

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Physiologische Chemie

[in 4 Theilen]

Allgemeine Biologie

Hoppe-Seyler, Felix

Berlin, 1877

Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten

Alle Versuche, reines Chlorophyll darzustellen, sind bis jetzt durchaus gescheitert. Man kann den Blättern von Gras u. s. w. die harzigen, fetten und Wachsbestandtheile durch Aether grösstentheils entziehen, ohne wesentliche Quantität von Chlorophyll zu verlieren. Wird nach dem Waschen mit Aether auch kurze Zeit mit Alkohol gewaschen, so geht alsbald etwas Chlorophyll in Lösung über. Lässt man dann die Blätter nach dieser Behandlung in einer Mischung von Alkohol und Aether stehen oder erwärmt sie in derselben, so erhält man eine sehr allmähig sich mehr und mehr sättigende Lösung, die nun beim Trocknen im Dunkeln einen gelben und grünen amorphen Rückstand hinterlässt, der sicherlich in vielen Fällen, je nach der Wahl der Pflanzen, noch sehr unrein ist. Behandlung mit Alkalien oder Säuren zersetzt den Farbstoff mehr oder weniger. Die immer wiederkehrenden Versuche, mehrere Farbstoffe aus dem farbigen Pflanzenauszuge zu unterscheiden oder gar zu trennen, haben bis jetzt entscheidende Resultate noch nicht gegeben¹ und sind solche nach den meisten bis jetzt angewendeten Methoden auch gar nicht zu erwarten. Es kommt für die Beurtheilung der Lichteinwirkung nicht viel darauf an, ob noch andere Farbstoffe sich in der Lösung befinden und Absorptionsstreifen bilden oder nicht, es handelt sich vielmehr darum, ob die eigenthümliche rothe Fluorescenz der Lösung von einem oder von mehreren Farbstoffen hervorgerufen wird und ob die chemischen Einwirkungen durch die Absorptionen erklärt werden können.

Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten.

§ 70. Werden zwei Flüssigkeiten, die mischbar sind, mit einander in Berührung gebracht, so fliesst jede von ihnen in die andere allmähig ein, aber mit einer Langsamkeit, welche die tropfbaren

¹ Die Angaben von *Fremy*, *Compt. rend. t. L, p. 405, 1860 u. t. LXI, p. 180, 1865*, wurden von *Stokes* zuerst richtig beurtheilt, von *Fremy* dann auch nicht weiter festgehalten, dass das Chlorophyll aus einem gelben und blauen Farbstoff gemischt sei. *Stokes* unterschied, sowie früher schon *Brewster*, das Spectrum des zersetzten Chlorophyll (2 Absorptionsstreifen im Gelbgrün und Grün); im unzersetz-

Flüssigkeiten von Gasen und Dämpfen sehr auffallend unterscheidet. Lässt man in ein aufrecht stehendes cylindrisches oder besser prismatisches Gefäss von unten her zuerst die spec. leichtere, dann vorsichtig die schwerere Flüssigkeit einfließen, so kann man an der Grenze beider bei guter Ausführung eine gut spiegelnde Grenzfläche unterscheiden; allmählig verschwindet dieselbe, indem eine nach und nach an Höhe zunehmende aus beiden gemischte Zwischenschicht entsteht. Die Geschwindigkeit, mit welcher diese Mischung an der Grenzfläche vor sich geht, nimmt mit der Zeit mehr und mehr ab, die Bewegung hört aber erst dann auf, wenn die Mischung in allen Schichten eine gleiche geworden ist.

Messende Versuche über die Vorgänge bei der Diffusion von Flüssigkeiten an einer freien Berührungsfläche (nicht durch Capillarräume fester Körper) sind im Ganzen nicht besonders viele ausgeführt. Die ersten wichtigen Resultate lieferten die Arbeiten von *Graham*,¹ welche alle nach einer bestimmten Methode angestellt, eine sehr umfassende Vergleichung der Diffusionsgeschwindigkeit von Säuren, Salzen und Alkalien in Wasser ermöglichten. *Graham* füllte Gläschen mit etwas verengtem Halse und eben abgeschliffenem Rande mit der spec. schwereren Flüssigkeit bis zum Halse, füllte dann auch mit besonderen Vorsichtsmaassregeln den Hals mit Wasser an, so dass die Flüssigkeiten sich nicht mischten. Die Gläser standen in weiteren und höheren Gefässen, die dann so weit mit Wasser angefüllt wurden, dass das Wasserniveau im äusseren Gefässe den Rand des Gläschens darin um einen Zoll überstieg. Bei möglichst constanter Temperatur und unter Vermeidung von Stössen liess *Graham* dann die Diffusion vor sich gehen, schloss nach bestimmter Zeit das Gläschen mit einer

ten Chlorophyll nahm er 4 Farbstoffe an. Ueber die verschiedenen Ansichten und Versuche der Trennung vergl. *Gr. Kraus*, Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe u. s. w., Stuttgart 1872. Neuerdings hat *Pringsheim* verschiedene Modificationen von Chlorophyllfarbstoffen unterschieden, das grüne Chlorophyll der Blätter aber gegen *Stokes*, *Kraus*, *Sorby* u. A. als einen einzigen Farbstoff, nicht als Gemenge mehrerer Farbstoffe zu erweisen versucht. In dieser Beziehung sind die folgenden Arbeiten, auf deren Resultate hier nicht näher eingegangen werden kann, zu vergleichen: *Sorby*, *Proceed. of the Roy. Soc.* Vol. 21, p. 442. 1873. Derselbe, *Journ. of Botany British and Foreign*, Jan. 1876, No. 157, p. 16. *Pringsheim*, *Jahrb. f. wiss. Botan.* Bd. X, Heft 1, und *Monatsber. d. Berliner Akad.* October 1874 und December 1875, und *L. Liebermann*, *Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss.* October 1875.

¹ *Ann. Chem. Pharm.* Bd. LXXVII, S. 56 u. 129, Bd. LXXX, S. 197.

Glasplatte und bestimmte, wie viel von der inneren Flüssigkeit in dieser Zeit in das Wasser aussen übergeflossen war. Da bei diesem Verfahren die aus dem inneren Gefässe sich erhebenden Theilchen der schwereren Flüssigkeit über die äussere Oberfläche des Gläschens hinabfliessen, giebt diese Methode keine anschauliche Vorstellung des Vorgangs der Diffusion, aber vergleichende Messungen sind durch sie recht wohl ausführbar.

Graham fand auf diesem Wege, dass die Diffusion von verschiedenen in Wasser löslichen Substanzen im Wasser mit zum Theil sehr verschiedener, zum anderen Theil wieder unerwartet übereinstimmender Geschwindigkeit erfolgte, dass diese letztere bei jeder Substanz steigt mit der Concentration der Lösung, welche in Austausch mit Wasser gebracht wird, und ferner steigt mit Erhöhung der Temperatur. So erhielt er z. B. bei Anwendung der Mischung von 1 Theil wasserfreiem Salz auf 10 Theile Wasser und Diffusion dieser Lösungen in Wasser in gleicher Zeit von:

	Diffusionsproduct	
	bei 30° C.	bei 15,30° C.
Cl Na	22,47	32,25
NO ₃ Na	22,79	30,70
Cl NH ₄	31,14	40,20
NO ₃ K	28,70	35,55
SO ₄ Mg	13,07	15,45

Wie die Tabelle zeigt, trifft die Steigerung der Geschwindigkeit mit Erhöhung der Temperatur die verschiedenen Stoffe in verschiedenem Grade.

Bei der Vergleichung der Kaliumsalze mit den entsprechenden Natriumsalzen ergab sich, dass stets ein grösseres Gewicht vom Kaliumsalz in der Zeiteinheit in das Wasser übergetreten war, während andererseits von den einander ähnlich construirten Verbindungen eines und desselben Metalls in derselben Zeit bei gleicher Concentration und Temperatur annähernd gleiche Gewichtsmengen in das Wasser übergingen. So traten aus zweiprocentigen Lösungen von ClK, BrK und JK in derselben Zeit gleiche Gewichte in das Wasser über, ebenso bei der Diffusion von ClNa, BrNa, JNa, aber die Kaliumverbindung trat für gleiches Gewicht stets schneller über als die Natriumverbindung. Sowohl von den Kalium- als den Natriumverbindungen fand *Graham* die merkwürdige Erscheinung, dass die Salze einbasischer Säuren bei gleichem Procentgehalte der Lösung schneller diffundirten als die Salze zwei-

basischer Säuren desselben Metalls, dass ferner in jeder dieser beiden Gruppen in gleicher Zeit und unter sonst gleichen Verhältnissen ungefähr ein gleiches Gewicht Salz diffundirte, dass dann bei Lösungen von gleichem Procentgehalte die Zeiten, welche zur Diffusion gleicher Mengen von Salz einbasischer einerseits und Salz zweibasischer Säure andererseits erforderlich sind, im Verhältniss der Quadratwurzeln einfacher Zahlen stehen, dass auch bei gleichem Procentgehalte der Lösungen die zur Diffusion gleicher Mengen Kalium- und Natriumsalz erforderlichen Zeiten in solchem Verhältniss stehen. Die folgende von *Graham* nach seinen an einprocentigen Lösungen angestellten Versuchen zusammengestellte Tabelle zeigt diese Verhältnisse:

