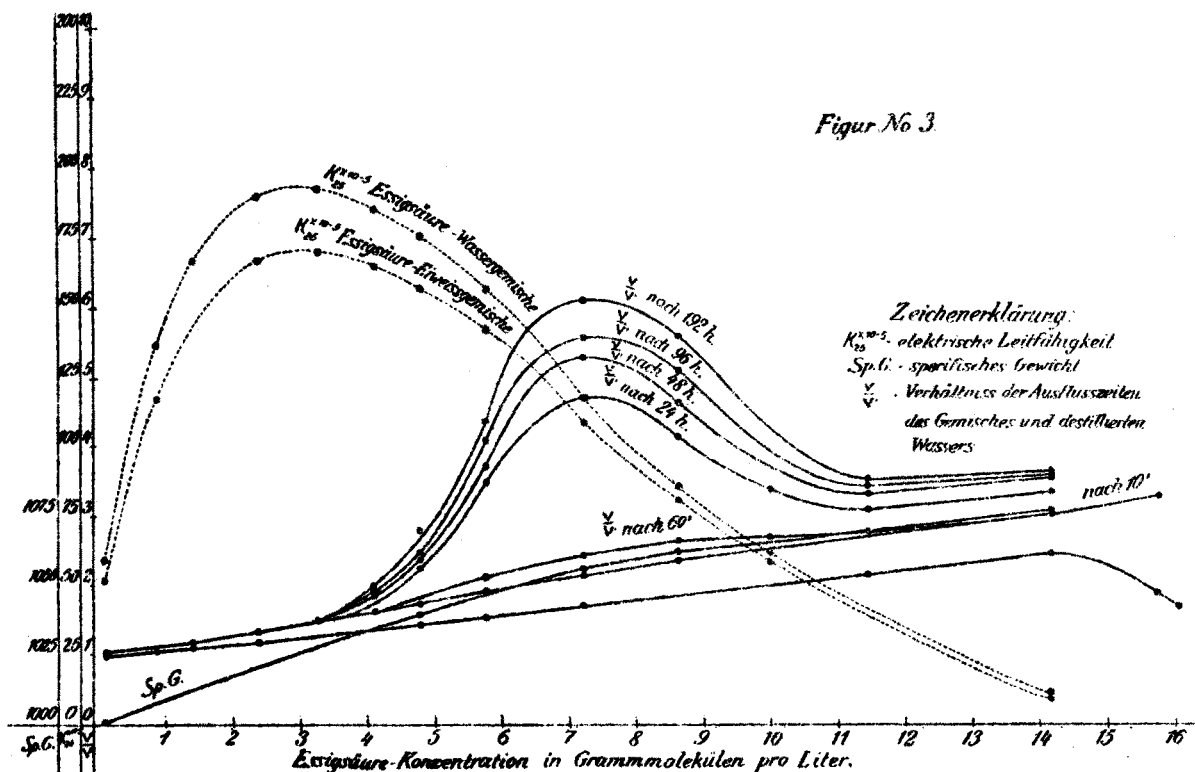


Figur 3 ist teils nach Versuchsergebnissen entworfen, teils aus Figur 1 und 2 berechnet worden, nämlich dort, wo es nicht möglich war, unter den gewählten Versuchsbedingungen direkt Resultate zu erhalten.

Viskosität<sup>3)</sup>. Wie man aus dem Verlauf der Kurven ersieht, nimmt die Viskosität der

<sup>3)</sup> Infolge der Regelmäßigkeit des spez. Gewichtes wurde statt der inneren Reibung das Verhältnis zwischen den Ausflußzeiten der zu untersuchenden Lösung und destilliertem Wasser benutzt  $\left(\frac{V}{V'}\right)$ .

Figur No 3



Essigsäure - Wassergemische mit steigender Konzentration bis zu einem Maximum zu; dieses liegt ungefähr bei 14 und darauf nimmt die Viskosität wieder ab. Der Verlauf dieser Kurve ist also analog dem der Kurve für die spezifischen Gewichte wässriger Essigsäurelösungen. Bekanntlich nimmt man als Ursache für diesen Verlauf die Bildung von Essigsäurehydraten an.

Anders verhalten sich jedoch Essigsäure-Eiweißgemische.

Bestimmt man die Viskosität 10 Minuten nach dem Zusammengießen, so beobachtet man, daß ihre Werte mit der Zunahme der Molekularkonzentration der Lösung wachsen, jedoch nicht genau proportional. Vergleicht man den Verlauf dieser Kurve mit der der Viskosität von wässrigen Essigsäurelösungen, so ergibt sich, daß sie sich mit steigendem Essigsäuregehalt immer weiter voneinander entfernen. Die Viskosität der eiweißhaltigen Lösungen ist am größten bei den Konzentrationen 7,01 und 8,40; in diesen beiden Punkten divergieren die beiden Kurven also am stärksten.

Die Viskosität nimmt mit der Zeit zu. Bis zu 3,22 hat die Viskosität nach 24 Stunden noch denselben Wert wie nach 10 und nach 60 Minuten. Jenseits 3,22 verläuft die Kurve nicht mehr wie die beiden eben diskutierten, d. h. die Viskosität steigt nicht progressiv; vielmehr zeigt sie bei 7,01 ein Maximum und jenseits dieser Konzentration nimmt sie bis zu einem Minimum, das bei 11,22 liegt, allmählich ab, um darauf wieder langsam zu steigen. Denselben charakteristischen Gang zeigen die Viskositätskurven bei der Bestimmung nach 48, 96 und 192 Stunden, so daß auch hier das Maximum stets bei 7,01 liegt und dann eine Abnahme bis zu einem Minimum folgt, das bei 11,22 liegt.

Elektrische Leitfähigkeit. Die Kurven, die die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen aus Essigsäure und Wasser bzw. Essigsäure und Eiweiß darstellen, verlaufen regelmäßig und analog zueinander. Die wässrigen Essigsäurelösungen haben stets eine größere Leitfähigkeit<sup>4</sup>). Das Maximum wird in beiden

<sup>4</sup>) Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß die Kolloidteilchen der Beweglichkeit der Ionen Widerstand entgegensetzen. Auch in

Kurven bei 3,22 erreicht und bis zu dieser Konzentration fallen ja auch, wie erwähnt, die Werte für die nach verschiedenen Zeiten bestimmte innere Reibung zusammen.

Die elektrische Leitfähigkeit der Essigsäure-Eiweißgemische ändert sich nicht mit der Zeit.

Dieses seltsame Verhalten der Viskosität von Essigsäure-Eiweißgemischen kann, wie aus dem Vergleich mit der Kurve für die Viskosität der wässrigen Essigsäurelösungen hervorgeht, nicht etwa durch die Bildung von Essigsäurehydraten erklärt werden.

Andererseits ist die Viskosität der Molekulkonzentration der Essigsäure nicht proportional und dies führt zu der Annahme, daß auch sie nicht direkt die Ursache der erwähnten Erscheinung sein kann. In der Tat, bestimmt man die Viskosität zu verschiedenen Zeiten, so fallen die Werte bis 3,22 zusammen, darauf divergieren sie und erreichen ein Maximum, das stets bei 7,01 liegt.

Die Zunahme der Viskosität bis 3,22 und jenseits 11,22 ist aus Gründen, die ich später ausführlich behandeln werde, höchstwahrscheinlich als eine Erscheinung anderer Art zu betrachten.

Man könnte annehmen, daß diese Erscheinung im Zusammenhang stünde mit etwaigen Reaktionen zwischen den Eiweißmolekülen und den Ionen der Essigsäure. Aber einer solchen Beziehung widerspricht die Tatsache, daß die Kurve der Leitfähigkeit eiweißhaltiger Essigsäurelösungen regelmäßig verläuft und analog der Leitfähigkeitskurve von Essigsäure-Wassergemischen.

Man muß sich gegenwärtig halten, daß die Essigsäure sehr schwach dissoziiert ist und daß das merkwürdige Verhalten der Viskosität vollständig mit dem absteigenden Ast der Leitfähigkeitskurve zusammenfällt, so daß eine Verminderung der Ionenzahl das Gleichgewicht zwischen dissoziierten und undissoziierten Molekeln in den hochkonzentrierten Lösungen sehr wenig verschieben würde.

Es könnte sich daher um ein Gleichgewicht zwischen nichtdissoziierten und dissoziierten Säuremolekeln handeln und zwischen letzteren und Kolloidteilchen.

wässrigen Gelatinelösungen ist ja die Leitfähigkeit von Elektrolyten kleiner als in reinem Wasser; dies ist auch durch die Arbeiten A. Dumanski's bestätigt und erklärt worden. (Ueber die Leitfähigkeit der Elektrolyte in wässrigen Lösungen von Gelatine. Koll.-Ztschr. 2, Suppl.-H. I, 1907.)

Man darf jedoch nicht die Möglichkeit ausschließen, daß sich die Essigsäure mit den Eiweißstoffen verbinden kann; dies würde die Langsamkeit erklären, mit der die Erscheinung eintritt, sowie weiter den Umstand, daß die experimentell gefundenen Werte der Viskosität von Essigsäure-Eiweißgemischen bedeutend höher sind als die nach der Mischungsregel berechneten<sup>5)</sup>.

Diese Langsamkeit des Reaktionsverlaufes spricht allerdings wieder gegen die Annahme, daß es sich um eine Reaktion zwischen kolloiden Teilchen und Ionen handle, denen ja eine große Reaktionsgeschwindigkeit charakteristisch ist. Man muß sich hierbei jedoch vergegenwärtigen, daß eine Ionenreaktion, die an ein Gleichgewicht zwischen den dissoziierten Molekülen der sehr schwachen Essigsäure gebunden ist, gerade wegen des so geringen Dissoziationsgrades dieser Säure langsam verlaufen könnte; dagegen müßte die Reaktionsgeschwindigkeit groß sein, wenn die Säure stärker dissoziiert wäre und die dissoziierten Molekeln eine genügend große Ionenkonzentration bedingten.

Uebersieht man Figur 1, die die Werte der Viskosität für Essigsäure-Eiweißgemische als Funktion der Zeit enthält, so sieht man deutlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zuerst (innerhalb der ersten 24 Stunden) größer ist als später.

Weiter ersieht man aus Figur 2, daß der Anfangspunkt der Viskositätskurve für eine gegebene Essigsäurekonzentration immer tiefer liegt als der der folgenden, und sie hält sich auch bis zum Schluß der ersten Stunde darunter. Einen gleichen Verlauf nehmen in der ersten Stunde die wässrigen Essigsäurelösungen, die also in dieser Beziehung den Essigsäure-Eiweißgemischen ähneln. Die Reaktionsgeschwindigkeit (Figur 1) tritt bei Lösung VI<sup>6)</sup> deutlich

<sup>5)</sup> Tsakalotos: Sur la viscosité des mélanges binaires des composés organiques. Formation de combinaisons moléculaires à l'état liquide. Bull. de la Soc. Chim. de France 1908, Nr. 5, S. 234-242; 242-247. Vgl. auch Fig. 5 in der Arbeit von W. Pauli, Kolloidchemische Studien am Eiweiß. Koll.-Ztschr. 3, 2 13, 1908.

<sup>6)</sup> Der Kürze halber habe ich die zunehmende Konzentration der 14 verwendeten Gemische mit den ersten 14 römischen Ziffern bezeichnet. Es enthält:

| I   | Gramm-Moleküle | %    |
|-----|----------------|------|
| II  | "              | 0,16 |
| III | "              | 0,87 |
| IV  | "              | 1,60 |
| V   | "              | 2,32 |
| VI  | "              | 3,22 |
|     | "              | 4,01 |

hervor, erreicht in Lösung IX ihr Maximum und nimmt daraufhin ab.

In Lösung XII ist die Anfangsviskosität kleiner und die Reaktionsgeschwindigkeit ein wenig größer als die entsprechenden Werte der Lösung XIII; daher sieht man in Figur 3 für die Lösungen XII und XIII das Maximum der Abnahme bei 11,22 und diese Depression hat das Bestreben mit der Zeit zu verschwinden, denn wie aus Figur 1 deutlich ersichtlich, hat die Kurve für Lösung XII das Bestreben, die Kurve der Lösung XIII zu erreichen.

