

# Komplexbeziehungen in Biokolloidsystemen.

Dr. Otto B a n k.

## I. Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte.

### a) Darstellung der elektrischen Eigenschaften der Biokolloide.

Werden zu wasserklaren Kolloidlösungen Salzlösungen zugesetzt, werden diese Kolloidlösungen zuerst trübe und schließlich flocken sie aus. Die Trübung bzw. Ausflockung der Biokolloide unterliegt den sogenannten Ionenregeln. So konnte z. B. für das Gummi arabicum nachgewiesen werden, daß nach Zusatz von Wasser-Alkohol-Salzgemischen zum Sol, für die Trübung bzw. Ausflockung des Sols folgende Kationenreihen gelten:

Pb > Cu > Cd > Zn > Co > Ni > Mn > Ba > Sr > Ca > Mg  
und  
Ag > K > Na > Li

d. h. bei gleicher Salzkonzentration gibt das Pb<sup>++</sup> bzw. das Ag<sup>+</sup> die stärkste, das Mg<sup>++</sup> bzw. das Li<sup>+</sup> die schwächste Trübung oder Flockung, oder anders gesagt: zur Erreichung des gleichen Trübungs- bzw. Flockungsgrades sind bei Verwendung von Pb- bzw. Ag-Salzen die kleinsten Konzentrationen, bei Verwendung von Mg- bzw. Li-Salzen sind dagegen die größten Salzkonzentrationen notwendig. (Bungenberg de Jong u. R. Stoop 1935). Aus den angeführten Ionenreihen sehen wir außerdem, daß die Ionen der sogenannten Nebengruppen, sowohl bei den zweiwertigen als auch bei den einwertigen Ionen stärker, d. i. in kleineren Konzentrationen wirken, als die Ionen der Hauptgruppen.

Es hat sich gezeigt, daß, wenn wir die eben berichteten Ergebnisse erklären wollen, die Auffassung besonders fruchtbar ist, die Biokolloide seien hochmolekulare Elektrolyte. Nach dieser Auffassung ist z. B. das Gummi arabicum als Salz einer hochmolekularen Säure, die eine Karboxylgruppe führt, anzusehen. Wenn wir nun weiter annehmen, daß die ionisierte Karboxylgruppe (COO<sup>'</sup>) besser polarisierbar als das Wasser bzw. das Alkoholmolekül ist, dann könnten die, für die Ausflockung des Gummi arabicums gültigen, Ionenreihen mit Größen erklärt werden, die allgemein für die Ionen kennzeichnend sind, d. s. Valenz, Volumen, Polarisationsvermögen der Kationen, sowie

die Polarisierbarkeit der COO-Gruppe. (Bungenberg de Jong und Teunissen 1938.)

Nun gelten die Kationenreihen für die Ausflockung des Na-Arabinatsols (Na-Arabinat ist das gereinigte Na-Salz des Gummi arabicum) nicht nur für das alkoholische, sondern sie gelten auch für das wässrige Milieu. (Bungenberg de Jong und W. L. Hollemann 1937.) Andererseits zeigen die Ionenreihen bei Verwendung anderer Sole als des Gummi arabicum andere Reihenfolgen. So können z. B. Lezithinsole mit kleineren Konzentrationen von Ca- und Mg-Salzen ausgeflockt werden, als wenn Ba- bzw. Sr-Salze verwendet werden. Daraus ergibt sich, daß das spezifische Verhalten der Biokolloide, d. i. die Abänderung der Ionenfolgen auf Unterschiede in den Eigenschaften der Biokolloide zurückgeführt werden muß. Nach den Untersuchungen von Bungenberg de Jong und Teunissen (1938) sind diese Eigenschaftsunterschiede charakterisiert 1. durch die Anzahl der ionisierten Gruppen an der Oberfläche der Biokolloidpartikel — wir bezeichnen das als Ladungsdichte —; 2. durch die spezifischen Eigenschaften der ionisierten Stellen — d. i. den chemischen Charakter oder die Art der Biokolloide.

**Ionisierte Stellen.** Wir haben bereits gesagt, daß das Gummi arabicum z. B. als Salz einer hochmolekularen Säure, die eine Karboxylgruppe führt, aufzufassen ist. Die Karboxylgruppe nun ist die ionogene bzw. die ionisierte Stelle des Gummi arabicum, d. i., sie verleiht dem Gummi arabicum seinen chemischen Charakter. Daher bezeichnen wir alle Biokolloide, die eine Karboxylgruppe als ionogene Gruppe führen, als Karboxylkolloide. Ist aber die ionogene Gruppe des Biokolloides eine Phosphatgruppe, dann bezeichnen wir das Biokolloid als Phosphatkolloid. Und Sulfatkolloide sind jene, die eine Sulfatgruppe als ionogene Gruppe tragen. Diese ionogenen bzw. ionisierten Stellen oder Gruppen sind es nun, die eine Änderung in der Reihenfolge der Ionen verursachen.

**Ladungsdichte.** Unter 'Ladungsdichte verstehen wir die Anzahl der ionogenen Gruppen, d. i. die Anzahl der Karboxyl-, der Phosphat- bzw. der Sulfatgruppen an der Oberfläche der Kolloidpartikel. Bei der Ausflockung der Biokolloide durch Ionen spielt nun diese Ladungsdichte insofern eine Rolle, als die Ausflockung umso eher eintritt, je mehr ionogene Gruppen ein Biokolloid hat, d. h. je ladungsdichter es ist.

In einer Tafel, die der Arbeit Bungenberg de Jongs und Teunissens (1938) entnommen ist, führen wir nun die gebräuchlichsten Biokolloide, nach Art der ionogenen Gruppen und nach Ladungsdichte geordnet, an. Da die Ladung der Biokolloide engstens mit der Ionisation der ionogenen Gruppen zusammenhängt, handelt es sich in der Tafel, in der nur Karbo-

xyl-, Phosphat- und Sulfatkolloide angeführt sind, durchwegs um negative Biokolloide.

Tafel 1.

Ordnung der negativen Biokolloide nach Art der ionogenen Gruppen und nach Ladungsdichte. Nach der Tafel 17, S. 315 aus Bungenberg de Jong und Teunissen, Koll. Beih. 47, 1938.

Ionogene Gruppe	Substanz	Ladungsdichte	
Phosphat-	Eilezithin	0,050	$10^{-3}$
	Sojabohnenphosphatid alkoholl.	0,248	$10^{-3}$
	Sojabohnenphosphatid alkoholunl.	1,28	$10^{-3}$
	Na-Thymusnukleinat	3,27	$10^{-3}$
	Na-Hefenukleinat	3,62	$10^{-3}$
Karboxyl-	Glykogen	0,013	$10^{-3}$
	Na-Arabinat	0,954	$10^{-3}$
	Na-Pektinat	0,981	$10^{-3}$
	Na-Semen limi	1,84	$10^{-3}$
	Na-Pektat	5,46	$10^{-3}$
Sulfat-	Na-Agar	0,445	$10^{-3}$
	K-Chondroitin	3,92	$10^{-3}$
	Na-Karrageen	4,65	$10^{-3}$

Zu dieser Tafel ist folgendes zu bemerken: 1. Wir führen das Agar und das Chondroitinsulfat als Sulfatkolloide, obwohl beide auch Karboxylgruppen führen. Diese Klassifikation ist trotzdem zulässig, weil die charakteristischen Eigenschaften dieser Kolloide, wie aus den Untersuchungen Bungenberg de Jongs und Teunissens hervorgeht, durch die Sulfatgruppen dieser Kolloide bestimmt werden. 2. Von den Phosphatkolloiden sind die Phosphatide und die Nukleinate besonders belangreich. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind sie Ampholyte. Wenn wir mit diesen Kolloiden in schwach saurem Milieu arbeiten (pH 5—6), dann sind wir vom isoelektrischen Punkte (IEP) dieser Kolloide so weit entfernt (Eilezithin  $\text{pH} \pm 2,7$ ; Sojabohnenphosphatid alkoholunl.  $\text{pH} \pm 0,87$ ; Sojabohnenphosphatid alkoholl.  $\text{pH} \pm 1,8$ ; bei Na-Nukleinat wird der Umladungspunkt selbst durch 3N HCl nicht erreicht),

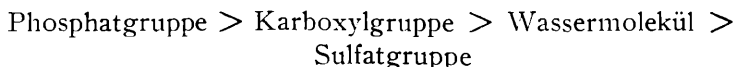
daß ihre Eigenschaften von den dissoziierten Phosphatgruppen bestimmt werden.