	Temp.	Zeit in Tagen	Quadrate der Zeiten	Diffusionsproduct im Mittel Grm.
NO ₃ K	13,4°	7	2	6,75
NO ₃ Na	13,2°	8,57	3	6,78
SO ₄ K ₂	13°	9,90	4	6,78
SO ₄ Na ₂	13°	12,15	6	6,72
CO ₃ K ₂	13°	9,90	4	6,56
CO ₃ Na ₂	13°	12	6	6,54

Die salpetersauren Salze von Barium, Strontium und Calcium zeigten bei gleicher Concentration ihrer Lösung Diffusion gleicher Gewichte in gleichen Zeiten, die Chlorverbindungen dieser Metalle aber sehr ungleiche. Aus Salzlösungen, welche mehrere Salze gelöst enthielten, diffundirten diese Salze in Wasser jedes mit seiner eigenen Geschwindigkeit, die Ungleichheit des Diffusionsvermögens erschien dabei noch erhöht, indem das langsamer diffundirende noch verzögert wurde. Man würde, wie *Graham* bemerkt, in der Diffusion ein Mittel besitzen zur Entscheidung der Frage, welche Metalle in einer Salzlösungsmischung mit jeder der darin nachweisbaren Säuren in Verbindung sich befinden, aber *Graham* erkannte auch, dass durch Diffusion Verbindungen zerlegt werden können, dass z. B. saure Salze in freie Säure und neutrales Salz, Alaun in schwefelsaure Thonerde und Kaliumsulfat zersetzt werden, wenn auch andere Doppelsalze, z. B. Kaliummagnesiumsulfat, als Ganzes diffundiren.

Nach etwas anderer Methode als *Graham* hat *Beilstein*¹ Diffusionsversuche angestellt, indem er möglichst in der Concentration gleich bleibende Lösung stets mit destillirtem Wasser in directer Berührung zu erhalten suchte. Er erhielt für die Diffusionsgeschwin-

¹ Ann. Chem. Pharm. Bd. IC, S. 165.

digkeit der Salze etwas andere Werthe als *Graham*. So fand er die Gewichte der in gleicher Zeit bei 6° C. aus vierprocentiger Lösung in das Wasser übergegangenen Salze in dem Verhältniss:

Cl K	= 1
Cl Na	= 0,8337
CO ₃ K ₂	= 0,7371
CO ₃ Na ₂	= 0,5436
SO ₄ K ₂	= 0,6987
SO ₄ Na ₂	= 0,5369
SO ₄ Mg	= 0,3857

§ 71. Sehr glückliche theoretische Untersuchungen und Messungen der Diffusionsbewegung hat *A. Fick*¹ ausgeführt. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Verbreitung eines gelösten Körpers in einer Flüssigkeit nach denselben Gesetzen geschehe, welche *Fourier* für die Verbreitung der Wärme in einem Leiter aufgestellt hat, prüfte er in verticalstehenden Glasröhren, welche unten stets gesättigte Chlornatriumlösung und oben destillirtes Wasser enthielten, wie der Gehalt der einzelnen über einander liegenden Lösungsschichten sich verhielt, indem er ihre spec. Gewichte durch Wägung eines in die Flüssigkeit eingehängten Glaskügelchens bestimmte. Er fand bei diesen Versuchen in Uebereinstimmung mit jener Voraussetzung, dass die Concentrationen der einzelnen in der Röhre über einander stehenden Flüssigkeitsschichten sich verhielten wie die Ordinaten einer geraden Linie, und ermittelte ferner, indem er bestimmte, wie viel Cl Na aus einem in der angegebenen Weise gefüllten Rohre von bestimmter Länge während eines Tages in das darüber stehende destillirte Wasser überfloss, die Stromgeschwindigkeit des Cl Na bei seiner Diffusion in Wasser (gleich dem Gewichte des übergeflossenen Cl Na dividirt durch die Diffusionszeit und multiplicirt mit der Höhe des Rohrs zwischen gesättigter Lösung und destillirtem Wasser) für einen Durchmesser des Rohrs von 20 Mm. Er fand diese Grösse in Uebereinstimmung mit *Graham's* Resultaten vergrößert bei Erhöhung der Temperatur, aber bei verschiedener Höhe des Rohrs übereinstimmend, d. h. bei grösserer Höhe der Diffusionsschicht um so weniger Cl Na in der Zeiteinheit überfliessend.

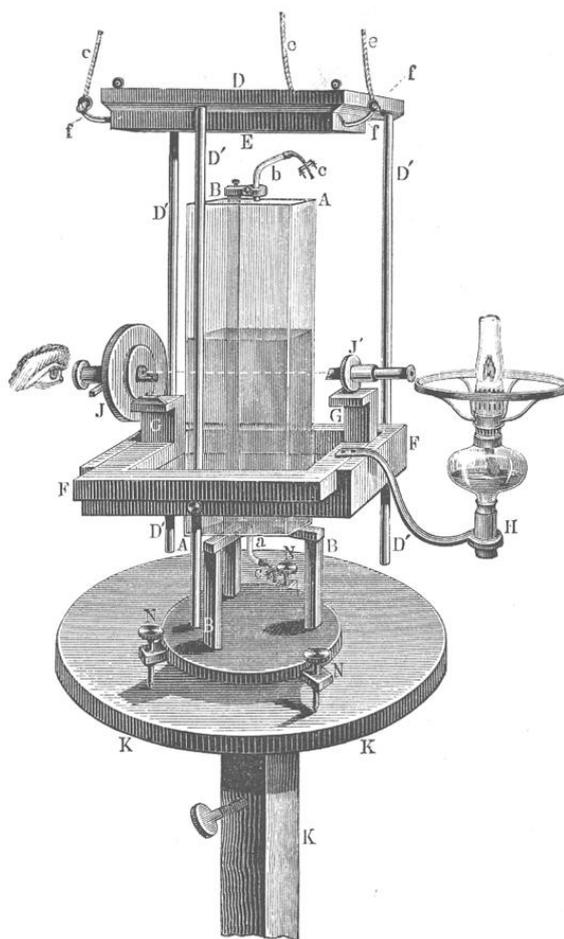
In theoretischer Beziehung ist dieser Gegenstand von *Simmler*

¹ *Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 59.*

und Wild¹ weiter verfolgt, neue Versuche von ihnen jedoch nicht publicirt.

Von mir wurden einige Versuchsreihen² mit dem in Fig. 2 dar-

Fig. 2.



gestellten Apparate ausgeführt. Derselbe besteht aus einem vierseitigen senkrecht aufgestellten Glasprisma aus Spiegelglasplatten zu-

¹ Pogg. Ann. Bd. C, S. 217.

² Hoppe-Seyler, Med.-chem. Untersuchungen. Heft 1, S. 1. Tübingen 1866.

sammengekittet, *AA*, welches, um seine Verticalaxe drehbar, von dem Stativ *BBB* getragen und durch die Schrauben *NNN* senkrecht gestellt wird. Durch das Röhrchen *ac* in der Mitte der Basalplatte wird mittelst einer Hebevorrichtung erst die spec. leichtere, dann vorsichtig auch die spec. schwerere Flüssigkeit eingebracht, dann durch die Klemme *c*₁ der Kautschukschlauch unten, zuletzt auch der oben bei *c* geschlossen. Der Apparat ist in einem Keller mit möglichst gleichbleibender Temperatur aufgestellt, von dem Gewölbe des Kellers herab hängt nach allen Seiten fixirt, aber mit dem Glasprisma nirgends in Verbindung, das Brett *EE*, auf welchem mittelst *D* die Stangen *D'D'D'* angebracht sind, an denen das Saccharimeter *JJ'* nebst Lampe *H* vertical und horizontal verschiebbar bewegt und festgestellt werden kann. Ist der Glaskasten mit Wasser und darunter mit der Lösung eines circumpolarisirenden Körpers gefüllt, so kann man mittelst des Saccharimeters den Gehalt der Flüssigkeit an circumpolarisirender Substanz in jeder Schicht der Flüssigkeit schnell untersuchen, ohne dass der Diffusionsvorgang durch diese Untersuchung gestört wird. Die nach bestimmter Diffusionsdauer von Zuckerlösung und Wasser erhaltenen Procentgehalte der über einander liegenden Flüssigkeitsschichten geben dann bei Darstellung der Werthe in Curven ein sehr anschauliches Bild des Diffusionsvorganges, aber sogar nach vier Wochen zeigte eine concentrirte Rohrzuckerlösung, die im Apparate mit Wasser zusammengebracht war, unten im Glaskasten noch ihren unveränderten Gehalt von 542 Grm. im Liter, und 15 Cm. über dieser Schicht noch reines Wasser; die Diffusion ging dann so langsam von statten, dass in 24 Stunden keine Aenderung sicher constatirt werden konnte. Lösungen von Serumalbumin oder arabischem Gummi zeigten in einigen Tagen nur bis 1 oder 2 Cm. Höhe, an der Grenzfläche eine Mischung mit Wasser, dann blieb die Bewegung nahezu stehen, die Eiweisslösung trübte sich bald unter Globulinausscheidung.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass durch alleinige Einwirkung der bei der Diffusion thätigen Kräfte Ungleichheiten der Mischung und Concentration in Flüssigkeitsmassen von einiger Höhe nur sehr langsam ausgeglichen werden, dass ferner Ungleichheiten der Concentration von Eiweiss- und Gummilösungen durch diese Anziehungen nur in sehr nahe aneinander grenzenden Schichten vollständig aufgehoben werden können. Stellt man nach längerer Diffusion von Rohrzucker in Wasser die in den verschiedenen über einander liegenden Flüssigkeitsschichten gefundenen Zuckergehalte als