Aus dem Vergleich der Figuren und unter Berücksichtigung der obigen Betrachtungen gewinnt die Annahme große Wahrscheinlichkeit, daß die erwähnte Erscheinung durch mehrere Faktoren bedingt wird:

I. Durch die geringe Viskosität der dialysierten Eiereiweißlösungen ( $\frac{V}{V'} = 1,009$ ).

II. Durch die Viskosität der wässrigen Essigsäurelösungen (Bildung von Essigsäurehydraten).

III. Durch etwaige Reaktionen zwischen Essigsäure und Eiweiß.

IV. Durch Reaktionen zwischen Ionen und Kolloidteilchen.

Die ersten drei Faktoren würden von 0 bis 3,22 überwiegen und von 11,22 bis 14,02. Dies würde das gleiche Verhalten der Viskosität bis 3,22 und ihr analoger Verlauf jenseits 11,22 erklären. Zwischen 3,22 und 11,22 würden dagegen die Ionenreaktionen vorherrschen.

#### Gemische aus Essigsäure und Eiweiß (Temperatureinfluß).

Eine Mischung aus Essigsäure und Eiweiß, die 7,01 Gramm-Moleküle Essigsäure pro Liter und 68,18 ccm dialysierten Eiereiweißes pro Liter enthielt, wurde in zwei gleiche Teile geteilt.

Beide wurden 20 Tage lang in hermetisch verschlossenen Kölbchen im Thermostaten auf konstanter Temperatur erhalten, die eine bei 25° C, die andere bei 42° C. Von Zeit zu

|      |                |   |       |
|------|----------------|---|-------|
| VII  | Gramm-Moleküle | ‰ | 4,66  |
| VIII | "              | " | 5,61  |
| IX   | "              | " | 7,01  |
| X    | "              | " | 8,41  |
| XI   | "              | " | 9,82  |
| XII  | "              | " | 11,22 |
| XIII | "              | " | 14,02 |
| XIV  | "              | " | 15,66 |

Tabelle II.

Ausflußzeit und elektrische Leitfähigkeit verschiedener Gemische bei verschied. Temperaturen.

50 prozentige Essigsäure in wässriger Lösung  
 $K_{25} \times 10^{-5} = 149,2$ .

Dialysiertes Eiereiweiß  $K_{25} \times 10^{-5} = 82,6$ .

Ausflußzeit des Viskosimeters 41,7''

| Gemische                        | Nach                             |      | Ausflußzeit |              |
|---------------------------------|----------------------------------|------|-------------|--------------|
|                                 | Std.                             | Min. | Sek.        | Zehntel Sek. |
| Eiweiß 1 1/2 ccm                | —                                | 30   | 67          | 5            |
| Wasser 1/2 "                    | 1                                | —    | 67          | 3            |
| Essigsäure 20 "                 | 7                                | 50   | 101         | 3            |
| Versuchstemperatur: 42° C       | 22                               | 55   | 110         | 6            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 157,7$ | 49                               | 5    | 114         | —            |
|                                 | 77                               | 5    | 119         | 1            |
|                                 | 169                              | 10   | 129         | —            |
|                                 | 296                              | 45   | 130         | 6            |
|                                 | 529                              | —    | 135         | 5            |
| Eiweiß 1 1/2 ccm                | —                                | 30   | 67          | 5            |
| Wasser 1/2 "                    | —                                | 55   | 69          | 8            |
| Essigsäure 20 "                 | 1                                | 5    | 71          | 4            |
| Versuchstemperatur: 25° C       | 1                                | 15   | 73          | 8            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 157,7$ | 2                                | —    | 75          | 6            |
|                                 | 6                                | 38   | 116         | 1            |
|                                 | 22                               | 45   | 141         | 6            |
|                                 | 48                               | —    | 159         | 3            |
|                                 | 76                               | 15   | 165         | —            |
|                                 | 124                              | 50   | 175         | 1            |
|                                 | 169                              | 40   | 180         | —            |
|                                 | 296                              | 15   | 191         | 4            |
|                                 | 529                              | 13   | 203         | 6            |
| Eiweiß 1 1/2 ccm                | —                                | 50   | 84          | —            |
| Na Cl - Lösung 1/2 "            | —                                | 60   | 87          | 8            |
| Essigsäure 20 "                 | 1                                | 15   | 92          | 3            |
| Versuchstemperatur: 25° C       | 1                                | 31   | 97          | —            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 184,4$ | 1                                | 41   | 100         | 2            |
|                                 | 2                                | 3    | 101         | 6            |
|                                 | 3                                | 50   | 114         | —            |
| Dasselbe Gemisch                | —                                | 50   | 84          | —            |
| Versuchstemperatur: 16° C       | 22                               | 45   | 112         | 9            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 184,4$ | 47                               | —    | 127         | 5            |
|                                 | 98                               | 35   | 140         | —            |
|                                 | 242                              | 30   | 156         | 6            |
|                                 | 570                              | 20   | 168         | 8            |
| Eiweiß 1 ccm                    | 5                                | —    | 133         | 9            |
| Na Cl - Lösung 1 "              | 23                               | 15   | 242         | —            |
| Essigsäure 10 "                 | 48                               | —    | —           | —            |
| Versuchstemper.: 16° C          | es war Oelatinierung eingetreten |      |             |              |

| Gemische                  |       | Nach |      | Ausflußzeit |              |
|---------------------------|-------|------|------|-------------|--------------|
|                           |       | Std. | Min. | Sek.        | Zehntel Sek. |
| Eiweiß                    | 1 ccm | 3    | 53   | 100         | 1            |
| NaCl-Lösung               | 1 "   | 4    | —    | 103         | 2            |
| Essigsäure                | 10 "  | 23   | 40   | 136         | —            |
| Versuchstemperatur:       |       | 53   | 20   | 177         | 7            |
|                           | 0° C  | 97   | 25   | 257         | —            |
|                           |       | 124  | 30   | 310         | —            |
| es trat Gelatinierung ein |       |      |      |             |              |

Zeit entnahm man den Lösungen nach vorheriger Abkühlung der Kölbchen Versuchsproben; an diesen Proben bestimmte man die Viskosität. Die elektrische Leitfähigkeit war auch am Schlusse des Versuchs noch unverändert geblieben.

Wie aus Figur 4 und Tabelle II hervorgeht, war die Viskosität der Lösung, die auf 25° C gebracht worden war, stets beträchtlich größer.

Auch dieses Verhalten kann man auf eine Ionenreaktion zurückführen. Da nämlich bei

25° C die elektrische Leitfähigkeit  $K_{25} \times 10^{-5} = 157,7$  betrug, müßte sie bei 42° C nach der Gleichung  $X_t = X_0(1 + ct)$  bei 42° C 191,2 betragen. In der angeführten Gleichung liegt  $c$  für Säuren zwischen 0,009 und 0,016<sup>7)</sup>.

Da es bei den Reaktionen zwischen Ionen und Kolloiden ein Optimum für die Ionenkonzentration gibt, vor und hinter dem die Reaktion zurückgeht, muß dieses Optimum augenscheinlich bei der Temperatur 25° C bei verschiedenen Konzentrationen liegen.

### Gemische aus Essigsäure und Eiweiß

(Einfluß wechselnder Eiweißkonzentration).

Wie zu erwarten, nimmt die Viskosität der Lösungen mit ihrem Gehalt an Eiweiß zu, aber nicht proportionaliter. (Siehe Figur 5 und Tabelle III.) Auch hier gelangt die Erscheinung nach sehr langer Zeit zum Stillstand, keinesfalls aber vor 18 oder 20 Tagen.

<sup>7)</sup> Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre (Wiesbaden 1902) Bd. I, S. 124.

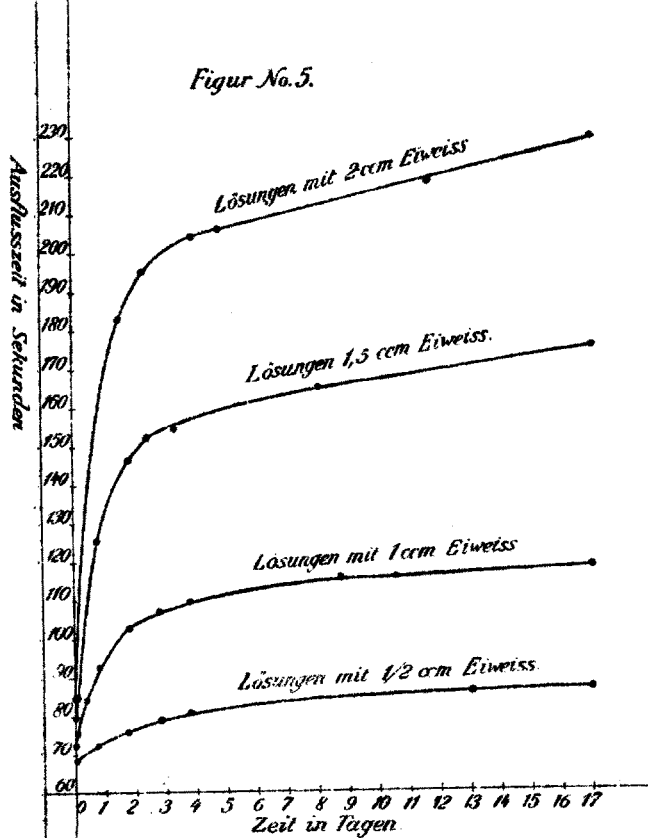
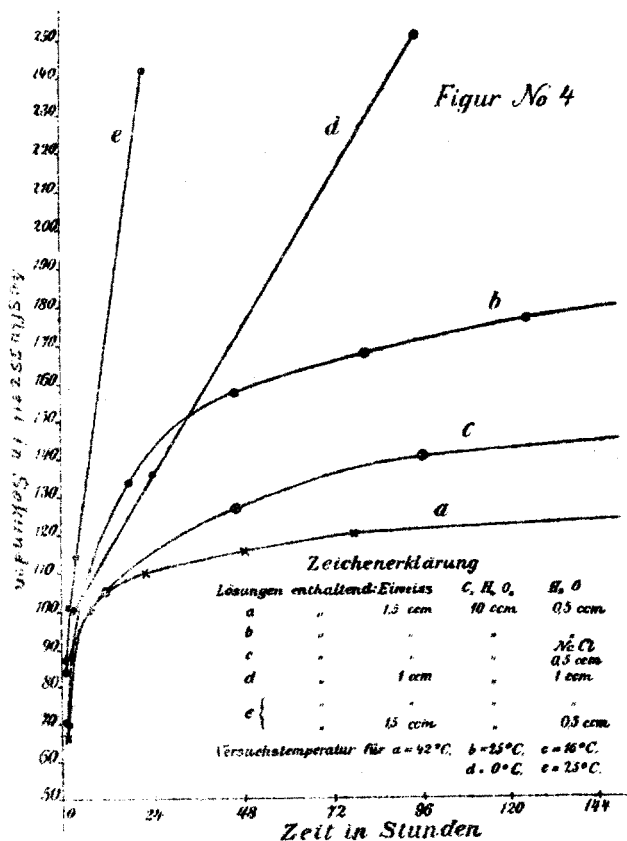




Tabelle III.

Ausflußzeit, elektrische Leitfähigkeit und spezifisches Gewicht von Essigsäure-Eiweißgemischen mit wechselndem Eiweißgehalt.

50 prozentige Essigsäure in wässriger Lösung.