## b) Ionenfolgen.

### Anorganische Ionen.

Um die Wechselwirkung zwischen Ionen und ionogenen Gruppen zur Darstellung zu bringen und gleichzeitig die Stärke der Bindung dieser Ionen an die ionogenen Gruppen vergleichen zu können, verfolgen wir die Änderung der Elektrophoreseschwindigkeiten, die nach Zusatz von Elektrolytlösungen zum gemessenen Kolloidsol eintritt. Es werden dann negative Biokolloide nach Zusatz geringer Elektrolytkonzentrationen positiv wandern, d. h. ihre Ladung bleibt auch weiterhin negativ; nach Zusatz großer Elektrolytkonzentrationen werden die Kolloidpartikel negativ wandern, d. h. ihre Ladung ist positiv geworden. Wenn wir eine solche Änderung der Elektrophoreseschwindigkeiten graphisch darstellen, können wir aus den erhaltenen Kurven durch Extrapolation jene Elektrolytkonzentrationen feststellen, nach deren Zusatz das Biokolloidsol gerade ungeladen ist. Diese Konzentration nennen wir Umladungskonzentration und sie stellt das Maß dar, mit dem wir die Wirkung eines Elektrolyten auf ein Biokolloidsol bestimmen. Wir wählen die Umladungskonzentrationen deshalb als Vergleichsmaß, weil sie reproduzierbare Größen darstellen und von Bedingungen, die sonst die Messung abändern könnten, unabhängig sind.

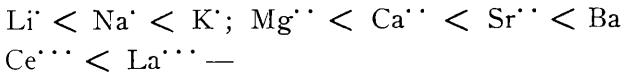
Wenn wir nun ein Biokolloid mit verschiedenen Kationen umladen, erhalten wir für die verschiedenen Kationen verschiedene Umladungskonzentrationen. Diese Umladungskonzentrationen stellen die veränderliche Affinität dieser Kationen zu dem gemessenen Biokolloid dar, wobei die Affinität durch die Größe, die Valenz und das Polarisationsvermögen des Kations und die Polarisierbarkeit des Kolloidions bestimmt wird. Wenn man nun annimmt, was nach den Berechnungen und den experimentellen Daten wahrscheinlich zutrifft, wenn man annimmt, daß die Polarisierbarkeit der ionogenen Gruppen der Kolloidionen entsprechend der Reihenfolge



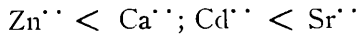
abnimmt, dann sind die Reihenfolgen der Ionen für die einzelnen Biokolloidgruppen tatsächlich mit Hilfe der Größen zu erklären, die die Ionen kennzeichnen. Es ist aus theoretischen Gründen zu erwarten, daß für Biokolloide, deren ionogene Gruppen stärker polarisierbar sind als Wasser, folgende Verhältnisse gelten:

1. Die Umladungskonzentration ist umso niedriger, je höher die Valenz des Kations ist:  $\text{La}^{+++} < \text{Ca}^{++} < \text{Na}^+$ .

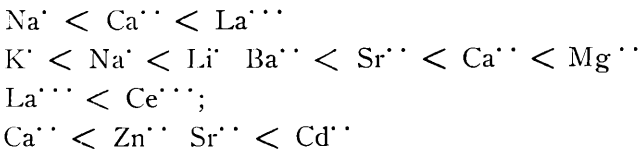
2. Die Umladungskonzentrationen von Ionen gleicher Valenz und aus der gleichen Gruppe des periodischen Systems ist umso niedriger, je kleiner das Kation ist:



3. Für Kationen aus den Nebengruppen sind die Umladungskonzentrationen kleiner als für die Kationen aus den Hauptgruppen:



Für Biokolloide, deren ionogene Gruppen weniger polarisierbar sind als das Wassermolekül gelten die umgekehrten Verhältnisse:

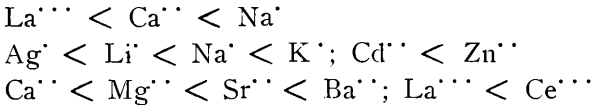


Zum Verständnis dieser Verhältnisse sei folgendes ausgeführt: Es gilt allgemein, daß ein Salz mit einem Anion, das stärker polarisierbar ist als Wasser, und einem Kation mit großem Polarisierungsvermögen unlöslich sein wird. Ist das Anion weniger polarisierbar als das Wassermolekül, dann werden die Kationen mit großem Polarisierungsvermögen danach streben, hydratisiert zu bleiben, so daß die Salze solcher Ionen gut löslich sein werden. Kationen mit geringem Polarisierungsvermögen werden dann weniger Salze bilden als Kationen mit großem Polarisierungsvermögen.

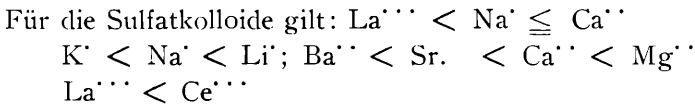
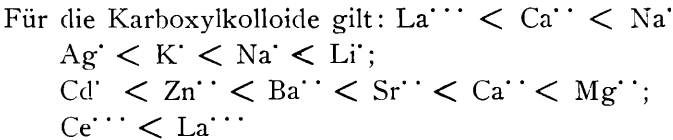
Die Anheftung von Ion zu Ion ist zum größten Teil durch elektrostatische Kräfte bestimmt. Die kleinsten Ionen haben die größte Feldstärke und müßten daher am besten angeheftet werden. Da aber bei der Anheftung der Kationen an die Biokolloidanionen die Polarisierbarkeit der ionogenen Gruppen der Biokolloide mitspielt, ändern sich die Verhältnisse folgendermaßen: Ist die ionogene Gruppe besser polarisierbar als das Wassermolekül, dann wird die, bei der Anziehung der Ionen wirkende Coulombsche Energie um die Polarisierungsenergie größer. In diesem Falle werden die kleinsten Ionen am stärksten angeheftet werden und werden infolgedessen bei den kleinsten Konzentrationen umladen. Ist die ionogene Gruppe des Biokolloidanions weniger polarisierbar als das Wassermolekül, dann wirkt die Polarisierungsenergie des Wassermoleküls (Hydratation) der Coulombschen Energie entgegen, so daß nun die kleinsten Ionen am schwächsten, die großen am stärksten ange-

heftet werden, so daß eine Umkehrung der Reihenfolgen der Ionen bezüglich der Umladung stattfinden muß.

Wenn wir nun die theoretische Erwartung am Erfahrungsmaterial prüfen, finden wir eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell festgestellten, mit den erwarteten Umladungsfolgen. So gilt für die Phosphatkolloide:



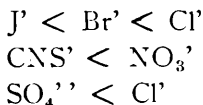
wobei die Erdalkalikationen bei verschiedenen Biokolloiden ihre Umladungsreihe verschiedentlich ändern.



(Bungenberg de Jong und Teunissen 1938).

Für negative Eiweiße gelten die Reihen:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+;$   
 $\text{Ca}^{++} < \text{Mg}^{++} < \text{Ba}^{++} < \text{Sr}^{++}$ , wobei die Stellung des  $\text{Ba}^{++}$  und des  $\text{Sr}^{++}$  je nach dem gemessenen Eiweißsol wechselt (Teunissen — van Zijp, 1938).

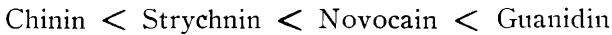
Allein, Ionenreihen für die Umladung gelten nicht nur für Kolloidanionen, sondern sie gelten in gleichem Ausmaße auch für Kolloidkationen. Für positive Eiweiße hat Frau Teunissen van Zijp (1938) die Umladungsfolgen bestimmt. Bei diesen Biokolloiden sind entweder Amino- oder Guanidingruppen oder beide gemeinsam ionogene Gruppen und wir wissen, daß sie keine besondere Polarisationsenergie besitzen. Daher wird bei der Umladung mit Anionen auch keine Polarisationsenergie frei, so daß die großvolumigen Anionen besser umladen als die kleinvolumigen. Aus diesem Grunde sind auch einheitliche Umladungsreihen zu erwarten, die tatsächlich auch immer in gleicher Form auftreten:



d. h. das  $J'$  läßt bei niedrigeren Konzentrationen um als das  $Cl'$ , das  $CNS'$  bei niedrigeren als das  $NO_3'$ , das  $SO_4'$  bei niedrigeren als das  $Cl'$ .