Curve dar, deren Ordinaten die Procentgehalte und deren Abscisse die Höhen in der Flüssigkeit, wo dieselben gefunden werden, darstellen, so ist diese Curve nicht, wie es *Fick* bei seinen Untersuchungen mit Cl Na und Wasser fand, eine gerade, sondern eine S-förmig gebogene Linie; es eilen also gegen die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit Zuckertheilchen voraus in ihrer Bewegung in das Wasser und ebenso Wassertheilchen, die in die concentrirte Zuckerlösung eindringen. Je länger die Diffusion dauert, desto mehr verflacht sich die Curvenkrümmung und nähert sich der geraden Linie. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Rohr- und Traubenzucker fand ich nahezu gleich.

Mehrere Versuchsreihen mit Rohr- und Traubenzucker nach einem in den wesentlichen Punkten der eben geschilderten Methode von mir nachgebildeten Verfahren, jedoch ohne die erforderlichen Cautelen in Betreff mechanischer Störungen sind von *E. Voit*¹ ausgeführt. Er berechnet aus seinen Versuchen nach der von *Simmler* und *Wild* aufgestellten Formel eine Diffusionsconstante dieser Stoffe, d. h. das Gewicht der diffundirten Substanz, welche bei bestimmter Temperatur durch den Querschnitt von 1 Quadratcentimeter fließen würde, wenn in zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die eine 1 Cm. über der anderen liegt, der Concentrationsunterschied 1 Gramm beträgt. Er findet für Rohrzucker bei 14 bis 15° C. diesen Werth zu 0,3144 und für Traubenzucker zu 0,3180; der Unterschied beider fällt aber in die Abweichungen zwischen seinen einzelnen Bestimmungen und eine solche Constante hat nur einen Sinn für ganz verdünnte Lösungen, denn die oben beschriebenen Curven, die auch *Voit* erhielt, erweisen, wie bereits aus einander gesetzt ist, dass die Geschwindigkeit ausser vom Concentrationsunterschiede zweier benachbarten Flüssigkeitsschichten auch abhängig ist vom absoluten Gehalt derselben an diffundirender Substanz.

Fasst man die Resultate der gesammten Untersuchungen über die Diffusion wässriger Lösungen zusammen, so lassen sich folgende Ergebnisse hervorheben:

Die Diffusionsgeschwindigkeit eines Körpers ist, abgesehen von der Grösse der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten, abhängig 1) von der Temperatur, 2) von dem Concentrationsunterschiede zweier benachbarten Schichten, 3) von dem absoluten Gehalt derselben an diffundirender Substanz, 4) von immanenten Eigenschaften der Flüssigkeiten.

¹ *Pogg Ann.* Bd. CXXX, S. 227 u. 393. 1867.

sigkeiten, welche von ihrer Cohäsion und ihrer Affinität zu einander herzuleiten sind (z. B. die von *Graham* gefundenen Differenzen der Diffusionsgeschwindigkeiten der Kalium- und Natriumsalze). Die Ursachen der Bewegung sind in 2) bis 4) zugleich bezeichnet, die Diffusion hört auf, wenn zwei benachbarte Schichten vollkommen gleiche Concentration erreicht haben, sie fängt gar nicht an, wenn die Anziehung der einen Flüssigkeit zur anderen geringer als ihre Cohäsionen, eine eigentliche Lösung also gar nicht vorhanden ist. Durch Schütteln oder Umrühren zweier mischbarer Flüssigkeiten erreicht man eine Mischung in wenigen Secunden, welche zu ihrem Zustandekommen durch alleinige Diffusion bei einer Höhe der Flüssigkeitsschichten von je 1 oder 2 Decimeter Jahre erfordern würde. Es ist hier nur von Diffusion von Flüssigkeiten gesprochen, obwohl zugleich Salze, Zuckerlösungen als Beispiele benutzt wurden, es ist aber auch bekannt, dass feste Stoffe bei ihrer Lösung als selbst in den flüssigen Aggregatzustand übergehend angesehen werden dürfen; dieser Vorgang der Schmelzung, der meist unter Wärmeabsorption geschieht, hat mit der Lösung in einer anderen Flüssigkeit und der Diffusion an sich nichts gemein.

Ob man Eiweiss- und Gummilösungen wirklich als Mischungen von Wasser und flüssigem Eiweiss oder Gummi betrachten darf, ist zweifelhaft; in den folgenden Paragraphen wird diese Frage weiter zu behandeln sein.

Die Arbeiten von *Dubrunfaut*,¹ *Georges*² und *Rosenstiel*³ über die Verhältnisse der Diffusion geben keine neuen Versuchsergebnisse, die Zusammenstellungen von *Dubrunfaut* sind historisch von besonderem Interesse.

Imbibition, Quellung.

§ 72. Bringt man auf die Oberfläche fester Körper Flüssigkeiten, so werden sie von letzteren bekanntlich entweder benetzt oder nicht, je nachdem die adhäsive Anziehung beider zu einander entweder grösser oder kleiner als die Cohäsion der Flüssigkeit, d. h. die Anziehung der Theilchen der Flüssigkeit zu einander ist. Wenn dann ferner ein Körper mit einer Flüssigkeit bereits benetzt ist, so wird

¹ Compt. rend. t. LXVI, p. 354. 1868.

² Compt. rend. t. LXXVIII, p. 836. 1869.

³ Compt. rend. t. LXX, p. 617. 1870.

eine andere hinzugebrachte Flüssigkeit die erstere verdrängen, wenn bei ihr der Ueberschuss der Adhäsionskraft gegenüber ihrer Cohäsion dieselbe Differenz bei der anderen Flüssigkeit überwiegt. So fand *E. Brücke*,¹ dass Terpentinöl neben einen Tropfen Olivenöl auf eine Glasfläche gebracht, dieses verdrängt. Sind nun die festen Körper porös, so dringen sie benetzende Flüssigkeiten in diese Poren ein und erfüllen sie, indem entweder die Gestalt und das Volumen der Körper dabei ungeändert bleibt (z. B. gebrannter Thon mit Wasser getränkt) oder das Volumen zunimmt und dabei zugleich die Gestalt nicht unbedeutend verändert werden kann (z. B. thierische Blase mit Wasser getränkt). Imbibition ohne Volumenzunahme, also ohne Quellung zeigen oft krystallinische Massen wie Gyps, Marmor, der Quellung scheinen nur amorphe Körper, wie thierische Blase oder Pergamentpapier in Wasser, Kautschuk in Alkohol, besonders in Aether, fähig zu sein. Es scheint, dass vielfach in amorphen Körpern die Cohäsion, welche die Theilchen zusammenhält in bestimmter Stellung zu einander, so gering ist, dass sie durch die adhäsive Verwandtschaft zu Flüssigkeiten zunächst überwunden wird, nach dem Eintritt einer gewissen Flüssigkeitsmenge aber noch genügt, dem weiteren Eindringen derselben Widerstand zu leisten. Mit der Quellung nimmt die Festigkeit und Starrheit der Körper stets sehr bedeutend ab und geringfügige Einflüsse reichen dann zuweilen hin, vollständige Lösung herbeizuführen und wieder umgekehrt eine Lösung in einen gequollenen festen Körper zu verwandeln, z. B. Lösung der Leimgallert beim mässigen Erwärmen.

Bringt man nun imbibitionsfähige Körper in Mischungen von Flüssigkeiten, z. B. thierische Membranen in Salzlösungen oder mit Wasser verdünnten Alkohol, so dringen diese Flüssigkeiten meist theilweise als solche in die Poren des festen Körpers ein, aber die Oberfläche der Theilchen der festen Substanz überzieht sich nicht mit der unveränderten Mischung, sondern mit derjenigen Flüssigkeit, zu welcher sie die grössere adhäsive Verwandtschaft besitzt. *Ludwig*² beobachtete z. B., dass Stücke wohlgetrockneter Schweinsblase, in eine gesättigte Chlornatriumlösung gebracht, bewirkten, dass etwas ClNa auskrystallisirte, offenbar, weil die Theilchen der Blase der

¹ *E. Brücke*, De Diffusione humorum per septa viva etc. Berlin 1842. — *Pogg. Ann.* Bd. LVIII, S. 77. — *Poggendorff*, Handwörterb. d. Chem. Bd. I u. II. Art. Absorption und Diffusion.