Eiereiweiß, dialysiert bis zur Leitfähigkeit

$$K_{25} \times 10^{-5} = 82,6.$$

Ausflußzeit des Viskosimeters = 41,7".

| Gemische                                   | Nach |      | Ausflußzeit |              |
|--|------|------|-------------|--------------|
|  | Std. | Min. | Sek.        | Zehntel Sek. |
| Eiweiß 1/2 ccm                             | —    | 10   | 68          | 2            |
| H <sub>2</sub> O 1 1/2 "                   | —    | 18   | 68          | 6            |
| Essigsäure 20 "                            | —    | 23   | 68          | 3            |
| Sp. G. 1,0424                              | —    | 31   | 68          | 2            |
| K <sub>25</sub> × 10 <sup>-5</sup> = 161,7 | —    | 37   | 68          | —            |
| Eiweiß 8,22 ‰                              | 17   | 15   | 72          | 4            |
|  | 41   | 15   | 76          | 1            |
|  | 70   | 15   | 78          | 2            |
|  | 90   | —    | 78          | 5            |
|  | 210  | 30   | 81          | 3            |
|  | 308  | —    | 84          | —            |
|  | 403  | 20   | 82          | 6            |
|  | 552  | 15   | 83          | 2            |
| Eiweiß 1 ccm                               | —    | 8    | 72          | 2            |
| H <sub>2</sub> O 1 "                       | —    | 20   | 73          | 5            |
| Essigsäure 20 "                            | —    | 33   | 74          | 2            |
| Sp. G. 1,0432                              | —    | 39   | 74          | 2            |
| K <sub>25</sub> × 10 <sup>-5</sup> = 158,3 | —    | 45   | 74          | 8            |
| Eiweiß 45 ‰                                | 20   | —    | 92          | 6            |
|  | 42   | 5    | 102         | 2            |
|  | 70   | 5    | 107         | 2            |
|  | 88   | —    | 109         | 1            |
|  | 210  | 15   | 114         | 9            |
|  | 407  | 27   | 117         | 4            |
|  | 554  | —    | 118         | —            |
| Eiweiß 1 1/2 ccm                           | —    | 20   | 19          | 2            |
| H <sub>2</sub> O 1 "                       | —    | 23   | 81          | 2            |
| Essigsäure 20 "                            | —    | 34   | 83          | —            |
| Sp. G. 1,0435                              | —    | 36   | 83          | 2            |
| K <sub>25</sub> × 10 <sup>-5</sup> = 154,8 | —    | 38   | 84          | —            |
| Eiweiß 67,5 ‰                              | —    | 40   | 84          | 4            |
|  | 18   | 38   | 125         | 2            |
|  | 42   | 50   | 146         | 9            |
|  | 65   | 30   | 153         | 4            |
|  | 88   | 50   | 154         | 2            |
|  | 206  | —    | 166         | 4            |
|  | 407  | —    | 174         | 9            |
|  | 573  | —    | 173         | 2            |

| Gemische                                   | Nach |      | Ausflußzeit |              |
|--|------|------|-------------|--------------|
|  | Std. | Min. | Sek.        | Zehntel Sek. |
| Eiweiß 2 ccm                               | —    | 10   | 84          | 5            |
| H <sub>2</sub> O 0 "                       | —    | 15   | 87          | 5            |
| Essigsäure 20 "                            | —    | 20   | 89          | 2            |
| Sp. G. 1,0438                              | —    | 28   | 93          | 4            |
| K <sub>25</sub> × 10 <sup>-5</sup> = 151,7 | —    | 34   | 96          | 5            |
| Eiweiß 90 ‰                                | —    | 40   | 97          | 6            |
|  | 18   | 45   | 125         | —            |
|  | 47   | 40   | 183         | 3            |
|  | 66   | 10   | 199         | 5            |
|  | 93   | 20   | 203         | 1            |
|  | 114  | 2    | 205         | 1            |
|  | 291  | 10   | 219         | 7            |
|  | 410  | 10   | 230         | —            |

## II.

Nehmen wir an, daß vor allem die Reaktionen zwischen den Essigsäure-Ionen und den Kolloidteilchen zu dem Eintreten der Erscheinung beitragen; dann muß die schon erwähnte Annahme bewiesen werden, daß die Erscheinung bei Gegenwart einer stärkeren Säure auffallender und die Reaktionsgeschwindigkeit größer wird. Mit einer schwächeren Säure müßte die entgegengesetzte Erscheinung eintreten. Letzteres ist in der Tat der Fall.

Um diesen Beweis zu führen, bediente ich mich der beiden einzigen Säuren der Essigsäurereihe, mit denen man unter den einmal gewählten Versuchsbedingungen arbeiten kann, nämlich der Ameisensäure und der Propionsäure, denn Buttersäure und Valeriansäure sind ja in den gewählten Grenzen nicht mit Wasser mischbar.

Tabelle IV.

Ausflußzeit, elektrische Leitfähigkeit u. spezifisches Gewicht von Ameisensäure-Eiweißgemischen.

Dialysiertes Eiweiß  $K_{25} \times 10^{-5} = 18$ .

Ausflußzeit des Viskosimeters:

bei Lösungen a = 41,7, bei b = 50,6".

| Gemische                                   | Nach |      | Ausflußzeit |              |
|--|------|------|-------------|--------------|
|  | Std. | Min. | Sek.        | Zehntel Sek. |
| b 1  | —    | 14   | 54          | 2            |
| Dialysiertes Eiweiß 1 ccm                  | —    | 17   | 54          | 2            |
| Wasser 1 "                                 | —    | 30   | 54          | 5            |
| 6,03proz. Ameisensäure 10 "                |      |      |             |              |
| K <sub>25</sub> × 10 <sup>-5</sup> = 578,3 |      |      |             |              |

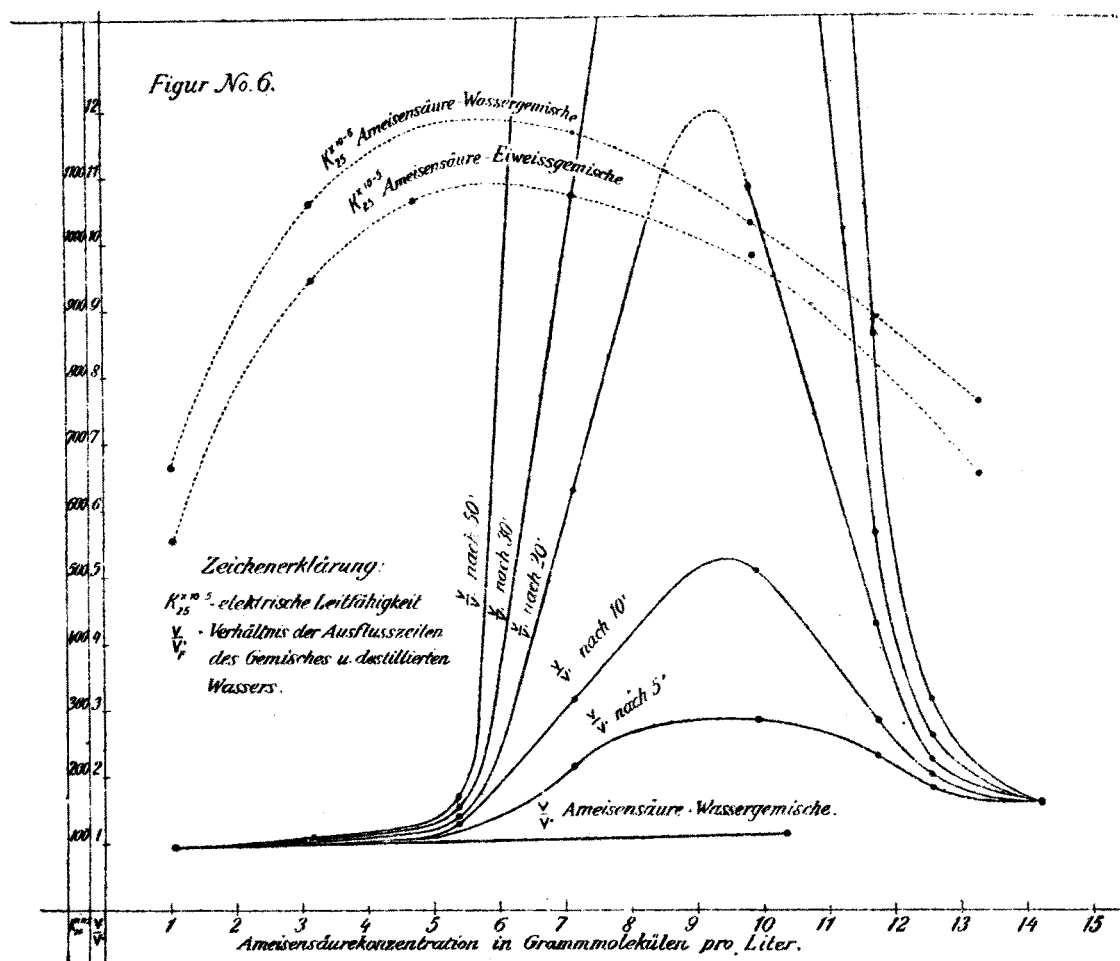
| Gemische                         | Nach                |        | Ausfluß-zeit        |              |
|----------------------------------|---------------------|--------|---------------------|--------------|
|                                  | Std.                | Min.   | Sek.                | Zehntel Sek. |
| <b>b 2</b>                       | ---                 | 2      | 56                  | ---          |
| Dialysiertes Eiweiß 1 ccm        | ---                 | 4      | 56                  | 6            |
| Wasser 1 "                       | ---                 | 10     | 58                  | ---          |
| 18,01proz. Ameisen-säure 10 "    | ---                 | 15     | 57                  | 8            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 947,7$  | 13                  | 19     | 58                  | 5            |
|                                  |                     |        | 61                  | ---          |
| <b>b 3</b>                       | ---                 | 2      | 60                  | ---          |
| Dialysiertes Eiweiß 1 ccm        | ---                 | 13     | 63                  | 2            |
| Wasser 1 "                       | ---                 | 25     | 65                  | 8            |
| 27,14proz. Ameisen-säure 10 "    | ---                 | 32     | 67                  | 2            |
|                                  | ---                 | 44     | 69                  | 2            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 1024,6$ | 13                  | 9      | 81                  | 8            |
| <b>a 4</b>                       | ---                 | 2      | 49                  | ---          |
| Dialysiertes Eiweiß 1 ccm        | ---                 | 7      | 51                  | 1            |
| Wasser 1 "                       | ---                 | 13     | 52                  | 4            |
| 28,9proz. Ameisen-säure 10 "     | ---                 | 30 1/2 | 55                  | 8            |
|                                  | ---                 | 41     | 56                  | 6            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 1063,3$ | ---                 | 58 1/2 | 58                  | 8            |
|                                  | ---                 | 63     | 60                  | ---          |
|                                  | 16                  | 26     | 71                  | ---          |
|                                  | 45                  | ---    | 85                  | ---          |
|                                  | 69                  | ---    | 93                  | 2            |
| <b>b 6</b>                       | ---                 | 3      | 87                  | 4            |
| Dialysiertes Eiweiß 1 ccm        | ---                 | 5      | 110                 | 6            |
| Wasser 1 "                       | ---                 | 15 1/2 | 221                 | 5            |
| 40proz. Ameisen-säure 10 "       | ---                 | 22     | 365                 | 3            |
|                                  | ---                 | 23     | Lösung gelatinierte |              |
| <b>b 5</b>                       | ---                 | 4      | 65                  | 6            |
| Dialysiertes Eiweiß 1 ccm        | ---                 | 6      | 66                  | 9            |
| Wasser 1 "                       | ---                 | 14     | 70                  | 2            |
| 30proz. Ameisen-säure 10 "       | ---                 | 19     | 73                  | 1            |
|                                  | ---                 | 26     | 76                  | 5            |
|                                  | ---                 | 36     | 82                  | 2            |
| <b>a 8</b>                       | ---                 | 2 1/2  | 66                  | 8            |
| Dialysiertes Eiweiß 1 ccm        | ---                 | 8 1/2  | 111                 | ---          |
| Wasser 1 "                       | ---                 | 11     | 122                 | ---          |
| 57,26proz. Ameisen-säure 10 "    | ---                 | 19 1/2 | 160                 | 8            |
|                                  | ---                 | 29     | 208                 | 5            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 981$    | ---                 | 38 1/2 | 244                 | 6            |
|                                  | ---                 | 43     | 234                 | ---          |
|                                  | ---                 | 63     | 276                 | 8            |
|                                  | Lösung gelatinierte |        |                     |              |

| Gemische   | Nach                |        | Ausfluß-zeit        |              |
|--|---------------------|--------|---------------------|--------------|
|  | Std.                | Min.   | Sek.                | Zehntel Sek. |
| <b>b 7</b>   | ---                 | 3 1/2  | 115                 | ---          |
| 55proz. Ameisen-säure 10 ccm   | ---                 | 8      | 196                 | ---          |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 977,3$  | ---                 | 16     | 415                 | 5            |
|  | ---                 | 18     | Lösung gelatinierte |              |
| <b>b 9</b>   | ---                 | 2 1/2  | 86                  | 2            |
| Dialysiertes Eiweiß 1 ccm  | ---                 | 5      | 106                 | 5            |
| Wasser 1 "   | ---                 | 8      | 127                 | 6            |
| 69proz. Ameisen-säure 10 "   | ---                 | 10 1/2 | 148                 | 8            |
|  | ---                 | 15     | 176                 | 3            |
|  | ---                 | 20     | 212                 | 5            |
| Nach 15' begann Gelatinierung einzutreten.   | ---                 | 24 1/2 | 246                 | 8            |
|  | Lösung gelatinierte |        |                     |              |
| <b>b 10</b>  | ---                 | 3      | 81                  | ---          |
| Dialysiertes Eiweiß 1 ccm  | ---                 | 5      | 84                  | ---          |
| Wasser 1 "   | ---                 | 7      | 85                  | 5            |
| 72proz. Ameisen-säure 10 "   | ---                 | 11     | 88                  | 1            |
|  | ---                 | 19     | 111                 | ---          |
|  | ---                 | 24     | 116                 | ---          |
| Es bilden sich sofort glasige Klümpchen, die sich langsam auflösen, aber doch nie ganz verschwinden. |                     |        |                     |              |
| <b>b 11</b>  | ---                 | 3      | 77                  | 2            |
| Dialysiertes Eiweiß 1 ccm  | ---                 | 11     | 76                  | 8            |
| Wasser 1 "   | ---                 | 24     | 77                  | ---          |
| 78,4proz. Ameisen-säure 10 "   | ---                 | 31     | 77                  | 1            |
|  | ---                 | 36     | 78                  | ---          |
| (wie oben)   | ---                 | 48     | 78                  | ---          |