### Umladung mit organischen Ionen.

Bei der Umladung der negativen Biokolloide mit organischen Kationen spielen dieselben Kräfte mit, wie wir sie von der Umladung dieser Biokolloide mit anorganischen Kationen her kennen. Wir finden daher, weil diese großen organischen Kationen keine Polarisationsenergie freimachen, daß die größten Ionen bei den niedrigsten, die kleinsten Ionen bei den höchsten Konzentrationen umladen. Daher erhalten wir bei der Umladung mit Alkaloidsalzen für alle Kolloidgruppen eine einzige konstante Umladungsfolge:



obwohl, wie wir aus dem Angeführten bereits wissen, bei der Umladung dieser Biokolloide mit anorganischen Kationen, die Umladungsfolgen veränderlich waren (Bungenberg de Jong u. Wakkie 1938). Bei der Umladung der Biokolloide mit den großen organischen Ionen spielt jedoch die chemische Struktur dieser umladenden Kationen eine überaus große Rolle. Wenn z. B. die eben angeführte Regel, daß große Ionen eher umladen als kleine auch für die Umladung mit Aminosalzen gilt, wahrscheinlich deswegen, weil die  $NH_3$ -Gruppe anscheinend kein Polarisationsvermögen besitzt, macht sich doch der Bau des umladenden organischen Ions bemerkbar, und zwar folgendermaßen: 1. Je länger die Kohlenstoffkette des umladenden Kations ist, umso hydrophober wird dieses Kation, so daß seine Umladungskonzentration kleiner wird. 2. Einführung von Alkylgruppen in das  $NH_4$ -Ion hat denselben Einfluß wie eine Verlängerung der Kohlenstoffkette. 3. Die Einführung von OH-Gruppen verstärkt dagegen den hydrophilen Charakter des Ions, so daß seine Umladungskonzentration größer werden muß. (Teunissen — van Zijp 1938)<sub>4</sub>

Wir können somit aussagen, daß bei der Umladung von Biokolloiden mit organischen Ionen die Höhe ihrer Umladungskonzentration vom hydrophoben Charakter der Kohlenstoffkette abhängig ist. Je größer die Fluchtneigung des Ions aus dem wässerigen Milieu ist, umso kleiner wird die Umladungskonzentration des benutzten Salzes sein.

### Umladung mit Farbstoffen.

Vom biologischen Standpunkte aus ist es gewiß sehr belangreich festzustellen, wie sich die Farbstoffe bei der Umladung von Biokolloiden verhalten. Diese Feststellung wird deshalb

notwendig, weil durch den extrem relativistischen Standpunkt R. Kellers (1932) oft eindeutige elektrische Positivitäten als Negativitäten angesprochen werden und umgekehrt. Dieser verwirrende Standpunkt Kellers ist dadurch verursacht, daß er die elektrische Ladung nach der Wanderungsrichtung der Teilchen bezeichnet. Es sei hier nochmals betont, daß, was die Wanderungsrichtung betrifft, jedes Ion, ob organisch oder anorganisch, mit einem Kolloidion zusammengebracht, sowohl positiv als auch negativ wandern kann. So wandert ein Kation, an ein Anion gebunden, im elektrischen Felde so lange positiv, solange das Kolloidion nicht umgeladen ist; man müßte einen auf diese Weise wandernden Farbstoff nach dem Vorgange Kellers als anodisch bezeichnen. Wenn jedoch das Kation im System in einer solchen Konzentration vorhanden ist, daß das Kolloidion umgeladen ist, dann wandert das Kation negativ. Derselbe Farbstoff also, den wir vorhin als anodisch bezeichnet haben ist nun zu einem kathodischen Farbstoff geworden. Aus dem ist zu ersehen, daß der Vorgang Kellers zur Bezeichnung des elektrischen Charakters von Ionen vollkommen falsch ist. Aber wir sehen auch, daß der elektrische Charakter des Farbstoffes (Farbstoffions) genau so wie jener der anorganischen oder organischen Ionen konstant derselbe bleibt. Wir werden daher auch für biologische Zwecke keine „biologischen Negativitäten“ bzw. solche „Positivitäten“ gebrauchen, sondern werden immer mit der physikalischen Ladung der Ionen rechnen. Gemäß dieser Ladung werden Kolloidionen von organischen und anorganischen Kationen, aber nicht von anorganischen und organischen Anionen umgeladen. Kolloidkationen werden von anorganischen und organischen Anionen umgeladen, nicht aber von solchen Kationen. Wir können daher aus der Fähigkeit zur Umladung eines Ions bekannter Ladung auf die unbekanntele elektrische Ladung des umladenden Ions schließen. Und da die sogenannten basischen Farbstoffe imstande sind, Kolloidionen umzuladen, müssen sie, wie es auch ihrer chemischen Struktur entspricht, als Farbstoffkationen bezeichnet werden, die sauren Farbstoffe, weil sie Kolloidkationen umzuladen imstande sind, müssen als Farbstoffanionen angesehen werden, was auch ihrer chemischen Struktur entspricht. Wenn daher bei einer biologischen Färbung irgendwo ein basischer Farbstoff gespeichert wird, werden wir diesen Ort, besser die gefärbte Phase, als elektrisch negativ bezeichnen müssen; wird dagegen irgendwo ein saurer Farbstoff angeheftet, ist die gefärbte Phase als elektrisch positiv anzusehen.

Wenn wir nun versuchen wollten, wie wir es bei den anorganischen als auch bei den organischen Ionen getan, wenn wir es versuchen, die Farbstoffionen zu gesetzmäßigen Umladungsfolgen zu ordnen, gelingt uns ein solches Beginnen nicht. Wir können wohl sehen, daß die basischen Kernfarbstoffe, d. s. jene,



die der Triphenylmethangruppe angehören, eine gewisse Ionenfolge innehalten, als die beiden besten von ihnen — besten deswegen, weil sie zur Färbung des Zellkernes vorzüglich geeignet sind — das Kristallviolett und das Fuchsin, alle Biokolloide bei den niedrigsten Konzentrationen umladen, so zwar, daß das Kristallviolett an erster, das Fuchsin an zweiter Stelle steht. Die nächsten drei Farbstoffe dieser Gruppe, das Malachitgrün, das Methyl- und das Brillantgrün stehen jedoch bei verschiedenen Biokolloiden an verschiedenen Stellen. Wenn wir nun bei den basischen Kernfarbstoffen einigermaßen eine Umladungsfolge erhalten, erhalten wir eine solche bei den ebenfalls basischen Vakuolenfarbstoffen nicht. Diese stehen bei verschiedenen Biokolloiden an sehr verschiedenen Stellen, was auch begreiflich ist wenn wir bedenken, daß, wie oben bereits gesagt, die Umladungsfolge der organischen Ionen stark abhängig ist von der chemischen Struktur dieser Ionen. Und die einzelnen basischen Vakuolenfarbstoffe unterscheiden sich voneinander stark in ihrer chemischen Struktur, so daß eine Abhängigkeit zwischen Umladungsfolge und chemischer Struktur der basischen Vakuolenfarbstoffe nicht zu finden ist. Ebenso ist es unmöglich, die basischen Kernfarbstoffe von den Vakuolenfarbstoffen elektrisch voneinander zu unterscheiden, in dem Sinne nämlich, daß die Kernfarbstoffe eine Gruppe von Biokolloiden bei geringeren Konzentrationen umlüde, als die Vakuolenfarbstoffe. Inzwischen stehen bei allen Biokolloiden Kern- als auch Vakuolenfarbstoffe ganz unregelmäßig durcheinander, so daß die von der Zelle aufgezeigte Scheidung in Kern- und Vakuolenfarbstoffe elektrisch nicht begründet werden kann. (B a n k, nach unveröffentlichtem Material.)

### U m l a d u n g m i t K o l l o i d i o n e n.

Die Folge der Anschauung, die Biokolloide seien hochmolekulare Elektrolyte muß sein, daß sich die Kolloide bei der Umladung eines anderen Kolloides ebenso verhalten, wie anorganische oder organische Ionen. D. h. Kolloidanionen müssen von Kolloidkationen umgeladen werden können und umgekehrt. Das ist auch tatsächlich der Fall. Doch soll, der Methodik wegen, darüber im II. Abschnitt berichtet werden.