² *Zeitschr. f. ration. Med.* Bd. VIII, S. 1.

ClNa Lösung Wasser entzogen hatten. Ebenso entzieht thierische Blase verdünntem Alkohol Wasser und macht ihn concentrirter.

Man muss nach diesen und manchen anderen Beobachtungen annehmen, dass in den Capillarräumen poröser Körper, die mit Flüssigkeitsmischungen durchtränkt sind, die Zusammensetzung der Mischung eine andere ist in den den Theilchen des festen Körpers zunächst anliegenden Flüssigkeitsportionen als in den etwas weiter davon entfernten. Ist z. B. thierische Blase mit Chlornatriumlösung durchtränkt, so wird, wenn die Blase zum Chlornatrium keine besondere adhäsive Affinität besitzt (man weiss eben nur, dass sie geringer ist als die zum Wasser), jedes Theilchen der Blase zunächst mit Wassertheilchen sich umgeben, so lange bis neu hinzukommende Wassertheilchen vom Chlornatrium eben so stark angezogen werden als durch die Stoffe der Blase. Es kann nun offenbar der Fall vorkommen, dass nur Wassertheilchen eintreten können, wenn nämlich die Zwischenräume des sich imbibirenden Körpers sehr eng sind, oder dass ausserdem in den Poren auch für Salzlösung noch Platz vorhanden ist; in diesem letzteren Falle befindet sich thierische Blase

Die Fähigkeit, Quellungserscheinungen zu zeigen, besitzen sehr viele thierische und pflanzliche Substanzen, Cellulose, Amylum, Pectinstoffe, Bindegewebe, elastisches Gewebe, Knorpel, Mucin, Epidermis u. s. w. Vor allen sind aber Protoplasmen stets als gequollene Massen anzusehen. Die schnelle Bildung und das oft sehr plötzliche Verschwinden von Vacuolen, welches man an vielen lebenden Protoplasmen beobachten kann, lässt sich aus Aenderungen in den Cohäsionsverhältnissen der imbibirten Substanz recht wohl erklären, dagegen würden die Quellungserscheinungen und ihre Veränderung wohl nicht hinreichen, um die Fähigkeit der Protoplasmen, Fortsätze auszusenden und wieder einzuziehen, ausreichend herzuleiten.¹

Filtration, Transsudation.

§ 73. Werden Flüssigkeiten durch poröse Substanzen hindurchgepresst, so findet man die durchfiltrirte Flüssigkeit gewöhnlich von derselben Zusammensetzung, wie sie auf das Filter gebracht war, und die Geschwindigkeit des filtrirenden Stromes zeigt sich abhängig 1) von der Weite der Capillarräume des Diaphragma, 2) dem hydrostatischen Drucke, unter welchem die Flüssigkeit in diesen Capillar-

¹ Vergl. *Hofmeister*, Handbuch d. physiol. Botanik. Bd. I, S. 59 fg.

räumen steht, und 3) der Zähigkeit der Flüssigkeit, welche letztere man hier wohl als identisch mit der inneren Reibung bei der Bewegung betrachten kann und deren Veränderlichkeit mit der Temperatur bereits durch ältere hydraulische Versuche festgestellt ist.

Sind die Capillarcapillaren hinreichend weit, wie z. B. im Filtrirpapier, so gehen alle Flüssigkeiten ohne qualitative oder quantitative Aenderung durch die Poren hindurch, aber durch solche Filter gehen auch nicht gelöste Substanzen in feiner Zertheilung wie Blutzellen und Milchkügelchen, meist ohne Schwierigkeit und bei geringem Drucke hindurch, während dieselben schon durch thierische Membranen, ja selbst durch gute Diaphragmen aus gebranntem Thon nicht hindurchgepresst werden können.

Wird nun gegen eine poröse Substanz, die mit Wasser sich benetzt, eine Salzlösung gepresst, so filtrirt meist eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung der ursprünglichen, und dies hat nichts Wunderbares, wenn die Capillaren im Diaphragma weit genug sind, um nicht allein Wasser, sondern auch Salz in dieselben eintreten zu lassen.

Die Untersuchungen von *W. Schmidt*¹ haben ergeben, dass bei dieser Filtration von Wasser oder Salzlösung durch thierische Membranen die Filtrationsgeschwindigkeit mit der Zeit stets steigt, offenbar durch allmälige Erweiterung der Capillarräume, dass ferner von vorn herein die Geschwindigkeit eine verschiedene bei demselben Stück Darm oder Blase ist, je nachdem man den Strom von der Schleimhautseite oder von der serösen oder bindegewebigen Seite eintreten lässt, dass ebenso die Geschwindigkeit sich ändert, wenn die Blase einmal getrocknet und wieder aufgeweicht wird. Trotz dieser Schwierigkeiten überzeugte sich *W. Schmidt* durch eine grosse Zahl von Versuchen, dass mit Erhöhung der Temperatur eine Beschleunigung der Filtration unter sonst gleichen Verhältnissen erfolgt und dass hier die Einwirkung der Temperatur gleich oder sehr ähnlich ist der Beschleunigung, welche *Poisseeuille* für die Filtration durch gläserne Capillaren nachgewiesen hat. Mit der Druckhöhe steigt die Filtrationsgeschwindigkeit von Wasser aber nicht in einfacher Proportion, sondern die Filtrationsgeschwindigkeit steigt schneller als der Druck, und *Schmidt* fand das Verhältniss von Druck und Filtrationsgeschwindigkeit entsprechend der Formel $Q = K(a + P)$, in welcher Q die in der Zeiteinheit filtrirenden Quantitäten, P die

¹ *Pogg. Ann.* Bd. IC, S. 337.

Druckhöhe und K sowie a Constante sind. Bei Salzlösungen zeigte sich eine sehr verschiedene Einwirkung des Procentgehaltes auf die Geschwindigkeit der Filtration. Von 0 bis ungefähr 5 pCt. fiel bei Kali- oder Natronsalpeter und bei Chlornatrium die Ausflussgeschwindigkeit bei Zunahme der Concentration, bei schwefelsaurem Natron geschah dies nur bis $2\frac{1}{2}$ pCt. Im weiteren Verlaufe der Steigerung wuchs die Filtrationsgeschwindigkeit ziemlich regelmässig mit der Zunahme der Concentration bei Kalisalpeter und Glaubersalz, während sie bei Chlornatrium und Natronsalpeter allmählig noch weiter abnahm. Die filtrirte Flüssigkeit zeigte bei diesen Versuchen eine geringe Erhöhung des ursprünglichen Salzgehaltes.

In durchaus anderer Weise verläuft die Filtration von solchen Lösungen, welche Eiweissstoffe, Gummi, Dextrin u. s. w., also Körper enthalten, die bei der Diffusion eine äusserst langsame Verbreitung in angrenzenden Wasserschichten zeigen. Werden solche Lösungen durch poröse Diaphragmen gepresst, so tritt auch hier eine Filtration ein, welche mit der Temperatur und der Druckzunahme steigt, die aber hinsichtlich des Gehaltes der filtrirten Flüssigkeit an Eiweiss, Gummi u. s. w. je nach den Verhältnissen die grösste Verschiedenheit ergibt. Nur das wird man übereinstimmend in allen Versuchen finden, dass der Procentgehalt der filtrirten Lösung an diesen Stoffen stets niedriger ist als der der ursprünglichen Flüssigkeit, während die Differenz der Concentrationen beider abhängig ist 1) von der Concentration der ursprünglichen Lösung, 2) von der Beschaffenheit des Diaphragma, seinen chemischen Eigenschaften und der Weite seiner Poren, 3) von der Druckhöhe und 4) auch von der Temperatur; diese letzte Beziehung ist noch nicht genügend sicher gestellt.

Umfassende Untersuchungen über diese Verhältnisse, welche für die Erklärung physiologischer Vorgänge, besonders der Bildung von Lymphe und der Transsudate aus dem Blute von grosser Wichtigkeit sind, fehlen noch, doch liegen eine Anzahl übereinstimmender Beobachtungen in dieser Richtung zuerst von mir,¹ dann von W. Schmidt² und Anderen vor.

§ 74. Die Erklärung der geschilderten Vorgänge findet manche Schwierigkeiten. Es muss angenommen werden, dass ein in den genannten Flüssigkeiten imbibirter Körper sich mit den Theilchen der-

¹ Arch. f. pathol. Anat. Bd. IX, S. 260, 1856.