### Gemische aus Ameisensäure und Eiweiß.

Viskosität. Figur 6 und Tabelle IV zeigen, daß die Reaktion 5 und 10 Minuten nach Vor-nahme der Mischung sehr ähnlich verläuft wie in Essigsäure-Eiweißgemischen. Auch hier steigt die Viskositätskurve erst allmählich an, dann rascher und erreicht schließlich ein Maximum, das bei den verschiedenen Entnahmezeiten immer bei derselben Konzentration liegt (9,95). Dahinter fällt die Kurve rasch ab bis zur Konzentration 14,13.

Die Erscheinung verläuft in Ameisensäure-Eiweißgemischen bedeutend rascher als in Essigsäurelösungen, so daß das Maximum der Viskosität bereits nach 10 Minuten fast den gleichen Wert erreicht hat, wie in Essigsäure-Eiweißgemischen nach 48 Stunden. Auch hier tritt die Erscheinung zuerst in der Nähe des



Maximums der Leitfähigkeitskurve ein, und ihre eigentliche Entwicklungsperiode entspricht dem absteigenden Aste der Leitfähigkeitskurve.

Vergleicht man die beiden Figuren 3 und 4, so ersieht man, daß bei den Ameisensäure-Eiweißgemischen der Zuwachs der Viskosität ein anderer ist als bei den Essigsäure-Eiweißgemischen, so daß bei ersteren weder beim Anfang der Reaktion, in den ersten Augenblicken nach der Mischung, noch später jede Lösung eine höhere Viskosität besitzt als die vorhergehende.

Diese Erscheinung wird durch den größeren Dissoziationsgrad der Ameisensäure erklärt, der seinerseits zur Folge hat, daß in diesen Gemischen die Reaktion zwischen Ionen und kolloiden Teilchen rascher verlaufen kann.

Andererseits müssen wir uns jedoch vor Augen halten, daß die Viskosität der wässrigen Ameisensäurelösungen, zum Unterschied von den wässrigen Essigsäurelösungen, keine nennens-

werte Zunahme bei steigender Säurekonzentration zeigt. Dies erklärt, weshalb in stark ameisensäurehaltigen Lösungen (zwischen 12,50 und 14,13), in denen die Reaktionen zwischen Ionen und Kolloiden äußerst langsam verlaufen müssen, die zu verschiedenen Zeiten bestimmten Werte für die Viskosität schließlich zusammenfallen und zuletzt beinahe die Werte für wässrige Ameisensäurelösungen gleicher Konzentration erreichen.

Aber in all diesen Ameisensäure-Eiweißgemischen tritt die Gelatinierung sehr rasch ein; dies hatten wir für die Essigsäure nur dann gefunden, wenn das quantitative Verhältnis zwischen Essigsäure und Eiweiß ein ganz anderes ist. Schon 15 Minuten nach der Mischung tritt die Gerinnung in der Lösung mit der Konzentration 9,95 (die dem Maximum der Viskosität entspricht) ein und nach 20 Minuten und 30 Minuten auch für die Lösungen der Konzentration 7,24 und 11,77, in späteren

Zeiten schließlich auch für 5,43 und 12,50. — Das Gemisch wird zuerst opaleszent und klebrig, dann ballt es sich zu Klümpchen zusammen, die beim Umschütteln des Gefäßes einer Gelatinemasse ähneln, die im Schmelzen begriffen ist. Darauf wird das Gemisch immer kompakter, wird aber nie so fest, daß es beim Umdrehen des Gefäßes nicht ausfließt. Nach einigen Tagen tritt eine Trennung ein in eine durchsichtige Flüssigkeit und eine schwach opalisierende, gelatinöse Masse.

Diese Erscheinung tritt, wie ich später erwähnen werde, auch in den entsprechenden Essigsäure-Eiweißgemischen bei Gegenwart von Salzen ein. Sie ist gewissermaßen ein Hinweis auf die allmähliche Zunahme der Viskosität, die man an den entsprechenden Essigsäure-Eiweißgemischen beobachtet.

**Elektrische Leitfähigkeit.** Wie bei den essigsäurehaltigen Lösungen liegen auch bei den wässrigen Ameisensäurelösungen die Werte für die elektrische Leitfähigkeit höher als bei den Ameisensäure-Eiweißgemischen. Auch hier verläuft die Leitfähigkeitskurve für eiweißhaltige Ameisensäurelösungen regelmäßig, und ihre Werte ändern sich nicht beim Altern der Gemische.

Tabelle V.

Ausflußzeiten v. Eiweiß-Propionsäuregemischen.  
Ausflußzeit für Wasser = 21,7".

| Gemische             |     | Nach |      | Ausflußzeit |              |
|----------------------|-----|------|------|-------------|--------------|
|                      |     | Std. | Min. | Sek.        | Zehntel Sek. |
|                      | ccm | —    | 6    | 140         | 8            |
| 50proz. Propionsäure | 10  | —    | 45   | 157         | 5            |
| Wasser               | 1   | 1    | —    | 160         | 6            |
| Dialysiertes Eiweiß  | 1   | 23   | —    | 177         | 6            |
|                      | ccm | —    | 9    | 106         | 2            |
| 30proz. Propionsäure | 10  | —    | 31   | 119         | —            |
| Wasser               | 1   | 1    | 14   | 136         | —            |
| Dialysiertes Eiweiß  | 1   |      |      |             |              |

### Gemische aus Propionsäure und Eiweiß.

Wie aus Figur 3 und 6 ersichtlich, verschieben sich die Maxima der Viskositäts- und Leitfähigkeitskurven für die stärkere Säure in der Richtung der Konzentrationszunahme. Von dieser Beobachtung ausgehend, wählte ich zwei Lösungen aus, die nach den im Landolt ver-

öffentlichten Otten'schen Tabellen eine etwas kleinere Molekularkonzentration haben mußten als Essigsäure<sup>9)</sup>.

Auch bei der Propionsäure fand ich eine Zunahme der Viskosität, jedoch in geringerem Maße als bei der Essigsäure (s. Tabelle V und Kurve a' und b' in Figur 10).

### III.

#### Einfluß von Salzen.

Was den Einfluß der Zugabe von Salzen auf unsere Reaktion anbelangt, so beobachtete ich, daß im allgemeinen Salze (in gleichen Molekularkonzentrationen zugesetzt) nur die Deutlichkeit und die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen<sup>9)</sup>, das Gleichgewicht zwischen den Ionen und Kolloidteilchen bleibt dagegen unverändert und das Maximum der Viskosität liegt bei der gleichen Konzentration wie ohne Salzzugabe.

Bei gleichem Anion ( $\text{Cl}'$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ ) ist die Reaktionsgeschwindigkeit für das  $\text{Ca}''$ -Ion größer als für das  $\text{Na}'$ -Ion; bei gleichem Kation ( $\text{Na}'$  und  $\text{Ca}''$ -Ion) ist sie kleiner für das Ion  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$  als für  $\text{Cl}'$ -Ion und für dieses letztere wieder kleiner als für  $\text{Fl}'$ -Ion (s. Tab. VI und Figur 7).

Nach diesen Vorversuchen wandte ich mich der Bestimmung dieser Reaktionsbeschleunigung eingehender zu, indem ich zu den Essigsäure- und Ameisensäuregemischen Kalziumazetat oder Kalziumformiat fügte und so die größte Beschleunigung erhielt, ohne neue Anionen in das System zu bringen.

<sup>9)</sup> Nach den Otten'schen Daten läßt sich eine Kurve konstruieren, die das Maximum der Leitfähigkeit für Ameisensäure bei der Molekularkonzentration 6,5‰, für Essigsäure bei 3,0‰ und für Propionsäure bei 1,3‰ aufweist. Dementsprechend liegt das Maximum auf den Viskositätskurven für Essigsäure-Eiweißgemische bei 7,01‰, für Ameisensäure-Eiweißgemische bei der Molekularkonzentration 9,42‰.

<sup>9)</sup> Ähnliches haben Fano und Rossi (G. Fano und G. Rossi, „Ricerche sui liquidi contenenti colloidi organici“ [Arch. di fisiologia 1904, 492, 608]) für den Einfluß von NaCl auf die Viskosität von Eiweißlösungen festgestellt. Auch Pauli (W. Pauli, loco cit.) hat eine Abnahme der inneren Reibung von Eiweißstoffen durch Zusatz von Neutralsalzen festgestellt. — Gibt man zu 2 ccm dialysierten Eiereiweißes 0,5 ccm Wasser, so beträgt die Ausflußzeit 57,4" (Ausflußzeit des Viskosimeters für destilliertes Wasser = 41,7"). Nach Zugabe von 0,5 ccm Harnstofflösung, deren  $\Delta = 0,820$ , beträgt die Ausflußzeit 57,5"; nach Zugabe von 0,5 ccm NaCl-Lösung ( $\Delta = 0,815$ ) ist die Ausflußzeit = 56,5".

Tabelle VI.

Essigsäure-Eiweißgemische mit Salzzusätzen.

Ausflußzeit für Wasser = 41,7".