## II. Koazervation.

### Die Erscheinung.

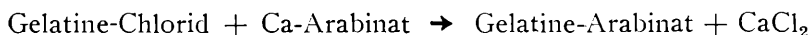
Mischt man zwei isohydrische, verdünnte Sole (z. B. Gelatine 0,67‰ und Gummi arabicum 0,67‰) bei etwa 42° C miteinander, bleibt das Gemisch klar, wenn sein pH größer ist als der isoelektrische Punkt der Gelatine (pH = 4,2). Bei diesem pH haben wir nämlich ein Gemisch gleichsinnig

geladener (negativer) hydrophiler Sole vor uns. Setzen wir zu diesem Gemisch irgendeine Säure tropfenweise zu, beginnt sich beim isoelektrischen Punkte der Gelatine das Gemisch zu trüben, und die Trübung verstärkt sich mit zunehmender Ansäuerung des Gemisches. Nach Zusatz von Lauge nimmt die Trübung wieder ab und verschwindet vollständig, wenn wir den isoelektrischen Punkt der Gelatine passiert haben. Im Mikroskop sieht der Vorgang folgendermaßen aus: das klare Gemisch der beiden hydrophilen Sole ist auch im Mikroskop eine klare, teilchenlose Flüssigkeit. Wenn sich das Gemisch bei Ansäuerung zu trüben beginnt, entstehen in dem Gemisch Tropfen, die durch zusammenfließen größer werden. Nach Zusatz von Lauge, in dem pH-Bereich, der über dem isoelektrischen Punkte der Gelatine liegt, wenn also das Gemisch wieder klar geworden ist, ist es auch im Mikroskop wieder teilchenfrei.

Wir nennen die Tropfen weiterhin Koazervattropfen, die Flüssigkeit, in der die Koazervattropfen suspendiert sind, Gleichgewichtsflüssigkeit und den Vorgang selbst Koazervation.

#### Der Mechanismus der Koazervation.

Das Koazervat besteht, wie Analysen ergeben haben (Bungenberg de Jong u. Dekker 1936), zum überwiegenden Teile aus Gelatine und Gummi arabicum (allgemein aus den beiden Kolloidionen) und führen außerdem Wasser. Die Gleichgewichtsflüssigkeit enthält ebenfalls beide Kolloidionen, und zwar im selben Verhältnis wie das Koazervat, allerdings in weitaus geringerer Konzentration. Das vornehmste und wichtigste jedoch ist, daß wir in der Gleichgewichtsflüssigkeit Neutralsalze nachweisen, so daß wir die Koazervation in einer chemischen Formel folgenden Aussehens darstellen können:



d. h. wir können die Koazervation als eine doppelte Umsetzung auffassen, bei der ein Neutralsalz und ein Kolloid-Kolloid-Salz gebildet werden. Das Koazervat ist also in unserer Schreibweise ein Kolloid-Kolloid-Salz, das durch die Verbindung zweier entgegengesetzt geladener Kolloidionen entsteht. Wir werden nun im Weiteren die Vorstellung, das Koazervat sei ein Salz festhalten, werden uns dabei jedoch immer vor Augen halten, daß wir es nicht mit einem Salz, wie wir es gewöhnt sind, zu tun haben, deswegen, weil das Koazervat außer den beiden, das Salz bildenden Kolloidionen und dem Wasser überschüssige Ionen führen kann, gleichgültig ob diese Ionen Kolloid- oder anorganische Ionen sind. Wir finden nämlich bei Analysen, daß das Koazervat ebenso einen Teil des Neutralsalzes enthält, das wir in der Gleichgewichtsflüssigkeit festgestellt. Allerdings ist das Neutralsalz in den Koazervattropfen in nur sehr geringen

Konzentrationen enthalten. — Wenn wir dagegen sogenannte negative Koazervate analysieren, stellen wir fest, daß die beiden Kolloidionen nicht in äquivalenten Konzentrationen vorhanden sind, sondern daß das negative Kolloidion in Überschuß, im Koazervat und in der Gleichgewichtsflüssigkeit, enthalten ist. Bei den sogenannten positiven Koazervaten ist im Gegenteil das positive Kolloidion im Überschuß, in Koazervat und Gleichgewichtsflüssigkeit, vorhanden. Wenn also all diese Tatsachen die Vorstellung, das Koazervat sei ein Kolloid-Kolloid-Salz mit wichtigen noch ungelösten Fragen beschweren, wollen wir, wie bereits gesagt, trotzdem an der Salz-Vorstellung des Koazervates festhalten, weil wir mit dieser Annahme eine ganze Reihe von Tatsachen erklären können, die sonst undeutbar wären.

Mit der Aussage, das Koazervat sei ein Kolloid-Kolloid-Salz, verstehen wir, warum die Koazervation in einem pH-Bereich stattfindet, der zwischen den IEP (isoelektrischen Punkten) der Kolloidionen liegt. Ist das pH in einem Gelatine-Gummi arabicum-Gemisch größer als 4,82, findet keine Koazervation statt.  $\text{pH} = 4,82$  ist der IEP der Gelatine, d. h. bei diesem pH ist das Gelatineion ungeladen. Über  $\text{pH} = 4,82$  ist das Gelatineion negativ. Der IEP des Arabinations liegt bei  $\text{pH} = 1,2$ , d. h. bei allen über diesem Werte liegenden pH-Werten ist das Arabination negativ. Somit sind in einem Gemisch von höherem pH als 4,82 zwei negative Kolloidionen anwesend, welche Tatsache zur Folge haben muß, daß es zu keiner Salzbildung kommen kann, da zu einer solchen zwei Ionen notwendig sind, die einen Ladungsgegensatz aufweisen. Wenn das Gelatine-Gummiarabicum angesäuert wird und sein pH einen Wert erreicht hat, das unter 4,82 liegt, ist ein Teil der Gelatineionen positiv, d. h. es treten bereits Ionen auf, die gegensätzliche Ladung haben, es kommt zur Salzbildung, zur Koazervation, die umso stärker wird, je mehr das Gemisch angesäuert wird. Bei zu starker Ansäuerung (weniger als  $\text{pH} = 3,5$ ) nähern wir uns allerdings wieder dem isoelektrischen Punkte des Arabinates, d. h. das Gemisch verliert bei durchgehender Ansäuerung an negativen Ionen, der Ladungsgegensatz wird immer geringer bis er bei  $\text{pH} = 1,2$  aufgehört hat zu bestehen, die Koazervation wird damit geringer bis sie bei  $\text{pH} = 1,2$  überhaupt nicht mehr zustande kommt.

Es ist also, damit Koazervation eintrete, notwendig, daß zwischen den beteiligten Kolloidionen ein Ladungsgegensatz bestehe. Aus den Analysen geht aber weiterhin hervor, daß in jedem Koazervat Wasser anwesend ist. Dieses Wasser hat im Koazervat selbst eine grundlegende Funktion insofern, als es den zweiten Stabilitätsfaktor darstellt. Hätten die beiden elektrischen Ladungen der Ionen freie Wirkungsmöglichkeit, würde es zu einer sehr festen Bindung kommen, in der die beiden Ionen keine Bewegungsmöglichkeit hätten. Das Wasser als Stabilitätsfaktor bedingt jedoch, indem es um jedes Kolloidmolekül einen

Wassermantel bildet, daß die Auswirkung der elektrischen Ladungen nur soweit vor sich gehen kann, bis die Hydratationsmäntel einer weiteren Annäherung der beiden Ionen ein Halt setzen. Wenn nun die elektrische Anziehung, die effektive Attraktion, wie wir auch sagen, durch den Ausdruck:  $\frac{e_1 \times e_2}{D \times d^2}$  gegeben ist, wobei  $e_1$  und  $e_2$  die beiden elektrischen Ladungen,  $D$  die Dielektrizitätskonstante und  $d$  der Abstand zwischen den Teilchen ist, kommt die Bewegung der beiden Kolloidgegenionen zueinander dann zum Stillstand, wenn die Anziehung mit der Hydratation ins Gleichgewicht kommt, was wir folgendermaßen schreiben können:

$$\frac{e_1 \times e_2}{D \times d^2} = h_1 + h_2$$

wenn  $h_1$  und  $h_2$  die Hydratation der beiden Kolloidgegenionen darstellt. Wenn wir aus dem Ausdruck den Wert für  $d$ , den Abstand der Teilchen voneinander im Koazervat, berechnen, finden wir, daß dieser Abstand in einem gegebenen Koazervat konstant ist. Andererseits ist die effektive Attraktion von der Hydratation der Teilchen abhängig, und zwar je größer die Hydratation der Teilchen ist, umso kleiner ist die Anziehung, mit der die beiden Gegenionen aufeinander wirken. Wenn wir uns die effektive Attraktion als ein Band dächten, mit dem die beiden gegensätzlich geladenen Kolloidionen einander anziehen, könnten wir uns die Hydratation als eine Spiralfeder denken, die dieser Anziehungskraft entgegen arbeitet. (Bungenberg de Jong 1937.)