² Pogg. Ann. Bd. IC, S. 337.

jenigen Flüssigkeit überzieht, für welche er die grössere adhäsive Affinität besitzt; so entziehen die Theilchen der Blase der ClNa-Lösung Wasser und umgeben sich damit. Da nun aber eine Salzlösung als solche durch thierische Blase ohne Schwierigkeit hindurchgepresst werden kann, müssen in der Blase Porencanäle sich finden, durch welche die Salzlösung hindurchfliessen kann. Es müssen zwei Schichten Flüssigkeit in den Poren angenommen werden, eine Wandschicht und eine centrale, und die Wandschicht muss von der stärker von den Theilchen der Blase angezogenen Flüssigkeit gebildet sein. Die Strömung im Centrum eines jeden Capillarcanales wird von den Gesetzen der Bewegung von Flüssigkeiten in Capillarräumen regiert werden und, abgesehen von anderen Einflüssen, abhängig sein von der Zähigkeit oder inneren Reibung der strömenden Flüssigkeit, der Weite und Länge der Porencanäle. Eiweiss- und Gummilösungen haben eine viel grössere Zähigkeit als Zucker- oder Salzlösungen unter sonst gleichen Verhältnissen, es wird also durch ein gegebenes Capillarsystem viel mehr Zucker- oder Salzlösung als Gummi- oder Eiweisslösung hindurchfliessen; dies würde aber nur die Langsamkeit des Durchtretens der letzteren Art von Lösungen, nicht das Durchtreten einer verdünnten Lösung erklären. Da aber die Affinität des Wassers zu Eiweiss und Gummi einerseits und Salz und Zucker andererseits sehr verschieden, nämlich die der letztgenannten Stoffe viel grösser ist, wird ein Stück thierischer Blase einer fünfprocentigen Eiweisslösung viel mehr Wasser entziehen als einer fünfprocentigen ClNa-Lösung, sie wird in ersterer Lösung stärker aufquellen und ihre Poren durch das aufgenommene Wasser mehr verengen als wenn ihr eine fünfprocentige Salzlösung geboten wird. Presst man also durch dasselbe Stück Blase beide Lösungen nach einander, so wird die Salzlösung durch weitere Canäle fliessen als die Eiweisslösung, welcher das Capillarlumen durch die dickere Wandschicht verengt wird. War nun die Stromgeschwindigkeit der Eiweisslösung schon gering gegenüber der einer Salzlösung bei gleicher Weite und Länge der Capillarräume, so wird das zweite Moment, nämlich die geringere Weite und grössere Länge der engen Canäle noch weiterhin die Stromgeschwindigkeit der Eiweisslösung vermindern. Ist aber diese Erklärung richtig, so wird durch Zusatz von Salz zur Eiweisslösung eine Steigerung der Transsudation der Eiweisslösung erreicht werden können; ich habe mich überzeugt, dass dies der Fall ist. Dass aber nun neben wenig Gummi oder Eiweiss aus einer concentrirten Lösung dieser Stoffe bei ihrem Durch-

wandern durch eine Membran eine verdünntere entsteht, kann wohl nur auf zweierlei Art erklärt werden. Entweder stellen Eiweiss- und Gummilösungen keine wirklichen Lösungen vor und beim Hindurchpressen durch die engen Poren wird das Wasser von dem Eiweiss oder Gummi abgepresst, wie bei einer künstlichen Transsudation von Lymphe oder Milch durch thierische Blase die in diesen Flüssigkeiten suspendirten feinsten Körperchen abgeseiet werden, oder die Wassertheilchen in der Wandschicht der Flüssigkeit in den Poren sind nicht an Ort und Stelle fixirt, sondern beweglich. Versuche von *Poiseuille*¹ haben ergeben, dass Glätte oder Rauigkeit so wenig als die chemische Beschaffenheit der Wandungen einen Einfluss auf die Stromgeschwindigkeit in Capillarröhren haben, und man findet hierin Grund zur Annahme, dass die Wandschicht der Flüssigkeit eine ruhende sei.

Nach zahlreichen späteren Versuchen und Erfahrungen muss dies auch für die unmittelbar den Theilchen des festen Körpers anliegenden Wassermolecüle richtig sein, jedenfalls sind aber Gründe genug zur Annahme vorhanden, dass ein nicht unbedeutender Theil dieser Wandschicht gleichfalls durch den Druck bewegt werden kann und um so leichter, je weniger fest die Flüssigkeitstheilchen durch den festen Körper angezogen werden. Ist also ein Molecül der thierischen Blase mit einer Wasseratmosphäre umgeben, so werden die mehr peripherischen Theilchen derselben weniger fest gebunden sein und durch einseitigen Druck auf das ganze System eine excentrische Stellung des festen Molecüls resultiren, welche Abfliessen der Wassertheilchen an der einen, Wiederaufnahme anderer Wassertheilchen an der anderen Seite dieser Atmosphäre zur Folge haben muss. Dieser Process wird um so stärker hervortreten, je dicker die Wandschicht ist, er wird also bei der Durchpressung von Gummi- oder Eiweisslösungen durch Diaphragmen sich sehr entwickelt zeigen, während hier unveränderte Lösung dieser Stoffe durch die centrale Schicht in den Poren aus den oben geschilderten Ursachen nur äusserst langsam hindurchtreten wird. Sind endlich die Poren eines Körpers sehr eng, so kann die centrale Flüssigkeitsschicht in ihnen auch ganz fehlen.

So wie man zur Erklärung der Transsudationsphänomene einen erheblichen Theil der Wandschicht als durch Druck beweglich annehmen muss, ist dies auch erforderlich für das Verständniss der

¹ *Compt. rend. t. XVI, p. 60. 1843.*

Osmose; es wird deshalb in den folgenden Paragraphen diese Anschauung weitere Anwendung finden.

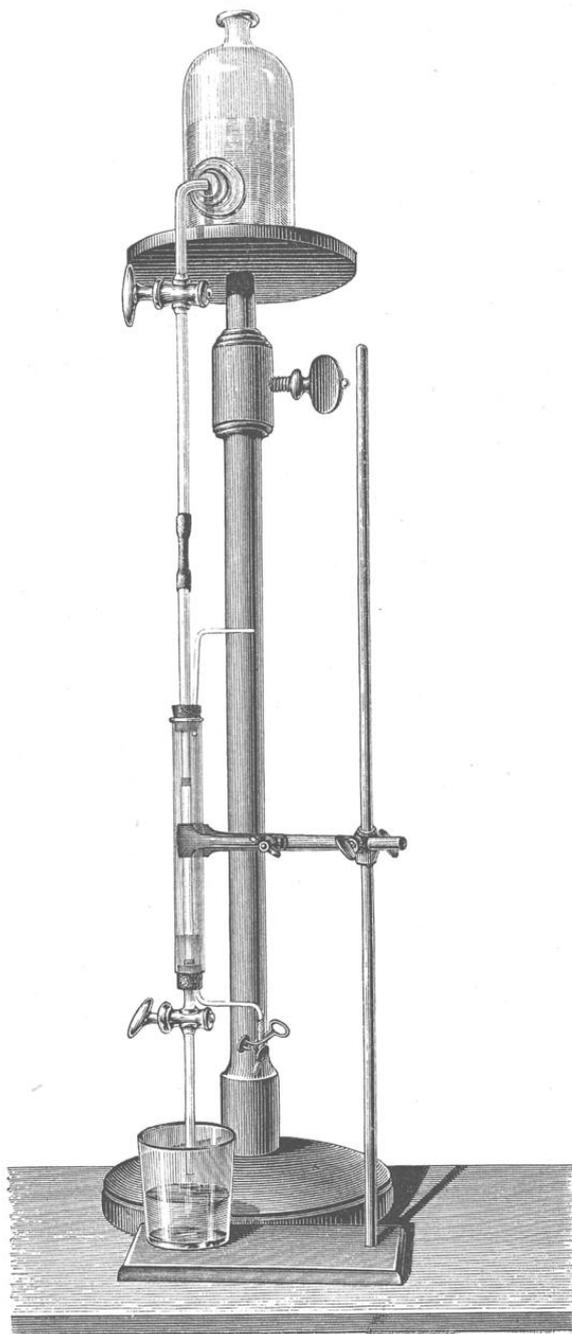
§ 75. Eiweissstoffe und Gummi gehören zu den Körpern, welche *Graham*¹ mit dem Namen der colloidalen Substanzen bezeichnet hat und für die besonders charakteristisch ist, dass sie in einem Aggregatzustande sich befinden können, der zwischen festen und flüssigen Körpern liegt und weder das eine noch das andere ist. Ihre Theilchen sind mehr oder weniger verschiebbar, aber doch nicht wie in einer Flüssigkeit; mit der einen oder anderen Flüssigkeit zusammengebracht quellen sie allmählig auf im Ganzen, ohne bestimmte Lösungsverhältnisse zu zeigen; der Diffusion sind sie nicht fähig, eben so wenig können sie Krystalle bilden; im mässig gequollenen Zustande und dünnen Schichten sind sie die besten Diaphragmen für Transsudations- und osmotische Versuche.

Die Substanzen, welche zu den hier besprochenen Filtrationsversuchen am meisten benutzt werden, sind ausser thierischer Blase Herzbeutel vom Rinde, Darm, Ureter, Thonplatten, Pergamentpapier. Die Messungen, welche *W. Schmidt* angestellt hat, zeigen am deutlichsten, wie schwierig es ist, mit thierischen Membranen bei der Filtration constante oder vergleichbare Resultate zu erhalten, aber auch das Pergamentpapier, welches sich im Uebrigen wohl passend erweist, giebt keine gut übereinstimmenden Resultate.