50proz. Essigsäurelösungen. Aequimolekulare  
Salzlösungen ( $\Delta$  der NaCl-Lösung = 0,815).

| Gemische                        |         | Nach |                     | Ausfluß-zeit |              |
|---------------------------------|---------|------|---------------------|--------------|--------------|
|                                 |         | Std. | Min.                | Sek.         | Zehntel Sek. |
| Dialysiertes Eiweiß             | ccm 1/2 | —    | 10                  | 67           | 7            |
| Na Cl - Lösung                  | 1/2     | —    | 25                  | 68           | 2            |
| Wasser                          | 1       | —    | 35                  | 68           | 8            |
| Essigsäure                      | 20      | 24   | 15                  | 76           | 8            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 195,6$ |         | 42   | 30                  | 78           | 2            |
|                                 |         | 68   | 20                  | 79           | 8            |
|                                 |         | 194  | —                   | 81           | 3            |
|                                 |         | 407  | 10                  | 83           | 1            |
|                                 |         | 531  | —                   | 83           | 5            |
| Dialysiertes Eiweiß             | ccm 1/2 | —    | 15                  | 70           | —            |
| Na Cl - Lösung                  | 1 1/2   | —    | 20                  | 71           | 5            |
| Essigsäure                      | 20      | —    | 30                  | 72           | 2            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 291,9$ |         | —    | 40                  | 73           | —            |
|                                 |         | 23   | —                   | 76           | 2            |
|                                 |         | 41   | 15                  | 76           | 8            |
|                                 |         | 66   | 30                  | 79           | 3            |
|                                 |         | 194  | —                   | 81           | 4            |
|                                 |         | 407  | 30                  | 82           | 2            |
|                                 |         | 555  | 30                  | 83           | 1            |
| Dialysiertes Eiweiß             | ccm 1   | 5    | 50                  | 93           | 3            |
| Harnstofflösung                 | 1       | 48   | —                   | 123          | 6            |
| Essigsäure                      | 10      | 148  | 40                  | 144          | 5            |
|                                 |         | 508  | 53                  | 151          | 2            |
|                                 |         | 816  | —                   | 164          | 2            |
| Dialysiertes Eiweiß             | ccm 1   | —    | 25                  | 79           | 6            |
| Wasser                          | 1       | 5    | 29                  | 95           | —            |
| Essigsäure                      | 10      | 76   | 30                  | 135          | 7            |
|                                 |         | 91   | —                   | 139          | 6            |
|                                 |         | 148  | 5                   | 147          | 7            |
|                                 |         | 508  | 30                  | 165          | 8            |
| Dialysiertes Eiweiß             | ccm 1   | 4    | 30                  | 165          | —            |
| Fluornatriumlösung              | 1       | 4    | 50                  | 223          | 4            |
| Essigsäure                      | 10      | 12   | Lösung gelatinierte |              |              |
| Dialysiertes Eiweiß             | ccm 1   | —    | 5                   | 81           | 6            |
| Chlorkalziumlösung              | 1       | —    | 30                  | 104          | 4            |
| Essigsäure                      | 10      | 19   | 15                  | 229          | —            |
|                                 |         | 24   | Lösung gelatinierte |              |              |

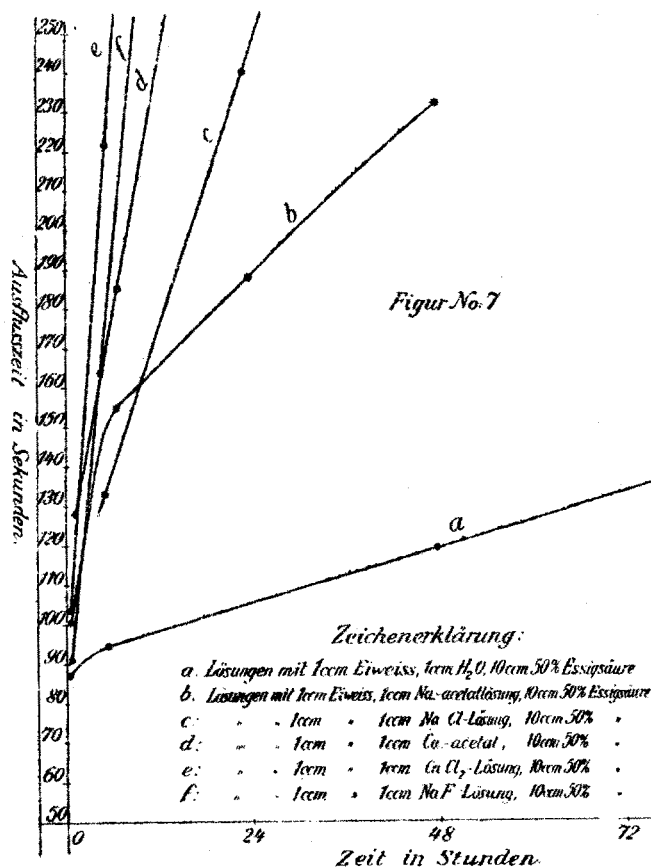
| Gemische            |       | Nach |      | Ausfluß-zeit |              |
|---------------------|-------|------|------|--------------|--------------|
|                     |       | Std. | Min. | Sek.         | Zehntel Sek. |
| Dialysiertes Eiweiß | ccm 2 | —    | 10   | 43           | —            |
| Natriumazetatlösung | 2     | 28   | —    | 43           | —            |
| Wasser              | 20    |      |      |              |              |
| Dialysiertes Eiweiß | ccm 2 | —    | 12   | 88           | 4            |
| Natriumazetatlösung | 2     | —    | 20   | 93           | 2            |
| Essigsäure          | 20    | 6    | 38   | 155          | 7            |
|                     |       | 23   | 30   | 187          | —            |
|                     |       | 48   | —    | 233          | 5            |
|                     |       | 78   | 10   | 298          | 6            |
| Lösung gelatinierte |       |      |      |              |              |
| Dialysiertes Eiweiß | ccm 2 | —    | 10   | 106          | —            |
| Kalziumazetatlösung | 2     | 1    | 40   | 129          | 8            |
| Essigsäure          | 20    | 4    | 34   | 162          | 4            |
|                     |       | 6    | 48   | 186          | 8            |
|                     |       | 25   | —    | 366          | 4            |
| Lösung gelatinierte |       |      |      |              |              |
| Dialysiertes Eiweiß | ccm 2 | —    | 14   | 74           | 5            |
| Wasser              | 2     | —    | 20   | 76           | —            |
| Essigsäure          | 20    | 22   | 25   | 110          | 6            |
|                     |       | 49   | 5    | 121          | —            |
|                     |       | 143  | 30   | 137          | —            |

Wie aus den folgenden Angaben hervorgeht, beeinflussen Azetate (Kalzium- und Natriumazetat) ohne Zugabe von Essigsäure die Viskosität der Eiweißlösungen nicht.

| Zusammensetzung der Gemische |        |                 | Ausflußzeit |                 |
|------------------------------|--------|-----------------|-------------|-----------------|
|                              |        |                 | nach 10'    | nach 28 Stunden |
| Eiweiß                       | Wasser | Salz            |             |                 |
| ccm 1                        | 11     | 0               | 42,1"       | —               |
| " 1                          | 10     | Kalziumazetat 1 | 42,6"       | 42,6"           |
| " 1                          | 10     | Natriumazetat 1 | 43"         | 43"             |

Das Charakteristische der Reaktion zwischen Eiereiweiß und den Säuren der Essigsäurereihe ist also auf die Gegenwart von Wasserstoffionen zurückzuführen<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> Zur Erklärung gerade dieser Versuchsergebnisse schlug L. Sabbatani die Annahme vor, daß das Gerinnen des Eiweißes an eine gewisse H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration eng gebunden sei. (Boll. Soc. Med. di Parma 1908, Nr. 4, siehe die Diskussion, die sich an meinen Vortrag über diese Untersuchungen anschloß.)



In der Tat ist die Reaktion auch reversibel. Wenn man zu 1 g Gelatine, die man durch Mischen von 2 ccm dialysierten Eiereiweißes, 0,5 ccm Wasser und 1,5 ccm 97proz. Essigsäure erhalten hat, noch 2 ccm 97proz. Essigsäure gibt, so löst sich die Gelatine sofort auf und das Gemisch wird innerhalb kurzer Zeit sehr dünnflüssig; gibt man dagegen zu der gleichen Menge Gelatine 2 ccm Wasser, so wird die Gelatine nur entsprechend verdünnt.

#### Gemische aus Essigsäure, Kalziumazetat und Eiweiß

(mit wechselnder Essigsäurekonzentration).

**Viskosität.** Vergleicht man Figur 8 mit Figur 3, so sieht man, daß das Maximum für die nach verschiedenen Zeiten bestimmte Viskosität stets bei der Konzentration 7,01 liegt.

Die Werte für die Viskosität nach 5 Minuten liegen von der Kurve für wässrige Essigsäure-Kalziumazetatlösungen viel weiter entfernt, als nach 60 Minuten die Werte der Essigsäure-Eiweißgemische von den Werten für die entsprechenden wässrigen Essigsäurelösungen.

Die Divergenz beginnt in den Essigsäurelösungen bei 4,01, bei den Essigsäure-Kalziumazetatgemischen bei 1,60. Diese letztere Kurve unterscheidet sich weiter auch dadurch, daß, während bis 8,40 auch hier die Viskosität jeder Lösung kleiner ist, als die der folgenden, die Lösungen 9,82 und 14,02 unterhalb 8,41 und 11,22 zu liegen kommen.

Die Kurve für die nach 20 Minuten bestimmte Viskosität divergiert gleichfalls von 1,60 ab, erreicht ein Maximum, das um das Doppelte höher liegt als das der Essigsäurelösungen nach 192 Stunden und fällt darauf ab.

Nach 60 Minuten erhält man eine noch steilere Kurve, die man jedoch nicht sehr weit verfolgen kann, da bei den Konzentrationen 5,61, 7,01, 8,41 und später bei 3,22 und 11,22, wie aus den Daten der Tabelle 7 hervorgeht, Gelatinierung eintritt<sup>11)</sup>.

**Elektrische Leitfähigkeit.** Vergleicht man die Leitfähigkeit mit der der reinen Essigsäurelösungen und der Essigsäure-Eiweißgemische, so fällt der Umstand in die Augen, daß die Lösungen ohne Eiweiß, statt besser zu leiten als die mit Eiweiß, sich bis zu Konzentration 4,01 umgekehrt verhalten, jenseits 4,01 fallen die Leitfähigkeiten der beiden Lösungen zusammen.

Kommt Eiereiweiß mit einer Chlorkalziumlösung zusammen, so absorbiert es mehr Kalzium als Chlor; träte dasselbe auch für das Azetat

<sup>11)</sup> Wie aus Tabelle VIII ersichtlich, vermehrt auch Kalziumformiat die Viskosität von Ameisensäure-Eiweißgemischen bedeutend.

Tabelle VIIa.

Ausflußzeit, elektrische Leitfähigkeit und spezifisches Gewicht von Essigsäure-Kalziumazetat-Eiweißgemischen.

Ausflußzeit für destilliertes Wasser = 41,7"  
Elektrische Leitfähigkeit des dialysierten Eiweißes  $K_{25} \times 10^{-5} = 18$ .

| Gemische                      | Nach |      | Ausflußzeit |              |
|-------------------------------|------|------|-------------|--------------|
|                               | Std. | Min. | Sek.        | Zehntel Sek. |
| I                             | —    | 2    | 42          | 6            |
| Dialysiertes Eiweiß 2ccm      | —    | 10   | 43          | —            |
| Kalziumazetat 2 "             | —    | 15   | 42          | 8            |
| 1proz. Essigsäure 20 "        | 22   | 45   | 44          | —            |
| Sp. G. 1,004                  |      |      |             |              |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 218$ |      |      |             |              |

| Gemische                        | Nach |                     | Ausfluß-zeit |              |
|---------------------------------|------|---------------------|--------------|--------------|
|                                 | Std. | Min.                | Sek.         | Zehntel Sek. |
| II                              | —    | 10                  | 46           | 5            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | —    | 30                  | 46           | 7            |
| Kalziumazetat 2 "               | 18   | 10                  | 46           | 9            |
| 6,2proz. Essig-säure 20 "       | 44   | 10                  | 47           | —            |
| Sp. G. 1,011                    | 211  | 10                  | 49           | 6            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 227$   | 624  | —                   | 50           | 6            |
| III                             | —    | 10                  | 49           | —            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | 189  | 45                  | 50           | 8            |
| Kalziumazetat 2 "               | —    | —                   | —            | —            |
| 9,99proz. Essig-säure 20 "      | —    | —                   | —            | —            |
| Sp. G. 1                        | —    | —                   | —            | —            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 231,1$ | —    | —                   | —            | —            |
| IV                              | —    | 10                  | 57           | 8            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | —    | 42                  | 62           | 6            |
| Kalziumazetat 2 "               | 20   | 23                  | 63           | 6            |
| 16,66proz. Essig-säure 20 "     | 46   | —                   | 65           | 3            |
| Sp. G. 1,024                    | 162  | 30                  | 71           | 5            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 225$   | 215  | 15                  | 72           | 4            |
|                                 | 647  | 45                  | 77           | 5            |
| V                               | —    | 5                   | 67           | 8            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | —    | 20                  | 71           | —            |
| Kalziumazetat 2 "               | 1    | 50                  | 72           | —            |
| 23,07proz. Essig-säure 20 "     | 17   | 57                  | 82           | 5            |
| Sp. G. 1,032                    | 42   | 27                  | 90           | 2            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 210,6$ | 65   | 11                  | 94           | 3            |
|                                 | 138  | 37                  | 108          | —            |
|                                 | 214  | 27                  | 123          | 5            |
|                                 | 452  | —                   | 141          | —            |
|                                 | 596  | —                   | 152          | 4            |
| VI                              | —    | 5                   | 75           | 4            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | 1    | 25                  | 96           | —            |
| Kalziumazetat 2 "               | 17   | 54                  | 148          | 8            |
| 28,5proz. Essig-säure 20 "      | 42   | 15                  | 217          | 1            |
| Sp. G. 1,0371                   | 120  | Lösungsgelatinierte |              |              |
| VII                             | —    | 10                  | 106          | —            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | 1    | 40                  | 129          | 8            |
| Kalziumazetat 2 "               | 4    | 34                  | 162          | 4            |
| 33,33proz. Essig-säure 20 "     | 6    | 48                  | 186          | 8            |
| Sp. G. 1,0425                   | 25   | 6                   | 365          | 4            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 197,5$ | 26   | Lösungsgelatinierte |              |              |