Mit der Isolierung der beiden Stabilitätsfaktoren haben wir die Methode in der Hand, um in schwierigen Fällen eine Koazervation zu erzwingen. Wir wissen, daß zwischen den zwei beteiligten Kolloidionen ein genügend großer Ladungsgegensatz bestehen muß, um die Ionen in ein Koazervat zu zwingen. Diesen Ladungsgegensatz zu erzeugen könnten wir einerseits die Ladung der Ionen vergrößern, da das jedoch unmöglich ist, werden wir den, der Attraktion entgegenwirkenden Faktor, die Hydratation verkleinern. Wenn wir tatsächlich zu einem schwierig koazervierenden System ein Wasser entziehendes Mittel, z. B. Alkohol zusetzen, können wir die Koazervation in diesem System mit Leichtigkeit erzwingen. (Bungenberg de Jong u. Dekker 1936.)

### Ladung der Koazervattropfen.

Wir haben gesagt, daß sich das Koazervat von der einfachen Salzkonzepktion dadurch unterscheidet, daß es zusätzliche, im Koazervat frei bewegliche Ionen aufnehmen kann. Von

dieser zusätzlichen Ionenaufnahme hängt die Ladung des Koazervates ab. Die festeste Bindung der Gegenionen, also den Zustand, welchen wir mit größter Berechtigung als Kolloid-Kolloid-Salz bezeichnen könnten, erhalten wir bei äquivalenter Bindung der Gegenionen. In diesem Zustand ist der Koazervattropfen ungeladen. Wenn jedoch eines der beiden Ionen in Überschuß vorhanden ist, wird es zusätzlich mit ins System aufgenommen, und zwar im selben Verhältnis zum Gegenion, als es auch in der Gleichgewichtsflüssigkeit vorhanden ist. Somit gibt das in Überschuß im System vorhandene Ion dem Gesamtsystem den Ladungscharakter. Ist daher in einem Gelatine-Gummi arabicum-Koazervat die Gelatine in Überschuß, ist das System positiv, d. h. die Tropfen wandern bei der Kataphorese negativ; ist im System das Gummi arabicum in Überschuß, sind die Koazervattropfen negativ, sie wandern zum positiven Pol.

Grundsätzlich die gleiche Ladungsabhängigkeit besteht, wenn wir im System das pH ändern. Dann sind ungeladene Tropfen nur bei jenem pH anzutreffen, das eine Äquivalenz der positiven und negativen Ladungen verursacht. Dieser Zustand besteht bei einem Gelatine-Gummi arabicum-System etwa bei  $\text{pH} = 3,35$ . Darüber sind die Tropfen negativ, darunter sind sie positiv.

### Wirkung der Ionen.

Doppelte Valenzregel. Die Beziehung für die effektive Attraktion ist  $\frac{e_1 \times e_2}{D \times d^2}$  d. h. die effektive Attraktion in einem Koazervatmolekül ist abhängig vom Produkte  $e_1 \times e_2$  und ist dann am größten, wenn einerseits der Teilchenabstand  $d$  und die Dielektrizitätskonstante  $D$  ein Minimum darstellen, andererseits, wenn  $e_1 = e_2$ .

Die Dielektrizitätskonstante kann durch Neutralsalzzusatz abgeändert werden, sie wird kleiner. Bei Zusatz von Neutralsalz werden jedoch gleichzeitig auch die Ladungen der Kolloidteilchen abgeändert, und zwar werden sie abgeschirmt: das Kolloidkation vom Neutralsalzanion, das Kolloidanion vom Neutralsalzkation, so daß die effektive Attraktion aus beiderlei Gründen durch die Änderung der Dielektrizitätskonstante als auch durch direkte Verminderung der beiderlei Ladungen verkleinert wird. Bei der Verminderung der effektiven Attraktion wird der Abstand  $d$  zwischen den Teilchen größer, es dringt zwischen die Teilchen Wasser ein, d. h. es findet zusätzliche Hydratation statt. In einem Satz zusammengefaßt können wir sagen: durch Neutralsalzzusatz findet eine Lockerung der Komplexbeziehungen statt, wobei wir unter Komplexbeziehungen die aufeinander abgestimmte Wirkung des elektrischen Ladungsgegensatzes und der Hydratation verstehen.

Aus dem Gesagten folgt die selbstverständliche Erwartung, daß die Lockerung der Komplexbeziehungen umso energischer sein wird, je größer die elektrische Ladung der abschirmenden Ionen sein wird, d. h. dreiwertige Ionen werden stärker abschirmen als zweiwertige und diese stärker als die einwertigen.

Die Lockerung der Komplexbeziehungen hat eine selbstverständliche Auswirkung auf die Existenzfähigkeit der Koazervate selbst. In Analysen konnte gezeigt werden, daß nach Neutralsalzzusatz der Prozentgehalt an Kolloiden in der Gleichgewichtsflüssigkeit zunimmt, außerdem, daß das Volumen des abgeschiedenen Koazervates abnimmt, d. h. bei Neutralsalzzusatz werden die Komplexbeziehungen im Koazervat gelockert und das Koazervat wird aufgelöst.

Die doppelte Valenzregel für die Lockerung der Komplexbeziehungen und damit für die Auflösung des Koazervates lautet: dreiwertige Ionen lockern sie stärker als zweiwertige, diese stärker als einwertige Ionen. Für die Neutralsalze geschrieben sieht die Regel folgendermaßen aus:

$$3-1 > 2-1 > 1-1 < 1-2 < 1-3$$

Wir kehren noch kurz zu unserer Feststellung zurück, daß die effektive Attraktion am größten ist, wenn  $e_1 = e_2$ . Diese Feststellung bedeutet soviel, als daß die effektive Attraktion im Koazervatmolekül dann ein Maximum darstellt, wenn im System Äquivalente der gegensätzlichen Ladungen vorhanden sind. Ist nun im System eine Komponente in Überschuß vorhanden, heißt das nicht allein, wie wir schon wissen, die Fähigkeit zu einer bestimmten kataphoretischen Wanderungsrichtung, sondern es heißt auch gleichzeitig, daß eine Abnahme der effektiven Attraktion im Koazervatmolekül statthat, mit anderen Worten: bei Überschuß der einen Komponente im System werden die Komplexbeziehungen im Koazervatmolekül gelockert. Diese Lockerung der Beziehungen kann bei sehr starkem Überschuß des einen Teilnehmers soweit gehen, daß das Koazervat existenzunfähig wird, daß es sich auflöst. (Dazu Bungenberg de Jong u. Dekker 1936.)

Durchlaufendes Valenzbündel. Die Regel des durchlaufenden Valenzbündels folgt direkt aus dem oben Gesagten. Sie wird zweckmäßiger Weise an Koazervaten dargestellt, die eine Ladung besitzen, also an Koazervaten, in deren System sich die eine Kolloidkomponente in Überschuß befindet. Nehmen wir an, wir hätten ein positives System, dem wir Neutralsalz zusetzen. Bei Verwendung eines Salzes vom Typus 1-1, d. h. eines Salzes, das aus zwei einwertigen Ionen besteht, werden beide die entgegengesetzt geladenen Partner abschirmen und wir können annehmen, daß die Abschirmung äquivalent vor sich gehen wird. Wenn wir solche Tropfen nach dem Zusatze des genannten Neu-

tralsalzes im elektrischen Felde wandern lassen, wird sich an der Ladung der Tropfen nichts geändert haben, da die Wanderungsrichtung nicht von Produkte  $e_1 \times e_2$ , sondern von der Summe der beiden Ladungen  $e_1 + e_2$  abhängt. Wenn wir dem System dagegen ein Neutralsalz vom Typus 1—2 zusetzen, dann wird, da wir ein Salz mit einem zweiwertigen Anion zugesetzt haben, die überschüssige positive Komponente stärker abgeschirmt als die negative, im elektrischen Felde wird die Wanderungsrichtung der Tröpfchen noch immer beibehalten bleiben, die Schnelligkeit der Wanderung hat aber sehr stark abgenommen; bei Zusatz von größeren Konzentrationen kann der Tropfen sogar als ohne Ladung erscheinen. Wenn wir nun zu unserem positiven System ein Neutralsalz vom Typus 1—3 zusetzen, wird die überschüssige positive Komponente völlig abgeschirmt und darüber hinaus wird sie außerdem aus dem Koazervat herausgerissen, so daß ein Überschuß an negativer Ladung entsteht. Der Tropfen wandert nun positiv.