Zu Versuchen in Betreff der Filtration durch thierische Membran eignet sich sehr gut die in Fig. 3 dargestellte Anordnung. Aus dem Gefäss oben strömt die zu filtrirende Flüssigkeit durch das mit einem Hahne versehene Rohr, an welches ein Stück eines menschlichen Ureter angebunden ist; unten ist dies Stück Ureter über eine enge Röhre gezogen, welche gleichfalls mit einem Glashahn versehen ist. Die Flüssigkeit fliesst durch den Ureter in das untergesetzte Gefäss, aus welchem sie wieder in die obere Flasche hinaufgeschöpft oder gepumpt wird. Die Röhren, über deren Enden der Ureter angebunden ist, sind durch Korke gesteckt, welche ein weiteres Rohr, das den Ureter umgiebt, oben und unten verschliessen; in diesem weiteren Rohre über dem unteren Korke sammelt sich die transsudirte Flüssigkeit an und kann durch Oeffnung des Quetschhahns entleert werden, während durch das feine rechtwinklig gebogene, durch den oberen Kork gesteckte Röhrchen die innere Luft mit aussen communicirt. Verbindet man die obere und die untere Röhre

¹ Ann. Chem. Pharm. Bd. CXXI, S. 2 u. 68.

Fig. 3.



über dem Ureter durch einen langen Kautschukschlauch, so kann man durch Erheben oder Senken der oberen Flasche den Druck, unter welchem die Transsudation erfolgt, beliebig steigern oder vermindern. Durch die Stellung des unteren Hahns kann der Strom in seiner Geschwindigkeit variirt werden.

Mit Vortheil kann man sich der Wasserluftpumpe zur Transsudation bedienen, indem man einen leeren Thoncylinder, wie sie für galvanische Elemente benutzt werden, oben durch eine starke Kautschukkappe schliesst, welche mittelst eines Tubulus an die Pumpe angefügt ist. Setzt man den so verschlossenen Thoncylinder in die zu filtrirende Flüssigkeit und evacuirt den inneren Raum des Cylinders, so wird durch den Atmosphärendruck die Flüssigkeit in den Cylinder hineingepresst.

Die Verhältnisse, welche die künstliche Filtration von Eiweisslösungen durch thierische Membranen zeigt, erklären genügend die Entstehung der Lymphe, der normalen und der pathologischen Transsudate im lebenden menschlichen Körper, ungenügend die des Harns; jede Secretion einer Drüse mit Ausscheidung einer Flüssigkeit lässt eine in der Drüse aus dem Blute geschehende Transsudation voraussetzen, aber alle Secrete sind von einfachen Transsudaten durch ihre qualitative und quantitative Zusammensetzung leicht zu unterscheiden. Bei Pflanzen treten Transsudate nur in Verletzungen hervor, z. B. Blüten der Reben nach dem Schneiden derselben, Gewinnung des Birkensaftes aus Bohrlöchern am Stamme.

Osmose.

§ 76. Sind zwei mischbare Flüssigkeiten durch eine poröse Scheidewand in der Weise von einander getrennt, dass entweder die eine derselben oder beide in die Scheidewand sich imbibiren können, so tritt meist ein Theil jeder der beiden Flüssigkeiten in die andere über, aber mit verschiedener Geschwindigkeit, so dass in der Regel bald eine Volumenabnahme der einen und entsprechende Zunahme der anderen beobachtet wird. Obwohl derartige Erscheinungen schon früher die Aufmerksamkeit einiger Chemiker¹ erregt hatten, wurden sie doch erst seit den Arbeiten von *Dutrochet*² in dieser Richtung

¹ *W. Fischer*, Verhandl. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1814 u. 1815. — *Gilbert*, Annalen, Bd. LXXII. 1822.

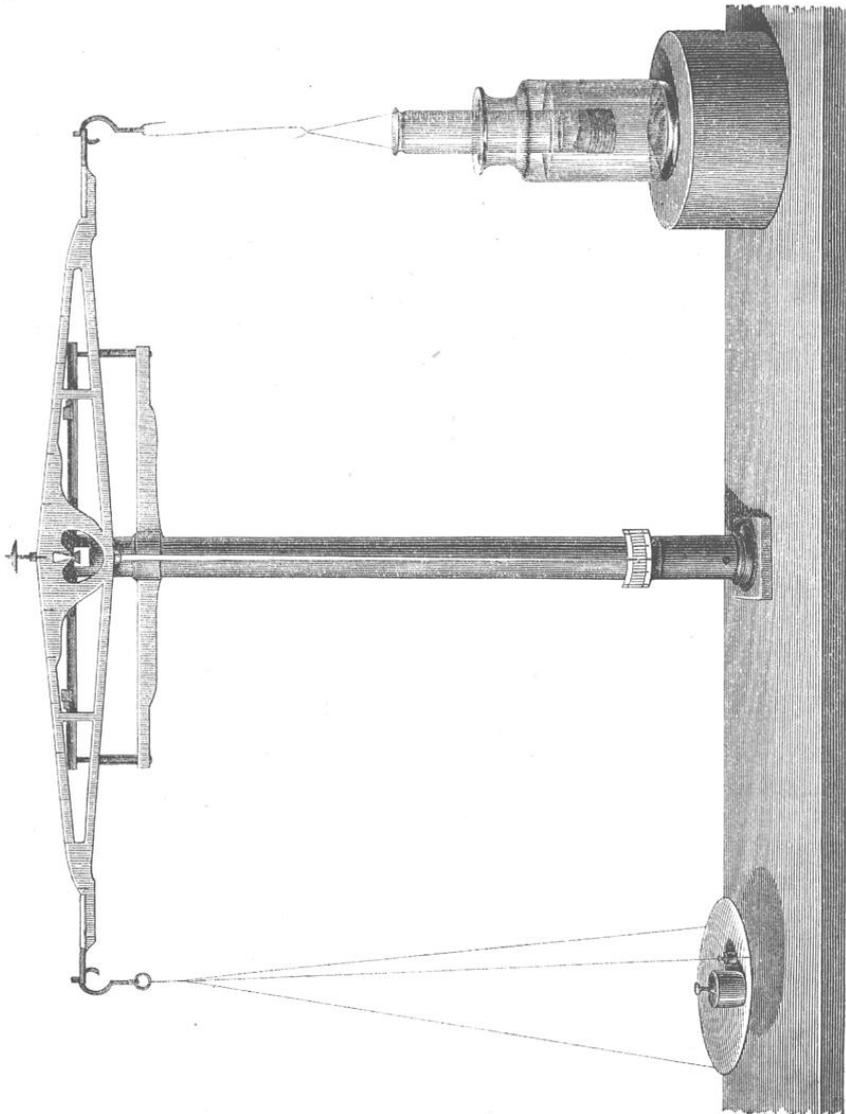
² Ann. de chim. et de phys. t. XXXV.

allgemeiner bekannt und seit dieser Zeit vielfach Gegenstand der Untersuchung. *Dutrochet* gab diesen beiden Bewegungen die Bezeichnungen Endosmose und Exosmose und man hat seither die Ansicht festgehalten, dass eine Beziehung der beiden Ströme zu einander existire, wie sie schon *Dutrochet* annahm. *Jolly* glaubte auch ein bestimmtes Aequivalentenverhältniss beider Ströme in seinen Versuchen erwiesen zu haben und stellte den Begriff des endosmotischen Aequivalents auf. Diese Bezeichnung, welche leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann, würde am besten ganz vermieden, da eine directe und einfache Beziehung der beiden einander entgegengesetzten Ströme nicht nachweisbar ist, doch hat man sich später dieses Ausdrucks bedient, um das variable Verhältniss der in verschiedener Richtung das Diaphragma in derselben Zeit durchwandernden Theilchen beider Flüssigkeiten zu bezeichnen.