| Gemische                        | Nach          |               | Ausfluß-zeit |              |
|---------------------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
|                                 | Std.          | Min.          | Sek.         | Zehntel Sek. |
| VIII                            | —             | 3             | 89           | 4            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | —             | 6             | 108          | 8            |
| Kalziumazetat 2 "               | —             | 8             | 126          | 6            |
| 40proz. Essig-säure 20 "        | —             | 11            | 137          | 9            |
| Sp. G. 1,0476                   | —             | 34            | 354          | —            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 191,2$ | —             | 45            | Lös. gelat.  | —            |
| IX                              | —             | 3             | 129          | 8            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | —             | 10            | 330          | —            |
| Kalziumazetat 2 "               | —             | 25            | Lös. gelat.  | —            |
| 50proz. Essig-säure 20 "        | —             | —             | —            | —            |
| Sp. G. 1,0561                   | —             | —             | —            | —            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 150,6$ | —             | —             | —            | —            |
| X                               | —             | 3             | 112          | 4            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | —             | 5 1/2         | 143          | 8            |
| Kalziumazetat 2 "               | —             | 10            | 174          | —            |
| 60proz. Essig-säure 20 "        | —             | 22 1/2        | 263          | 6            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 129,1$ | —             | 23 1/2        | 292          | —            |
|                                 | —             | 35 1/2        | 339          | 6            |
|                                 | —             | 55            | Gelatinier.  | —            |
| XI                              | —             | 3             | 113          | 4            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | —             | 10            | 149          | —            |
| Kalziumazetat 2 "               | —             | 15            | 175          | 4            |
| 70proz. Essig-säure 20 "        | —             | 19            | 190          | 8            |
| Sp. G. 1,0701                   | —             | 26            | 214          | 8            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 106$   | —             | 31            | 224          | —            |
|                                 | —             | 46            | 254          | 2            |
|                                 | —             | 52            | 266          | 4            |
|                                 | 16            | 30            | 430          | —            |
|                                 | 20            | Gelatinierung |              |              |
| XII                             | —             | 5             | 137          | 5            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | —             | 9             | 148          | 2            |
| Kalziumazetat 2 "               | —             | 30            | 174          | 8            |
| 80proz. Essig-säure 20 "        | 1             | 5             | 203          | 6            |
| Sp. G. 1,0748                   | 2             | 25            | 244          | 4            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 84,1$  | 7             | 45            | 333          | —            |
|                                 | 24            | Gelatinierung |              |              |
| XIII                            | —             | 2             | 135          | 6            |
| Dialysiertes Eiweiß 2 ccm       | —             | 10            | 156          | 8            |
| Kalziumazetat 2 "               | 18            | 58            | 238          | —            |
| Reine Essigsäure 20 "           | 50            | 56            | 281          | 4            |
| Sp. G. 1,077                    | 68            | 36            | 293          | —            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 31,4$  | 97            | 58            | 329          | —            |
|                                 | 337           | —             | 497          | 8            |
|                                 | Gelatinierung |               |              |              |

Tabelle VIIb.

Elektrische Leitfähigkeit, Ausflußzeit und spezifisches Gewicht für Essigsäure-Kalziumazetat-Eiweißgemische.

Ausflußzeit für Wasser = 41,7".

| Gemische  | Nach |      | Ausflußzeit |              |
|---|------|------|-------------|--------------|
|   | Std. | Min. | Sek.        | Zehntel Sek. |
| Lösung XIII<br>Sp. G. 1,0765<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 30,53$<br>$\eta = 2,615$ | —    | 15   | 101         | 3            |
|   | 5    | —    | 101         | 3            |
| Lösung XII<br>Sp. G. 1,0722<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 76,80$                    | —    | 15   | 93          | 3            |
|   | 5    | —    | 93          | 3            |
| Lösung X<br>Sp. G. 1,0675<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 107,0$<br>$\eta = 2,212$    | —    | 15   | 86          | 2            |
|   | 5    | —    | 86          | 2            |
| Lösung IX<br>Sp. G. 1,0555<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 153,3$<br>$\eta = 1,883$   | —    | 15   | 74          | 4            |
|   | 5    | —    | 74          | 4            |
| Lösung VIII<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 185,2$                                    | 1    | —    | 65          | 6            |
| Lösung VII<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 196,1$                                     | 1    | —    | 63          | 8            |
| Lösung VI<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 206,8$                                      | 1    | —    | 60          | 1            |
| Lösung V<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 215,5$                                       | 1    | —    | 55          | 5            |
| Lösung IV<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 219,6$                                      | 1    | —    | 52          | 3            |
| Lösung III<br>$K_{25} \times 10^{-5} = 213,81$                                    | 1    | —    | 47          | 5            |

Tabelle VIII.

Elektrische Leitfähigkeit und Ausflußzeit von Ameisensäure-Eiweißgemischen mit und ohne Zusatz von Kalziumformiat.

| Gemische                         | Nach |        | Ausflußzeit |              |
|----------------------------------|------|--------|-------------|--------------|
|                                  | Std. | Min.   | Sek.        | Zehntel Sek. |
| 50proz. Ameisensäure 10ccm       | —    | 5      | 63          | 1            |
| Wasser 1 "                       | —    | 11 1/2 | 72          | 2            |
| Dialysiertes Eiweiß 1 "          | —    | 14     | 74          | 4            |
|                                  | —    | 32     | 84          | 5            |
|                                  | —    | 45     | 89          | 8            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 1077,2$ | —    | 61     | 93          | 5            |
|                                  | 24   | —      | 139         | 9            |
|                                  | 47   | —      | 163         | 2            |
| 50proz. Ameisensäure 10ccm       | —    | 4      | 63          | —            |
| Kalziumformiatlösung 1 "         | —    | 10     | 75          | 2            |
|                                  | —    | 23     | 91          | 4            |
| Dialysiertes Eiweiß 1 "          | —    | 41     | 109         | 2            |
|                                  | —    | 51     | 124         | 3            |
| $K_{25} \times 10^{-5} = 1049,4$ | —    | 61     | 133         | 9            |

Gelatinierung

Tabelle IX.

Ausflußzeit und spezifisches Gewicht von Essigsäure-Eiweißgemischen mit wechselndem Kalziumazetat-zusatz.

Ausflußzeit für destilliertes Wasser = 41,7".

| Gemische                | Nach |               | Ausflußzeit |              |
|-------------------------|------|---------------|-------------|--------------|
|                         | Std. | Min.          | Sek.        | Zehntel Sek. |
| Dialysiertes Eiweiß ccm | —    | 3             | 108         | 8            |
| Wasser 2                | —    | 5 1/2         | 119         | 4            |
| Kalziumazetat 1         | —    | 9 1/2         | 133         | 4            |
| 60 proz. Essigsäure 20  | —    | 22            | 163         | 4            |
| Sp. G. 1,0643           | —    | 31 1/2        | 179         | —            |
|                         | —    | 36 1/2        | 183         | 2            |
|                         | —    | 44 1/2        | 191         | 8            |
|                         | —    | 56 1/2        | 204         | 2            |
|                         | 12   | Gelatinierung |             |              |
| Dialysiertes Eiweiß ccm | —    | 3             | 101         | 2            |
| Wasser 1,9              | —    | 9             | 103         | —            |
| Kalziumazetat 0,1       | —    | 18            | 104         | 6            |
| 60 proz. Essigsäure 20  | —    | 30            | 106         | 4            |
|                         | —    | 46            | 108         | 9            |
|                         | —    | 60            | 111         | 6            |
|                         | 31   | 20            | 200         | 5            |
|                         | 79   | —             | 217         | 5            |



| Gemische            |     | Nach |              | Ausflußzeit |              |
|---------------------|-----|------|--------------|-------------|--------------|
|                     |     | Std. | Min.         | Sek.        | Zehntel Sek. |
|                     | ccm | ---  | 2            | 77          | 8            |
| Dialysiertes Eiweiß | 2   | ---  | 7            | 92          | 8            |
| Wasser              | 1   | ---  | 11           | 100         | 2            |
| Kalziumazetat       | 1   | ---  | 16           | 108         | 5            |
| 40 proz. Essigsäure | 20  | ---  | 25 1/2       | 119         | 4            |
|                     |     | ---  | 42           | 131         | 6            |
|                     |     | ---  | 50 1/2       | 137         | 8            |
|                     |     | ---  | 60 1/2       | 142         | ---          |
|                     |     | 26   | ---          | 216         | ---          |
|                     | ccm | ---  | 2            | 79          | 4            |
| Dialysiertes Eiweiß | 2   | ---  | 5            | 79          | 4            |
| Wasser              | 1,9 | ---  | 16 1/2       | 82          | 8            |
| Kalziumazetat       | 0,1 | ---  | 27           | 86          | 1            |
| 40 proz. Essigsäure | 20  | ---  | 37           | 90          | ---          |
|                     |     | ---  | 49 1/2       | 94          | 2            |
|                     |     | ---  | 59 1/2       | 98          | 5            |
|                     |     | 24   | 20           | 181         | 3            |
|                     | ccm | ---  | 3 1/2        | 92          | ---          |
| Dialysiertes Eiweiß | 2   | ---  | 5 1/2        | 93          | 8            |
| Kalziumazetat       | 0,1 | ---  | 8            | 96          | ---          |
| Wasser              | 1,9 | ---  | 14           | 101         | ---          |
| 50 proz. Essigsäure | 20  | ---  | 22 1/2       | 106         | 8            |
| Sp. G. 1,0555       |     | ---  | 38 1/2       | 117         | 6            |
|                     |     | ---  | 42 1/2       | 120         | 4            |
|                     |     | ---  | 49 1/2       | 125         | 1            |
|                     |     | 1    | 1 1/2        | 131         | 6            |
|                     |     | 51   | ---          | 237         | 8            |
|                     |     | 97   | ---          | 256         | 2            |
|                     |     | 144  | ---          | 266         | 2            |
|                     |     | 171  | ---          | 275         | 6            |
|                     | ccm | ---  | 3            | 92          | ---          |
| Dialysiertes Eiweiß | 2   | ---  | 5            | 104         | ---          |
| Wasser              | 1   | ---  | 8            | 115         | 6            |
| Kalziumazetat       | 1   | ---  | 15           | 141         | ---          |
| 50 proz. Essigsäure | 20  | ---  | 18           | 151         | ---          |
| Sp. G. 1,0569       |     | ---  | 29           | 174         | ---          |
|                     |     | ---  | 43           | 194         | ---          |
|                     |     | ---  | 58           | 213         | 6            |
|                     |     | 12   | Gelatinerung |             |              |

ein, so könnte man annehmen, daß infolge des Freiwerdens von Anionen in den verdünnten Lösungen die Leitfähigkeit zunehmen, in den konzentrierten dagegen abnehmen müsse, da es sich ja um eine schwache Säure handelt.

Die Gelatinierung beeinflusst die Leitfähigkeit der Lösungen in keiner Weise, dies geht aus vielen meiner Bestimmungen hervor, von denen ich nur die folgende anführen möchte:

Eine Lösung vom spezifischen Gewicht 1,0675, die im Liter 8,40 Grammoleküle Essigsäure, 0,45 g Eiereiweiß und 0,011 Grammoleküle essigsäures Kalzium enthielt, zeigte bei einer Ausflußzeit von 240 Sekunden eine Leitfähigkeit von  $K_{25} \times 10^{-5} = 109$ , und nach vollständiger Gerinnung betrug dieselbe  $K_{25} \times 10^{-5} = 108,7$ .