Um das Verhalten auch nach der anderen Seite hin kennen zu lernen setzen wir ein Salz vom Typus 2—1 bzw. 3—1 zu. Wir erhöhen damit die positive Ladung des positiven Koazervates noch mehr.

Dasselbe Verhalten zeigt selbstverständlich auch ein ungeladener Koazervattropfen, nur finden wir bei diesem das eindrucksvolle Phänomen der Umladung nicht vor. Ein negativer Koazervattropfen verhält sich spiegelbildlich zu dem des positiven Systems.

Die Regel des durchlaufenden Valenzbündels kann somit kurz ausgesprochen werden: Neutralsalzionen wirken auf die Eigenladung des Koazervates. Kationenladung im Überschuß positiviert, Anionenladung im Überschuß negativiert.

Auch mit dieser Regel berühren wir wesentlich nicht nur die Abhängigkeit der Ladung des Koazervates, sondern wir rühren auch an seine Existenzfähigkeit. Zur Erläuterung dieser Feststellung knüpfen wir an die Tatsache an, daß ein Koazervatsystem durch Überschuß der einen seiner eigenen Komponenten aufgelöst werden kann. Wir können anders sagen, daß der Überschuß an einer Ladung, an negativer oder an positiver, die Existenzfähigkeit des Koazervates einengt bzw. sie gänzlich vernichtet. Da es der Überschuß an einer Ladung ist, der die Existenz des Koazervates bedroht, finden wir im Beispiel, an dem wir die Regel des durchlaufenden Valenzbündels dargestellt, daß positive Koazervatsysteme schon nach Zusatz ganz geringer Neutralsalz-Konzentrationen vom Typus 2—1 bzw. 3—1 aufgelöst werden, und zwar deshalb, weil wir durch die zugesetzten mehrwertigen Kationen die positive Ladung des Systems noch mehr erhöhen. Nach Zusatz von Neutralsalzen vom Typus 1—2 bzw. 1—3 wird dagegen der Überschuß an positiver Ladung im Ausgangssystem aufgehoben, damit die effektive Attraktion

erhöht, so daß nach Zusatz dieser Salze zuerst eine Verstärkung der Komplexbeziehungen eintritt, was sich unter anderem in erhöhter Abscheidung von Koazervat kundgibt. Erst bei Überschuß an negativer Ladung tritt Auflösung des Koazervates ein (dazu B u n g e n b e r g d e J o n g und D e k k e r 1936).

### Ionenfolgen.

Wir haben im Abschnitt I erfahren, daß bei der Umladung von Biokolloiden mit Neutralsalzen die umladenden Ionen sich zu gesetzmäßigen Umladungsfolgen ordnen lassen. Die uns hier beschäftigende Frage ist, ob diese Ionenfolgen auch bei der Aufhebung (Auflösung) der Koazervate nach Neutralsalzzusatz auftreten. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß diese Ionenfolge grundsätzlich in jedem System aufzufinden sind. Die Komplikationen, die öfter in den Reihenfolgen auftreten, sind darauf zurückzuführen, daß die Ionen der Neutralsalze in eine komplizierte Wechselwirkung (Bildung trikomplexer Systeme, siehe weiter) mit den beiden, das Koazervatsystem zusammensetzenden Kolloidionen treten können.

Bei der Feststellung der Ionenfolge hat sich außerdem ergeben, daß sie in gewissem Sinne zu diagnostischen Zwecken ausgewertet werden können, insofern nämlich, als die ladungsdichte Kolloidkomponente deutliche Abstände in den Aufhebungskonzentrationen der sie abschirmenden Ionen zuläßt, während die Ionen, die das ladungsärmere Kolloidion abzuschirmen haben, in ihren Aufhebungskonzentrationen einander stark genähert sind. Wenn wir also bei einem Koazervat unbekannter Zusammensetzung die Aufhebungsfolgen der Ionen feststellen und eine gute Distanzierung bei den Kationen finden, während die Folgen für die Anionen dicht aneinander schließen, können wir mit größter Wahrscheinlichkeit aussagen, daß die negative Komponente des Koazervatsystems ladungsdicht, die positive ladungsarm ist. Dasselbe gilt im anderen Falle, wenn die Anionen eine gute Distanzierung zeigen, die Kationen dagegen nicht. Dann ist im System die positive Komponente die ladungsdichte. (B a n k u. H o s k a m 1940 im Druck.)

### pH Mechanismus.

Es ist eine auffallende Tatsache, daß die  $H^+$  bzw. die  $OH^-$  unter allen Ionen insofern eine Ausnahmestellung einnehmen, als sie eine besonders starke Wirkung entwickeln. Man ist daher geneigt, diese Sonderstellung der beiderlei Ionen einem besonderen pH-Mechanismus zuzuschreiben. Wir sind dagegen der Meinung, daß auch die beiden genannten Ionen den allgemeinen Ionenregeln unterliegen, da ihre Ausnahmestellung nur durch das Substrat, auf das sie wirken, bedingt ist. Die nähere Darlegung dieses Sachverhaltes folgt, der Darstellung wegen, noch in diesem Kapitel an einer weiteren Stelle.



## Die Wirkung von organischen Nichtelektrolyten.

Bei besonderen Koazervaten, den Phosphatid- und Oleatkoazervaten, haben organische Nichtelektrolyte auf die Komplexbeziehungen eine stark hervortretende Wirkung, die gesetzmäßig ist. Die Wirkung der Alkohole z. B. setzt sich aus zwei Teilmechanismen zusammen: a) der verdichtenden Wirkung der Kohlenstoffkette und b) der schwellenden Wirkung der OH-Gruppen. Die verdichtende Wirkung der Kohlenstoffketten ist auf London-van der Waal'sche Kräfte zurückzuführen, die schwellende der OH-Gruppen auf ihre Hydrophilie. Somit besteht die Wirkung der organischen Nichtelektrolyte aus zwei gegeneinander wirkenden Teilmechanismen, was eine weitere Erklärungsmöglichkeit für sonst schwer zu überblickende Wirkungsweisen in sich schließt. So hängt die verdichtende Wirkung von der Länge und der Form der Kohlenstoffkette ab. Je länger die Kohlenstoffkette ist, umso größer ihre verdichtende Wirkung. Dasselbe gilt für eine Verzweigung der Kohlenstoffketten: je weniger Verzweigungen eine Kohlenstoffkette aufweist, je geradliniger sie ist, umso verdichtender wirkt sie. — Die Zahl und die Stellung der OH-Gruppen beeinflußt dagegen die schwellende Wirkung. Je mehr OH-Gruppen, umso größer ist die schwellende Wirkung: je zentraler eine OH-Gruppe liegt, umso schweller kann sie wirken. (Bungenberg de Jong H. G. und Saubert G. G. P. 1937.)

Nach Rosenthal (1939) das eben Gesagte an konkreten Beispielen ausgeführt: Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol wirken auf Oleatkoazervate schwellend, Butyl- und Amylalkohol wirken verdichtend. Normaler Butylalkohol verdichtet Oleatkoazervate, Isobutylalkohol ebenso, sekundärer Butylalkohol wirkt weniger stark, während tertiärer Butylalkohol schwellend wirkt. Die Wirkung dieser Alkohole auf Phosphatidkoazervate ist ähnlich.