Um die hierher gehörigen Vorgänge zu beobachten, kann man sich mit Vortheil der in Fig. 4 dargestellten einfachen Vorrichtung bedienen. Dieselbe besteht aus einem oben und unten offenen, einige Centimeter weiten Stück Glasrohr, auf welchem an einer Seite der Länge nach eine Millimeterscala eingätzt ist und über dessen untere Oeffnung ein poröses Diaphragma, thierische Blase, Darm, Eihaut, Pergamentpapier, Collodiumhaut oder dergleichen völlig dicht schliessend befestigt ist, während die obere Oeffnung durch ein Deckelchen (Uhrglas) verschlossen werden kann. Dies so vorgerichtete Glasrohr ist aufgehängt mittelst eines dünnen Platindrahtes an dem einen Ende eines Wagebalkens, während durch Wagschale und Gewichte andererseits das Gleichgewicht hergestellt ist. In das äussere Gefäss giesst man die spec. leichtere Flüssigkeit, dann auch in die Glasröhre ein wenig davon, stellt die Wage so ein, dass das Niveau aussen und innen gleich ist, liest die Gewichte ab, sowie den Stand des Flüssigkeitsniveau an der Scala des Glasrohrs, giesst dann mehr Flüssigkeit ein, stellt wieder die Oberflächen in eine Ebene, liest an der Scala und die zur Gleichstellung erforderlichen Gewichte ab u. s. w., so dass man für die einzelnen Abschnitte des Rohrs die Gewichte kennt, die dasselbe im Gleichgewicht halten, wenn es tief oder weniger tief in die Flüssigkeit eingetaucht ist. Dann werden auf die Wagschale die Gewichte gelegt für die Tiefe des Eintauchens des unten mit dem Diaphragma verschlossenen Glasrohrs in die äussere Flüssigkeit, welche man für den Versuch wünscht, und die Wage so gestellt, dass bei diesem Eintauchen die Zunge der Wage auf 0 steht, dann reinigt man das innere Gefäss und füllt

es nach dem Einbringen in das äussere und Anhängen am Wagebalken so weit mit der spec. schwereren Flüssigkeit, bis das Rohr

Fig. 4.



mit dem Uhrglase bedeckt, bis zur gewünschten Tiefe eingesunken ist und der Zeiger der Wage auf 0 steht. Man bedeckt auch das äussere Gefäss mit ausgeschnittenen Glasplatten, die an das innere

Gefäss nicht anstossen, lässt nun die Osmose die gewünschte Zeit vor sich gehen und untersucht dann, wie das Niveau der Flüssigkeit im inneren Gefässe sich erhoben oder gesenkt, der Zeiger der Wage nach der einen oder anderen Seite abgewichen ist und bestimmt die chemische Zusammensetzung der inneren und der äusseren Flüssigkeit. Die Benutzung der Wage und Compensation des Gewichts vom Glasrohr gestattet nicht allein beim Beginne des Versuches den Druck der Flüssigkeiten auf die obere und untere Fläche des Diaphragma gleich zu machen, sondern ihn auch während der Dauer der Osmose nahezu gleich zu erhalten, was sich auf anderem Wege nur schwierig erreichen lässt und zur Vermeidung störender Filtration durch einseitigen Druck wenigstens annähernd erreicht werden muss, wenn das Resultat der Versuche ein zuverlässiges sein soll. Zu Anfang des Versuches wird, wenn die spec. Gewichte der Flüssigkeiten verschieden sind, das Niveau der Flüssigkeit im Glasrohr bemerkbar niedriger als in dem äusseren Gefässe stehen; würde dann beim osmotischen Vorgange das Volumen der Flüssigkeit im inneren Rohre in derselben Progression steigen als das spec. Gewicht abnimmt, so würde die Zunge der Wage auf 0 bleiben und die Oberflächen innen und aussen sich einander nähern können, im anderen Falle wird die Zunge stets nach der einen oder der anderen Seite einen Ausschlag zeigen. Durch die Anordnung, dass im inneren Gefässe sich die spec. schwerere Flüssigkeit befindet, erreicht man die möglichste Beschleunigung der Osmose für ein bestimmtes Diaphragma, gleiche Flüssigkeiten u. s. w., denn es findet sich dann stets möglichst concentrirte Flüssigkeit dicht über und möglichst wenig vermischte äussere Flüssigkeit dicht unter dem Diaphragma.

Die poröse Scheidewand erweist sich von grossem Einfluss auf die Geschwindigkeit der Ströme. Bringt man z. B. in das innere Gefäss Wasser und in das äussere Alkohol, so zeigen sich die Volumenänderungen ganz verschieden, je nachdem man als Scheidewand thierische Blase oder Kautschuk wählt, denn im ersteren Falle fällt das Niveau im Innern allmählig, während es im letzteren steigt; durch thierische Blase geht Wasser leichter hindurch als Alkohol, wie der Anatom *Sömmring* schon vor langer Zeit fand; durch eine Kautschukmembran geht Wasser kaum hindurch, Alkohol dagegen entweicht durch nicht zu dicke Kautschukplatten sehr bemerkbar. Befindet sich im inneren Gefässe Chlornatriumlösung und aussen Wasser, und ist die Scheidewand thierische Blase, so geht Chlornatrium nach aussen und Wasser nach innen über; der letztere Strom ist bei Weitem der

stärkere, und ebenso verhält sich thierische Blase gegen fast alle neutralen Salze; es steigt in Folge dessen das Volumen der Salzlösung im inneren Gefässe.

§ 77. Mannigfaltige Beobachtungen über die osmotischen Vorgänge sind, wie bereits gesagt, vor längerer Zeit angestellt, und (wenn auch meist ohne genügenden Ausschluss von Druckungleichheiten) viele Versuchsreihen mit quantitativen Messungen der beiderseitigen Stromgeschwindigkeiten ausgeführt, eine völlig genügende Erklärung der beobachteten Erscheinungen aber kaum gewonnen. *Poisson* hatte diese Erscheinungen zuerst auf die Capillarität zurückzuführen versucht, aber seine Erläuterungen der Vorgänge blieben ungenügend. *Brücke*¹ erkannte zuerst die Anordnung zweier mischbarer Flüssigkeiten in den Poren einer sich imbibirenden Substanz und erklärte aus derselben die endosmotischen Vorgänge, und Versuche von *C. Ludwig*² lieferten weitere Bestätigungen für die Richtigkeit der *Brücke*'schen Theorie. Nach dieser letzteren ordnen sich die Theilchen von zwei mischbaren Flüssigkeiten in einem imbibirten festen Körper, wie bereits im § 72 aus einander gesetzt ist, in der Weise, dass Theilchen der am meisten angezogenen Flüssigkeit die Theilchen des festen Körpers zunächst umgeben, während im Innern der Capillarräume Mischungen beider Flüssigkeiten bestehen. Dem entsprechend unterscheidet *Brücke* von einer Flüssigkeitsschicht eine centrale Schicht in den Poren der Diaphragmen. Wir haben hier offenbar die nämlichen Annahmen nöthig wie bei der Filtration; es ist ersichtlich, dass im Innern der Poren die Diffusion beider Flüssigkeiten erfolgen kann, wenn auf der einen Seite des porösen Diaphragmas die eine und auf der anderen Seite die andere Flüssigkeit sich befindet, und es wird die Diffusion in dieser centralen Porenschicht mit relativ grosser Geschwindigkeit erfolgen müssen, wenn die Anordnung getroffen ist, dass die spec. schwerere Flüssigkeit über, die leichtere unter dem Diaphragma steht, weil bei dieser Disposition die gemischten Portionen sich stets vom Diaphragma entfernen, da die in die spec. leichtere Flüssigkeit eintretenden schweren Theilchen sich zum Boden senken, die in die spec. schwerere hinaufströmenden nach der Oberfläche sich zu erheben suchen, im Innern der Poren des Diaphragma sich also stets möglichst differente Flüssigkeiten begegnen. Da nun die Diffusionsge-

¹ Vergl. *E. Brücke* loc. cit. oben § 72.

² *Zeitsch. f. ration. Med.* Bd. VIII, S. 1.

schwindigkeit, wie oben erläutert ist, abhängt vom Konzentrationsunterschied in benachbarten über einander stehenden Schichten der Flüssigkeit, so ergibt sich mit Nothwendigkeit, dass bei dieser Anordnung die Geschwindigkeit der Diffusion möglichst gross sein und bleiben muss. Sie ist aber ferner abhängig von der Grösse der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten, sie wird also noch abhängen von dem Querschnitte der centralen Schicht der Poren. Endlich muss die Länge der Poren gleichfalls von wesentlichem Einflusse sein. *A. Fick* hat nun zunächst deducirt, dass man die Anordnung der Flüssigkeitsschichten in den Poren sich nicht so vorstellen dürfe, als seien hier zwei scharf getrennte Schichten, eine Wandschicht und eine centrale Schicht, sondern je weiter nach dem Centrum zu, desto reicher werde die Mischung an der von den Theilchen des Diaphragma weniger angezogenen Flüssigkeit sein. Wir haben die Vorstellungen über diese Anordnung bereits § 74 ausführlich erläutert. *Fick* glaubt aber nach den Resultaten einiger von ihm angestellter Versuche überhaupt die *Brücke'sche* Porentheorie als ungenügend zur vollständigen Erklärung der endosmotischen Vorgänge ansehen zu müssen. So scharfsinnig *Fick's* Deductionen sind, glaube ich doch nicht, dass man aus den angegebenen Versuchen wirklich eine so weit gehende Folgerung ziehen kann und halte die *Brücke'sche* Theorie für vollkommen berechtigt. Im Innern der Poren wird ein einfacher Austausch der beiden Flüssigkeiten stattfinden, wie er in frei über einander geschichteten Flüssigkeiten vor sich geht, und nur wenn die spec. schwerere Flüssigkeit über der leichteren steht, beschleunigt durch den Unterschied der spec. Gewichte, in den Wandschichten wird dagegen nur ein einseitiger Strom stattfinden können, indem die Diaphragmatheilchen fortdauernd ihre mehr angezogene Flüssigkeit an die angrenzende weniger angezogene abgeben, während ihnen von der anderen Seite her dieselbe immer neu wieder zuströmt. Sind nun die Poren so eng, dass für die weniger angezogene Flüssigkeit kein Raum mehr bleibt, so wird ein einseitiger Strom resultiren und eine Flüssigkeitsdiffusion im Innern des Diaphragma gar nicht stattfinden. Es ergibt sich hieraus ferner, dass der bedeutendste, wenn auch nicht der schnellste Strom immer in der die Wandschicht bildenden Flüssigkeit verlaufen muss, da dieselbe im Innern der Poren gegen die andere nicht zurücksteht, in der Wandschicht aber allein sich bewegt. So geht, wenn Wasser und Alkohol durch thierische Blase getrennt sind, der Hauptstrom vom Wasser zum Alkohol, wenn sie aber durch Kautschuk getrennt sind, vom Alkohol

zum Wasser, da im ersten Falle das Wasser, im letzteren der Alkohol die Wandschicht bildet, wenn hier überhaupt eine centrale Schicht existirt.¹ Wollte man annehmen, dass die Flüssigkeit in der Wandschicht ohne Bewegung sei, so wäre gar nicht zu verstehen, dass die chemische Beschaffenheit des Diaphragma einen Einfluss auf die Ströme haben kann, während dieser Einfluss doch gar nicht in Zweifel zu ziehen ist.