Aus verschiedenen Versuchen geht weiter hervor, daß die Gelatinierung auch den Gefrierpunkt in keiner Weise beeinflusst. Ich möchte nur folgendes Beispiel anführen:

Eine Lösung vom spezifischen Gewicht 1,0476, die im Liter 33,56 Grammoleküle Essigsäure und 0,011 Grammoleküle Kalziumazetat enthielt, wurde in zwei Teile geteilt, die ich auf einer Temperatur unterhalb 0° C erhielt. In der einen, deren innere Reibung  $\eta = 2,437$  betrug, bestimmte ich sofort den Gefrierpunkt.

Das Gemisch gefriert bei etwa -13,5°, auf meinem Beckmannthermometer ergab dies den Gefrierpunkt 3,003. Für den anderen Teil der Lösung, der nach 7 Stunden, bei beginnender Gelatinierung eine innere Reibung von  $\eta = 6,677$  zeigte, fand ich auf gleiche Weise den Gefrierpunkt 3,000.

Ein anderes Gemisch, das 33,56 Grammoleküle Essigsäure enthielt, zeigte bei sofortiger Bestimmung den Gefrierpunkt 3,166 und nach der Gelatinierung 3,167.

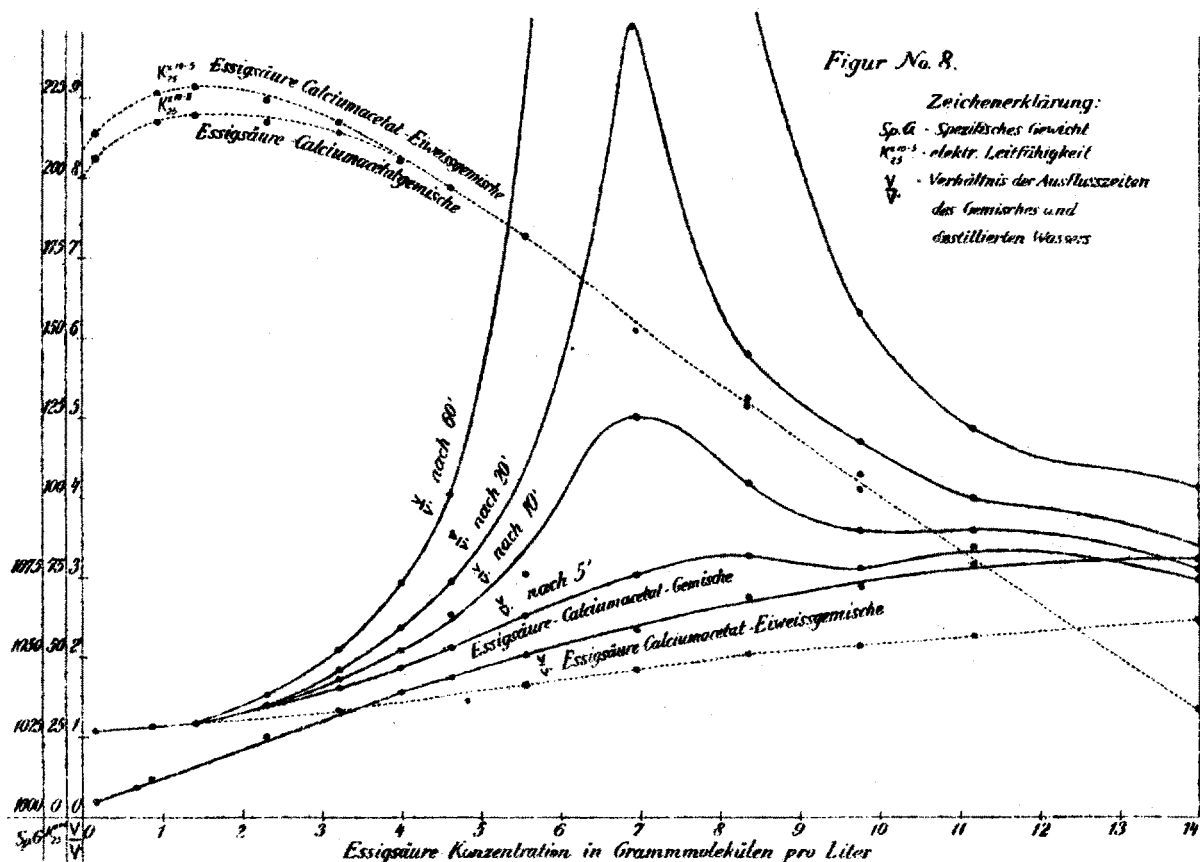
Es ist jedoch wohl kaum nötig darauf hinzuweisen, daß die besonderen Bedingungen, unter denen diese Bestimmungen ausgeführt wurden, die Möglichkeit nicht ausschließen, daß die Ionen der Salze mit den Eiweißsubstanzen durch Adsorption Verbindungen eingehen. Mit dieser Hypothese stimmen auch neuere Untersuchungen von W. Pauli überein<sup>12)</sup>.

#### Gemische aus Essigsäure, Kalziumazetat und Eiereiweiß

(mit wechselnder Kalziumazetatkonzentration).

Aus Tabelle VIII und Figur 9 ersieht man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und die Deutlichkeit des Phänomens mit steigender Konzentration an Kalziumazetat zunehmen, und zwar liegt das Maximum der Viskositätskurve stets bei der Azetatkonzentration 7,01.

<sup>12)</sup> Loco cit.



Die Reaktionsbeschleunigung ist selbst in der Lösung noch deutlich zu erkennen, die 0,0011 Grammoleküle essigsauren Kalk pro Liter enthält.

#### Gemische aus Essigsäure, Kalziumazetat und Eiweiß (mit wechselndem Eiweißgehalt).

Für diese Lösungen fand ich, analog meinen Beobachtungen an Lösungen ohne Azetat, daß die Viskosität mit zunehmendem Eiweißgehalt steigt. Die Erscheinung ist noch in Lösungen mit  $\frac{1}{2}$  cm Eiweiß deutlich zu erkennen (siehe Tabelle X).

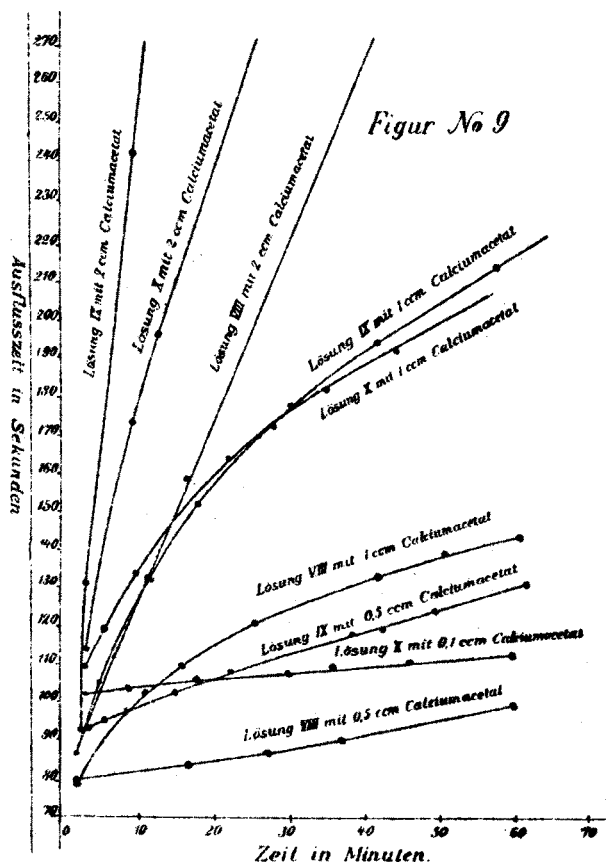
Wenn, wie erwähnt, die Reaktion zwischen Eiereiweiß und Essigsäure in der Hauptsache als Ionenreaktion anzusehen ist, so muß man die Wirkung des  $\text{Ca}^{++}$ -Ions als katalytische (beschleunigende), im Sinne Ostwald's oder Bredig's<sup>13)</sup>, auf die Ionenreaktion selbst auffassen<sup>14)</sup>.

<sup>13)</sup> G. Bredig, Die Elemente der chemischen Kinetik, mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse

Die Viskosität, die das Essigsäure-Eiweißgemisch 7,01 (Figur 8, Tabelle VII) in 192 Stunden und der Fermentwirkung. Ergebnisse der Physiologie 1, 139 (1902).

<sup>14)</sup> Es ist bekannt, daß man  $\text{Ca}^{++}$ -Ion als Beschleuniger zahlreicher rein chemischer Reaktionen (Kondensation von Formaldehyd zu Zucker) und auch von Fermentreaktionen (Bildung von Prothrombin, Wirkung des Trypsins, der Pankreaslipase usw.) aufzufassen hat (s. H. Euler, Allgemeine Chemie der Enzyme, „Ergebnisse der Physiol.“ 1, 187–243 [1907]).

Um festzustellen, ob die Reaktionsbeschleunigung, die ich nach Zugabe eines Kalziumsalzes gefunden hatte, wirklich auf die Wirkung des  $\text{Ca}^{++}$ -Ions zurückzuführen sei, versuchte ich, auf diese Lösungen den Kunstgriff anzuwenden, dem Sabbatani (s. L. Sabbatani, besonders die Arbeitserie in „Memorie della R. Acc. delle Scienze di Torino“ [1900–1904]) so wichtige und genaue Resultate verdankte. Aber dieses Mittel ließ sich hier leider nicht anwenden, denn sowohl die Zugabe von Trinatriumzitat als auch die Zugabe von Zitronensäure, im Verhältnis 1  $\text{Ca}^{++}$  zu 3 Trinatriumzitat oder Zitronensäure verursachten bei nachfolgendem Essigsäurezusatz fast sofortige Gelatinierung oder doch einen Niederschlag. Ich glaube jedoch, daß, auch unabhängig von diesem Beweis, die erwähnten Betrachtungen den Schluß gestatten, daß die Beschleunigung auf das  $\text{Ca}^{++}$ -Ion oder im allgemeinen auf das Kation zurückzuführen sei.



erreicht, wird nach Zugabe von Kalziumazetat bereits nach 12 Minuten erreicht, d. h. in einer 960 mal kürzeren Zeit.

Will man den Bedingungen, unter denen diese Beschleunigung eintritt, gründlich nachforschen, so muß man untersuchen, wie sich die Viskosität bei wechselnder Temperatur, wechselnder Eiweißkonzentration und wechselnder Kalziumazetatkonzentration ändert. Wie bereits erwähnt, geht aus einigen Vorversuchen hervor, daß die Viskosität mit zunehmender Azetat- und Eiweißkonzentration steigt. Bezüglich der Temperatur erinnere ich an die bereits wiedergegebenen Versuche mit Chlornatrium (Tabelle II und Figur 4), die auf ein Optimum bei etwa 25° C hindeuten.

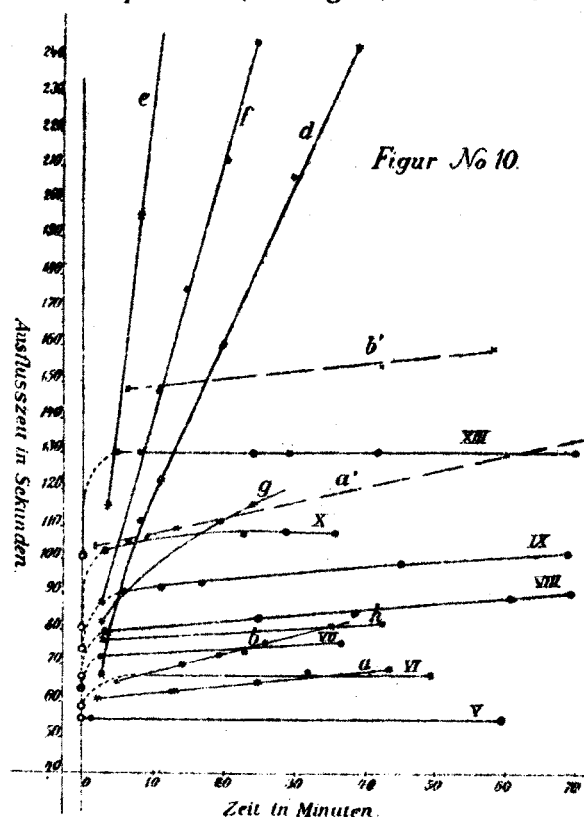
Diese knappen Daten sprechen also für die Hypothese, daß es sich um eine Katalyse handle; dies wird im übrigen auch durch Figur 8 und Tabelle VII zur Genüge bewiesen.