Für die Wirkung der Alkohole ist auch das Substrat belangreich: Rosenthal findet, daß Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol auf das K.-Stearat schwellend wirken, Butyl- und Amylalkohol dagegen verdichtend. Bei Verwendung des K-Oxystearates dagegen verstärkt bereits der Propylalkohol, d. h. also, daß die Einführung einer OH-Gruppe in den lipophilen Teil einer Kohlenstoffkette für die Wirkung der Alkohole von großer Bedeutung ist. So wirkt der n-Propylalkohol auch auf K-Ricinoleat (Oxyoleat) verdichtend, während Methyl- und Äthylalkohol schwellen. Auch nach Einführung von Fettsäuregruppen finden wir eine ähnliche Abänderung der Wirkung. Damit ist jedoch die Wirkung der Alkohole noch nicht erschöpfend dargelegt, denn sie wirken an zwei Stellen:

a) sie intensivieren bzw. schwächen die Wechselbeziehungen der Kohlenwasserstoffketten des Oleates bzw. des Phosphatides,

b) sie intensivieren die Wechselbeziehungen zwischen ionisierten Gruppen und Ionen; wenigstens tun es die ersten Glieder der Reihen der n-Alkohole. (Bungenberg de Jong und Saubert 1937.) Siehe dazu z. B. die erhöhte Umladbarkeit von Kolloidionen durch Neutralsalzionen, bei gleichzeitiger Dehydratation mit einem Nichtelektrolyt.

### Individualität der Teilchen im Koazervat.

Aus der Annahme, daß die Wechselwirkung der beiden, ein Koazervatmolekül zusammensetzenden Kolloidionen elektrostatisch ist folgt, daß die Individualität dieser beiden Ionen im Koazervat erhalten bleiben muß. Es ergibt sich nun die Forderung, diese beiden Ionen mit geeigneter Methode wieder voneinander zu trennen, was im elektrischen Felde tatsächlich möglich ist. Zur besseren optischen Darstellung einer solchen Teilchentrennung (Desintegration) werden wir zweckmäßigerweise wieder Koazervattropfen wählen, die eine Eigenladung besitzen.

Was haben wir nun bei einer Desintegration im elektrischen Felde zu erwarten? Doch das, daß die isolierten Teilchen zu den zugehörigen elektrischen Polen wandern, d. i. also, die negativen Teilchen zu den positiven, die positiven Teilchen zu den negativen Polen. Eine solche Wanderung gibt sich nun optisch kund. Vorerst wollen wir uns jedoch mit dem Erscheinungsbild der Desintegration im elektrischen Felde bekannt machen. Das erste Ergebnis nach Einschalten eines elektrischen Feldes ist, daß die großen Koazervattropfen in lauter kleine Tröpfchen auseinanderfallen. Dann entstehen in diesen Tröpfchen Vakuolen, die zu einem der beiden Pole, durch den Tropfen hindurch wandern und den Tropfen schließlich verlassen. Auf der, diesem Vakuolenaustritt entgegengesetzten Seite entstehen außerhalb des Tropfens, aber in seiner nächsten Nähe, neue Tröpfchen. Nach Ausschaltung des elektrischen Feldes gehen alle Erscheinungen zurück und selbst die kleinen verschmelzen zu größeren Tropfen.

Wir wollen uns zuerst die Wanderung der Vakuolen erklären. Es ist eine Erfahrungstatsache, daß in einem Koazervattropfen alle Oberflächen, gleichgültig ob es äußere oder innere sind, gleiche Ladung besitzen (vgl. dazu die Analysen der Systeme!). D. h. in negativen Tropfen sind auch die Vakuolen negativ, im positiven sind sie positiv. Daher wandern im elektrischen Felde die Vakuolen in negativen Tropfen zur positiven Elektrode, in positiven wandern sie zur negativen. Wir erhalten, wenn wir einen negativen neben einem positiven Tropfen darstellen, bezüglich der Vakuolenwanderung, das spiegelbildliche Verhalten. Die Ausbildung neuer Koazervattröpfchen, die Ent-

wicklung der „Kometenschwänze“ ist ebenfalls nicht schwierig zu verstehen. Im negativen System haben wir in der Gleichgewichtsflüssigkeit einen Überschuß an negativer Kolloidkomponente. Durch die desintegrierende Wirkung des elektrischen Stromes treten an beiden Polen der Koazervatröpfchen Kolloidionen aus, am negativen Pole Gelatine, am positiven Pole Gummi arabicum. Da aber in der Gleichgewichtsflüssigkeit ein Überschuß an Gummi arabicum vorhanden ist, hat am positiven Pole das austretende Arabination keine Möglichkeit, eine Verbindung, die zur Koazervation führte, einzugehen. Das austretende Gelatineion hat dagegen eine solche Möglichkeit. Im negativen System entstehen daher auf der negativen Seite „Kometenschwänze“, d. h. es kommt am negativen Pole zur Ausbildung neuer Koazervatröpfchen. In positiven Systemen werden diese neuen Tröpfchen am positiven Pole entstehen, weil nun das austretende Arabination mit dem in der Gleichgewichtsflüssigkeit im Überschuß vorhandenen Gelatineion ein Koazervat bilden kann. Positive und negative Systeme geben also auch bezüglich der Neuentstehung von Koazervatröpfchen Spiegelbilder. Die Entstehung der „Kometenschwänze“ ist ein direkter Beweis dafür, daß die Kolloidteilchen ihre Individualität im Koazervat bewahren. (Dazu Bungenberg de Jong und Dekker 1936.)

#### Abänderung der Eigenschaften bei elektrischer Bindung.

Wenn auch die Individualität der Teilchen im Koazervat erhalten bleibt, bleiben die Eigenschaften dieser elektrisch gebundenen Teilchen doch nicht unverändert. Ein besonders einprägsames Beispiel für eine solche Eigenschaftsveränderung ist die Metachromasie, unter welcher Bezeichnung wir die Änderung des Farbtones eines Farbstoffes verstehen, die dann eintritt, wenn ein Farbstoffion an ein entgegengesetzt geladenes Ion geheftet wird. Diese Farbtonänderung ist die Folge einer Elektroadsorption der Farbstoffionen an ein entgegengesetzt geladenes Ion, unter maßgeblicher Beteiligung von der Waalscher Kräfte, die von den organischen Resten der Farbstoffionen entwickelt werden. (Bank und Bungenberg de Jong 1939.)

Da die elektrische Bindung von Farbstoffionen an andere entgegengesetzt geladene Ionen Metachromasie verursacht, sind auch Farbstoff-Kolloid-Koazervate metachromatisch, d. h. also z. B. Toluidinblau - Gummi arabicum - Koazervate sind nicht blau, wie es der Farbe des freien Farbstoffions entspräche, sondern diese Koazervate sind violett. Nun, die Metachromasie folgt allen uns schon bekannten elektrischen Regeln: so läßt sie sich durch Ionen aufheben, wobei die Ionenregeln zum Vor-

schein kommen, und zwar in der folgenden Reihe von links nach rechts mit zunehmender Wirkung:

$$1-1 < 2-1 < 3-1,$$

d. h. je höherwertig das Kation des zugesetzten Neutralsalzes ist, umso stärker ist die Wirkung dieses Neutralsalzes, anders gesagt: umso niedriger ist die zur Aufhebung der Metachromasie benötigte Neutralsalzkonzentration. Dabei tritt auch die uns schon bekannte Regel auf, daß bei der Aufhebung von Komplexsystemen jene Ionen, die die ladungsdichtere Komponente abschirmen, in den Aufhebungskonzentrationen einen größeren Abstand aufweisen als die Ionen, die die weniger ladungsdichte Komponente abschirmen. So sehen wir bei unserem Toluidinblau-Gummi arabicum-System im Einklang mit dieser Regel, daß die das Farbstoffion abschirmenden Ionen, d. s. die Anionen, sich trotz des Wertigkeitsunterschiedes in ihrer Wirkung voneinander nicht unterscheiden.

Es wäre noch zu betonen, daß die Metachromasie, d. i. also eigentlich die Tatsache, daß die Eigenschaften adsorbierter Ionen abgeändert sind, keine isoliert dastehende Erscheinung ist, sondern daß sie einen Teil des allgemeinen Trägernproblems darstellt, demzufolge eine einzige an verschiedene Substrate adsorbierte Substanz verschiedene Reaktionen durchführen kann, was für die lebende Substanz von grundsätzlicher Bedeutung ist.