§ 78. *Jolly*² hat, wie oben bereits erwähnt ist, aus einer Reihe schöner endosmotischer Versuche und auf sie gestützter Betrachtungen den Schluss gezogen, dass die Quantitäten der Flüssigkeiten, die nach der einen und nach der anderen Seite hin durch das Diaphragma gehen, in einem bestimmten Verhältnisse zu einander ständen, dass z. B. bei der Osmose zwischen destillirtem Wasser und Lösung von schwefelsaurem Natron für 1 Gew.-Thl. $\text{SO}_4 \text{Na}_2$, welches nach der einen Seite geht, bei 0,45° R. 11,066 Gew.-Thle. und bei 21,6° R. 19,53 Gew.-Thle. Wasser nach der anderen Seite durch das Diaphragma gehen; als Diaphragma war thierische Blase gewählt. *Jolly* hat diese Verhältnisszahlen endosmotische Aequivalente genannt. Seine ganze Deduction beruht aber auf nicht ganz richtigen Voraussetzungen. Die Versuche von *Ludwig*³ erweisen, dass die endosmotischen Aequivalente nicht allein, wie *Jolly* bereits gefunden hatte, mit der Temperatur sehr erheblich variiren, sondern selbst mit der Concentration der Lösung. *Jolly* hatte angenommen, dass der hydrostatische Druck in den Poren auf den endosmotischen Vorgang keine Wirkung ausübe und auf Grund dieser Annahme die *Brücke'sche* Theorie bekämpft; die bereits geschilderten Thatsachen widerlegen aber diese Annahme vollständig. In Wirklichkeit stehen die beiden die Diaphragmen in entgegengesetzter Richtung durchwandernden Ströme in keinem directen Verhältniss zu einander, da der eine ein einfacher Diffusionsstrom, der andere dagegen ein Imbibitions- oder Quellungsstrom ist, der nicht allein von der Weite der Poren und der Concentration der Lösung, sondern auch von einer Reibung beeinflusst wird, welche den centralen Strom nicht betrifft. Diese Unterscheidung beider Ströme und die

¹ Eine reife unversehrte Weintraube in Alkohol getaucht nimmt schnell Alkohol in ihre Beeren auf, so dass sie nach kurzer Zeit zerbersten; ein Beutel von thierischer Blase mit Wasser oder Traubensaft prall gefüllt und verschlossen schrumpft in Alkohol gebracht sehr schnell und wird faltig, indem Wasser durch die Blase in den Alkohol übertritt.

² *Ph. Jolly*, Zeitschr. f. rat. Med. Bd. VII, S. 83. — ³ A. a. O.

Unabhängigkeit beider von einander ist schon von *Liebig*¹ und später auch von *Graham*² hervorgehoben.

Da sich mit der Temperaturerhöhung die Reibung der Flüssigkeiten vermindert, wird bei höherer Temperatur unter sonst gleichen Verhältnissen mehr Wasser übergehen in Glaubersalzlösung als bei niederer u. s. w. Will man nun dennoch beide Ströme mit einander vergleichen, so wird man ihren Quotienten wohl nicht zweckmässig mit dem Namen Aequivalent bezeichnen, da dies Wort für sehr constante Verhältnisse in chemischen wie physikalischen Anschauungen gebraucht wird und seine Anwendung hier zu dem Missverständniss Veranlassung geben kann, dass der eine Strom einen Ersatz für den anderen leiste und constante Beziehungen beider zu einander vorhanden seien.

Nach den bisherigen Untersuchungen haben sich die Geschwindigkeiten der osmotischen Ströme als abhängig erwiesen 1) von der Qualität der beiden Flüssigkeiten, 2) der Qualität des Diaphragma, seiner Dicke, der Weite seiner Poren und seiner chemischen Beschaffenheit, 3) von der Temperatur. Bei der Osmose zwischen Salzlösungen und Wasser ist die Geschwindigkeit abhängig von der Concentration der Salzlösungen, aber in den Versuchen von *Ludwig*, welche dies Resultat ergeben haben, zeigte sich zugleich, dass diese Geschwindigkeit bei verschiedenen Salzen in verschiedenem Grade mit der Concentration sich ändere. Es ist anzunehmen, dass diese Einflüsse den austretenden wie den eintretenden Strom treffen, aber nicht in gleicher Weise; es ist ferner vorauszusetzen, dass bei hinreichend engen Poren des Diaphragma die Strömung nur eine einseitige wird und eine centrale Mischungsschicht nicht existiren kann.

So lange man die Zellen der lebenden Organe sich vorstellte als stets mit Membranen versehene allseitig geschlossene Bläschen erfüllt mit Flüssigkeit, in welcher bestimmte chemische Vorgänge verliefen, verband man mit dieser Vorstellung auch die dabei unumgängliche Annahme, dass die Aufnahme und Ausscheidung von Stoffen durch osmotische Ströme geschehe. Wenn bei den gegenwärtigen Vorstellungen nun auch ein grosser Theil der Substanzen, welche zur Ernährung der Zellen aufgenommen werden, wegen des Mangels der Hüllmembran an jungen Zellen die osmotische Durchwanderung nicht bedarf, so ist doch nachweisbar die Osmose in sehr mannigfaltiger Weise und in hohem Maasse in Thieren und in Pflanzen thätig.

¹ v. *Liebig*, Untersuchungen über die Ursachen der Säftebewegung im thierischen Körper, S. 51. Braunschweig 1848. — ² Ann. Chem. Pharm. Bd. CXXI, S. 75.

*Graham*¹ hat nun endlich nachgewiesen, dass die Körper, welche er als „colloidale“ Substanzen bezeichnet, bei der Diffusion durch Membranen oder gallertige Massen nur in sehr geringer Menge hindurchgehen, während die von ihm als „krystalloide“ bezeichneten Stoffe auch durch die Gegenwart von colloidalen Körpern in ihrer Diffusionsgeschwindigkeit nicht auffallend behindert werden, und *Graham* hat auf diese Wahrnehmung sein unter dem Namen der chemischen Dialyse bekanntes Verfahren zur Trennung von colloidalen Substanzen, wie Schleim, Eiweiss, Leim, Gummi u. s. w. von krystalloiden Stoffen, wie Salze, Zucker gegründet.

Ueber die Diffusion der Gase wird bei der Besprechung der Respiration das Wichtigste erwähnt werden.

Ueber die Vorgänge in der lebenden Zelle, ihre Ursachen und Aenderungen. Reizung, Nerven- und Muskelaction, Secretion, Wachstum.

§ 79. Die chemischen Umwandlungen in den Zellen eines Organismus, welche insgesamt den Stoffwechsel derselben ausmachen, scheinen bei oberflächlicher Betrachtung ruhig und gleichförmig spontan zu verlaufen, so lange die allgemeinen Lebensbedingungen, unter deren Einfluss sie sich befinden, ausreichend gegeben und unverändert erhalten werden. Es ist dies auch unzweifelhaft innerhalb gewisser Grenzen der Fall, doch zeigen die Lebensvorgänge in allen Organismen Schwankungen, welche auf scheinbar unbedeutenden Aenderungen in den äusseren Einwirkungen folgen und die intimen Beziehungen deutlich erkennen lassen, in welchen die Lebensvorgänge im Innern zu den von aussen die Zellen berührenden Bewegungen stehen.

Schon seit langer Zeit hat die Physiologie einige Bezeichnungen im Gebrauch, welche sich auf diese Einwirkungen beziehen. Man spricht von der Irritabilität der Muskeln, auch der Protoplasmen, von Reizung der Nerven, Muskeln, Drüsenzellen u. s. w. und erkennt nur den Vorgang als einen Reiz an, welcher eine Reizung oder Erregung, d. h. Aenderung der Form oder der chemischen Function in lebenden Zellen oder den aus ihnen hervorgegangenen lebenden Gebilden, wie Muskeln, Nerven hervorruft. Ein Schlag oder Stich mit

¹ Ann. Chem. Pharm. Bd. CXXI, S. 1.