#### IV.

##### Allgemeine Betrachtungen.

Die Reaktion zwischen Eiereiweiß und Essigsäure ist in der Hauptsache als Ionenreaktion aufzufassen, das Gleiche gilt sowohl für die Zunahme der Viskosität als auch für die Gelatinierung, die sowohl in Ameisensäure-Eiweißgemischen als auch Essigsäure-Eiweißgemischen, zu denen Kalziumazetat zugegeben wurde, eintritt.

Zunächst muß festgestellt werden, daß ich den Ausdruck Gelatinierung gebrauchte, um den Zustand anzudeuten, den die Lösungen annehmen, wenn ihre Viskosität die höchsten Werte erreicht. Wie erwähnt, wird die Masse schwach opalisierend, beweglich, wenn man



Essigsäure-Eiweißgemische: römische Ziffern

a, b: Propionsäure-Essigsäuregemische (mit 30 u. 50 % Säure)

a: Eiweißlösung mit 27,74 % Ameisensäure

b: " " " 30 " "

d: " " " 40 " "

e: " " " 55 " "

f: " " " 65 " "

g: " " " 72 " "

h: " " " 78 " "

Ausflusszeit des Viscosimeters 91,7" für a' u. b' 50"

Tabelle X.

Ausflußzeit v. Essigsäure-Kalziumazetatgemischen  
mit wechselndem Eiweißgehalt.

Ausflußzeit für destilliertes Wasser = 41,7".

| Gemische            |      | Nach |        | Ausfluß-zeit  |                  |
|---------------------|------|------|--------|---------------|------------------|
|                     |      | Std. | Min.   | Sek.          | Zahl der<br>Sek. |
|                     | ccm  | ---  | 3      | 120           | 2                |
| Dialysiertes Eiweiß | 1,9  | ---  | 10     | 171           | ---              |
| Kalziumazetat       | 0,1  | ---  | 14     | 196           | 8                |
| 50 proz. Essigsäure | 20   | ---  | 20     | 239           | 5                |
|                     |      | ---  | 30     | 355           | 2                |
|                     |      | ---  | 48     | 375           | ---              |
|                     |      | ---  | 55     | 407           | 5                |
|                     |      | ---  | 60     | Gelatinierung |                  |
|                     | ccm  | ---  | 3      | 86            | ---              |
| Dialysiertes Eiweiß | 0,5  | ---  | 4 1/2  | 86            | 8                |
| Wasser              | 1,4  | ---  | 11     | 88            | 8                |
| Kalziumazetat       | 0,1  | ---  | 23     | 95            | 5                |
| 50 proz. Essigsäure | 20   | ---  | 31     | 100           | ---              |
|                     |      | ---  | 43     | 104           | 7                |
|                     |      | ---  | 59     | 112           | 3                |
|                     | ccm  | ---  | 2 1/2  | 78            | ---              |
| Dialysiertes Eiweiß | 0,25 | ---  | 7 1/2  | 77            | 8                |
| Wasser              | 1,65 | ---  | 11     | 77            | 3                |
| Kalziumazetat       | 0,10 | ---  | 21 1/2 | 77            | 5                |
| 50 proz. Essigsäure | 20   | ---  | 40     | 77            | 9                |
|                     |      | ---  | 57     | 78            | 7                |
|                     |      | 3    | 21     | 80            | ---              |

das Reagenzglas schüttelt, und sie fließt in größeren Klumpen aus, wenn man das Glas umkehrt. Niemals erreichte ich jedoch unter diesen Versuchsbedingungen, daß die Masse so kompakt wird, daß sie beim Umkehren des Reagenzglases nicht ausfloß.

Das Aussehen, das die von mir untersuchten Lösungen annehmen, verhindert natürlich nicht, daß man die Erscheinung mit den neueren Untersuchungen, insbesondere mit denen Levites<sup>15)</sup> über die Gelatinierung vergleicht.

Hardy definiert den gelatinösen Zustand als ein zweiphasiges System, das aus einer festen und einer flüssigen Phase besteht. Die erste müßte nach ihm als feste Lösung des Lösungs-

mittels im Kolloid betrachtet werden, die zweite als Lösung des Kolloids im Lösungsmittel.

Levites betrachtet den Vorgang der Gelatinierung als eine Trennung des Kolloids von seiner Lösung, unter Zurückhalten von Lösungsmittel, analog den Vorgängen bei der Kristallisation. Aus seinen Beobachtungen zieht Levites vor allem folgende beiden Schlußfolgerungen: daß die kolloiden Lösungen um so langsamer gelatinieren, je leichter sich das Kolloid im Lösungsmittel löst und umgekehrt, und zweitens, daß die Kristalloide die Gelatinierung beschleunigen, wenn sie die Löslichkeit des Kolloids im Lösungsmittel vermindern, daß sie dieselben dagegen verzögern, wenn sie die Löslichkeit vermehren. Aber weder diese beiden Schlußfolgerungen, noch die Auffassung Levites' von der Gelatinierung können die von mir beobachtete Gelatinierung des Eiereiweißes erklären.

Es muß jedoch erwähnt werden, daß Levites für die Gemische aus Gelatine und Formaldehyd eine Beschleunigung durch OH'-Ionen und eine Verzögerung durch H'-Ionen beobachtete. Sie nehmen mit steigender Ionenkonzentration zu und Levites selbst betrachtet die Vorgänge als Katalysen.

Eine ähnliche Rolle spielen nach Flemming<sup>16)</sup> die Ionen bei der Gerinnung der Kieselsäure: die OH'-Ionen wirken bei steigender Konzentration zuerst beschleunigend, dann verzögernd auf die Gerinnung, die H'-Ionen ergeben bei steigenden Konzentrationen eine wachsende, aber doch immer kleinere Beschleunigung.

Gleicher Art sind auch die von mir beobachteten Erscheinungen, wenn sie auch andere Bedingungen enthalten als die von Levites und von Flemming behandelten.

Die Ursache der Gelatinierung des Eiereiweißes, das an sich nicht gelatinisiert, ist in der Tat hauptsächlich in der Wirkung der H'-Ionen der Essigsäure auf das Eiweiß zu suchen. In den Arbeiten von Levites und von Flemming handelte es sich um die Wirkung von Ionen, die zu an sich gelatinierfähigen Kolloidlösungen gegeben wurden. Ändert man meine Versuchsbedingungen, so kann man vielleicht die von mir untersuchte Erscheinung den allgemeinen Kolloidreaktionen einreihen. Als ich unter gleichen Bedingungen die am dialysierten Eiereiweiß ausgeführten Versuche mit einem

<sup>15)</sup> Levites, Beiträge zur Kenntnis des Gelatinierungsvorganges. Koll.-Zeitschr. 2. 101, 208, 277 (1907/1908).

<sup>16)</sup> Flemming, Ueber die Gerinnungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure. Zeitschr. f. physikal. Chem., 427—458 (1902).

anderen Eiweißstoff wiederholte, erhielt ich jedoch nicht ähnliche Resultate<sup>17)</sup>.

Gibt man z. B. zu 2 ccm einer dialysierten Lösung roter Ochsenblutkörperchen (die 3 mal in einer isotonischen Chlornatriumlösung ausgewaschen waren) in destilliertem Wasser 20 ccm 50prozentiger Essigsäure und 2 ccm einer isotonischen Natriumazetatlösung, so beträgt die Leitfähigkeit des Gemisches  $K_{25} \times 10^{-5} = 187,4$  und seine Ausflußzeit 113". Letztere ist auch nach 25 Stunden unverändert erhalten.

Von den Eiweißstoffen, die das Eiereiweiß bilden, zeigen auch die Globuline ein ähnliches Verhalten, wie das von mir für dialysiertes Eiweiß gefundene<sup>18)</sup>. Da ich jedoch lange dialysiertes Eiweiß bei der erwähnten Reaktion benutzte, kann das Euglobulin nicht daran beteiligt sein, sie könnte vielmehr an das Ovalbumin oder an das Ovomukoid Möerner oder an Pseudoglobulin gebunden sein.

\* \* \*

Angesichts des Verhaltens der Eiweißstoffe gegenüber Säuren und angesichts der Tatsache, daß es bei vielen Reaktionen des Zusammenwirkens einer Säure und eines Salzes bedarf (Salzsäure und Chlornatrium in der Robertsschen Reaktion, Essigsäure und Ferrozyankallium, Ameisensäure und Goldchlorid usw.), können eingehende vergleichende Untersuchungen auf physikalisch-chemischer Grundlage mit Rücksicht auf das von mir beobachtete Verhalten des Eiereiweißes gegenüber den Säuren der Essigsäurereihe nur interessant sein. Ebenso sind äußerst interessant die Beziehungen zwischen Koagulation, Gelatinierung und Ver-

<sup>17)</sup> Riva hat vor langer Zeit beobachtet, daß es eiweißhaltige Harne gibt, die auch, wenn man sie in der Kälte mit Essigsäure behandelt, das Bestreben zeigen, zäh zu werden, während andere bei gleichem Eiweißgehalt diese Erscheinung gar nicht oder doch in äußerst geringem Maße zeigen. Riva ist mit der Untersuchung beschäftigt, ob dies etwa von Eigenschaften des Eiweißes abhängt oder von seinem salzhaltigen Lösungsmittel.

<sup>18)</sup> Suspendiert man Globulin, das man durch Dialyse aus Eiereiweiß gewonnen und dann in dest. Wasser gewaschen hat, in Wasser und fügt zu 1 ccm der Suspension 10 ccm 50prozentiger Essigsäure, so bildet sich eine klare, dickliche Lösung von  $\frac{V}{V'} = 1,30$  nach 10'; nach 18 Stunden beträgt  $\frac{V}{V'} = 1,80$ .

flüssigung<sup>19)</sup>. Ich habe hier nur einige physiko-chemische Konstanten der Reaktion untersuchen wollen, und ich hoffe, daß ich den obenstehenden Resultaten bald neuere hinzufügen kann, denen meiner Ansicht nach auch eine andere Bedeutung zukommt. Sie behandeln einerseits die Erscheinung, daß unter gegebenen Bedingungen eine Kolloidreaktion sehr lange Zeit braucht, um zum Abschluß zu gelangen, andererseits erweitern sie unsere Kenntnis über katalytische Reaktionen, eine Kenntnis, die mit äußerst wichtigen Fragen der Biologie in engem Zusammenhang steht.

\* \* \*

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem Schüler und Freunde Dr. Giovanni Moruzzi, der bei der Durchführung dieser Arbeit häufig mein eifriger Mitarbeiter war, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

### Tabellen.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, habe ich an verschiedenen Lösungen das spezifische Gewicht bestimmt, so daß für viele Lösungen die innere Reibung berechnet werden kann ( $\eta = \frac{ts}{t's'}$ , worin  $t$  und  $s$  die Ausflußzeit und das spezifische Gewicht der Lösung bedeuten,  $t'$  und  $s'$  die entsprechenden Werte für destilliertes Wasser). Ich hielt es nicht für nötig,  $\eta$  für jede Lösung zu bestimmen, da die Viskosität häufig an derselben Lösung gemessen wurde und auch im Hinblick auf den Verlauf der Kurve für das spezifische Gewicht.

Bezüglich der Levites'schen Beobachtung, daß die Salze, die die innere Reibung des Lösungsmittels vermehren, auch die Gelatinierungsgeschwindigkeit steigern, ist der Hinweis angebracht, daß in Gemischen aus Kalziumazetat und Essigsäure  $\eta$  größer ist, als in nur essigsäurehaltigen Lösungen.

|      | Essigsäurehaltige<br>Lösungen | Essigsäure- und<br>azetathaltige Lösungen |
|------|-------------------------------|---|
| IX   | $\eta = 1,873$                | $\eta = 1,883$                            |
| X    | $\eta = 2,035$                | $\eta = 2,212$                            |
| XIII | $\eta = 2,569$                | $\eta = 2,615$                            |

<sup>19)</sup> Bonamartini (Wo. Ostwald, „Ueber den Einfluß von Elektrolyten auf die Temperaturkoagulation von Eiweißlösungen“, Koll.-Zeitschr. 2, 108, 138 [1907]) hat beobachtet, daß Neutralsalze die Gerinnung saurer Eiweißlösungen in der Wärme begünstigen.