### Der pH-Mechanismus.

Beim Studium der Metachromasie ist es uns gelungen, eine Erklärung für den in der Biologie so besonders in die Augen springenden und daher so hoch geschätzten pH-Mechanismus beizubringen. Es ist bekannt, daß in der Biologie das Bestreben ist, jede Ionenwirkung auf einen pH-Mechanismus zurückzuführen. Nun das metachromatische System Toluidinblau-Gummi arabicum ist ebenfalls außerordentlich pH-empfindlich, d. h. die Metachromasie dieses Systems wird nach Zugabe kleinster Säuremengen aufgehoben. Es wäre somit naheliegend, bei der Aufhebung der Metachromasie ebenfalls an einen pH-Mechanismus zu denken. Wenn wir jedoch ein metachromatisches Toluidinblau-Phosphatidsystem mit Säure behandeln, benötigen wir zum Aufheben der Metachromasie dieses Systems weit größere Säurekonzentrationen und wenn wir dann versuchen, die Metachromasie eines Systems Toluidinblau-Sulfatkolloid aufzuheben, gelingt uns dieses nicht, selbst wenn im System 0,5 n Säure vorhanden ist. Der Unterschied im Verhalten der dreierlei Systeme gegenüber der Säure ist unserer Ansicht nach darin zu suchen, daß ebenso wie durch die anderen Ionen, die ionisierten Gruppen der Biokolloide auch durch das H<sup>+</sup> entionisiert werden, so daß die Anheftungsstellen für den Farbstoff

weggenommen werden, d. h. durch die Wirkung aller Ionen und somit auch des  $H^+$  wird die Ladungsdichte jedes Kolloides herabgesetzt. Diese Wirkungsweise muß bei Verwendung des  $H^+$  bei Karboxylkolloiden größer sein als bei Phosphatkolloiden, während sie bei Sulfatkolloiden gänzlich zurücktreten muß, und zwar deswegen, weil die Wirkungsweise des  $H^+$  in engstem Zusammenhange mit der Säurestärke (Dissoziationskonstante) der am Aufbau des Kolloidsalzes beteiligten Säure steht. Die Säurestärke der den Kolloidsalzen zugehörigen Säuren nimmt nun in der Reihe

Schwefelsäure > Phosphorsäure > Milchsäure

von links nach rechts ab. Für die Karboxylkolloide müssen wir statt der zugehörigen Essigsäure die Milchsäure deswegen zum Vergleich nehmen, weil die Karboxylkolloide viele OH-Gruppen führen.

Für die allgemeine Wirkung der  $H^+$  müssen wir nun aus dem Gesagten festhalten, daß die  $H^+$ -Wirkung in Systemen, die vorwiegend aus Karboxyl- und Phosphatkolloiden bestehen, die Wirkung aller anderen Ionen stark überragen, während sie im Gegensatz dazu in Sulfatkolloidsystemen nicht stärker in den Vordergrund treten wird als die aller anderen Ionen. Da nun das lebende System vornehmlich aus Eiweißen, die Träger von Karboxylgruppen sind, und aus Phosphatidsystemen besteht, ist der besonders in die Augen springende pH-Mechanismus, der wahrscheinlich für alle Funktionen des lebenden Systems gilt, vor jeder Ionenwirkung am ehesten zu erfassen. Trotzdem werden wir aus der Tatsache, daß irgendeine Erscheinung einer starken  $H^+$ -Wirkung unterliegt, nicht auf einen besonderen pH-Mechanismus schließen, sondern darauf, daß in dem vorliegenden System Substanzen, die Karboxyl- und Phosphatgruppen führen, vorhanden sind. Auch werden wir unsere Problemstellungen nicht auf pH-Mechanismen ausrichten, sondern müssen sie vielmehr dem allgemeinen Ionenproblem unterstellen, schon aus dem einfachen Grunde, weil uns von dieser Grundlage aus ganz andere methodische Möglichkeiten zur Verfügung stehen, als bei alleiniger Betonung des pH-Standpunktes.

### K o a z e r v a t s y s t e m e.

Die Einteilung der Koazervatsysteme können wir grundsätzlich von zwei Standpunkten aus vornehmen: A. Koazervattypen, d. i. vom Standpunkte der beteiligten Komponenten. Demnach teilen wir so ein, daß wir berücksichtigen, ob das Koazervat aus zwei Kolloidionen oder ob es aus einem Kolloid- und einem anorganischen oder organischen Ion besteht. B. Dem Wesen des Koazervates nach: wir unterscheiden, aus wieviel Komponenten, zwei (Dikomplexe Systeme) oder drei (Trikomplexe Systeme), das Koazervat besteht.

A. Koazervationstypen: Wir unterscheiden einfache Koazervate, an deren Bau nur eine Art von Kolloidionen teilnimmt und Komplexkoazervate, die aus zwei oder mehreren Arten von Kolloidionen bestehen.

einfache Koazervation	}	Typus I Dehydratation durch molekular-disperse Substanzen (Aussalzen, z. B. Gelatine + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> usw.).
		Typus II gegenseitige Dehydratation durch ein zweites hydrophiles Kolloid (Entmischungerscheinungen, die in konzentrierten Gemischen auch gleichsinnig geladener hydrophiler Sole auftreten, z. B. Stärke-sole + Gelatine; Gummi arabicum + Gelatine).
Komplexkoazervation	}	Typus III Dehydratation durch Ladungsgegensatz zweier gleichzeitig anwesender hydrophiler Kolloide: Komplexkoazervation im engeren Sinne (z. B. Gelatine + Gummi arabicum bei 40° C; Serumalbumin + Gummi arabicum bei Zimmertemperatur, beide im pH-Trajekt = 4,8—2).
		Typus IV Dehydratation durch Ladungsgegensatz an einer Art von Kolloidteilchen, hervorgerufen durch angeheftete, adsorbierte, entgegengesetzt geladene Ionen: Autokomplexkoazervation (z. B. Gummi arabicum + Hexolnitrat, Gummi arabicum + basischer Farbstoff). (Bungenberg de Jong, Protoplasma 15, 1932.)

Diese vier Koazervationstypen stehen dem Entstehungsmechanismus nach nicht unvermittelt nebeneinander; denn es handelt sich bei jedem Koazervationstypus immer um das Widerspiel von Solvatation und Ladungsverhältnissen. Das Ein-

teilungsprinzip ist jeweils durch den ausschlagenden Faktor gegeben, der in dem jeweiligen Koazervationstyp anwesend ist. Zur Autokomplexkoazervation sei noch bemerkt, daß diese nur bei Verwendung mehrwertiger Ionen zustande kommen kann. Doch kann eine Autokomplexkoazervation auch mit  $\text{Ca}^{++}$  erzwungen werden dann, wenn gleichzeitig dehydriert wird. Lezithinsole z. B. können durch physiologische Substanzen dehydriert werden (z. B. Cholesterin, Ölsäure), so daß mit  $\text{Ca}^{++}$  z. B., bei physiologischen Konzentrationen und bei physiologischem pH Autokomplexkoazervate entstehen können.

B. Ist das Produkt aus den beiden Ladungen der beteiligten Kolloidionen  $e_1 \times e_2$  genügend groß, entstehen Dikomplexe Systeme (Gelatine-Gummi arabicum, im Trajekt pH 4,8—2). Wenn das Produkt  $e_1 \times e_2$  zur Koazervation nicht ausreicht, dann tritt noch ein drittes Ion ins Spiel, so daß es doch noch zur Komplexkoazervation kommt. Wir erhalten auf diese Weise die sogenannten trikomplexen Systeme. Es sind besonders trikomplexe Systeme vom Typ: Ampholyt + Kolloidion + Kristalloidion bekannt (Lezithin + Gummi arabicum +  $\text{La}^{+++}$ ). Ebenso können aber Systeme vom Typ: Ampholyt + Kation + Anion auftreten. In diesem Falle muß die negative Gruppe des Ampholyts durch das mehrwertige Kation entladen werden. Wenn die positive Ladung des Kolloidions noch hoch genug ist, um eine Autokomplexbildung zu verhindern, wird ein mehrwertiges Anion diese positive Ladung abschirmen können und es kommt zur Bildung von trikomplexen Systemen.

Bei der Bildung der trikomplexen Systeme kommt es auf das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Anziehungskräfte zueinander an. So muß im zweiten der dargelegten Fälle (bei der Bildung des Trikomplexes nach dem Typus Ampholyt + Kation + Anion) die Anziehungskraft zwischen dem Ampholyt und dem Kation einerseits und dem Ampholyt und dem Anion andererseits größer sein, als zwischen Kristalloidkation und Kristalloidanion. Wäre das nicht der Fall und wäre die Anziehungskraft zwischen Kristalloidanion und Kristalloidkation die größte, käme es zur Neutralsalzbildung und der Ampholyt bliebe als solcher in Lösung. Dasselbe Kräfteverhältnis muß, damit es zur Trikomplexbildung komme, auch im ersten der beiden Fälle bestehen. Denn, hätte die Anziehungskraft zwischen dem Kolloidion und dem Kristalloidion die Überhand über die Anziehungskräfte der beiden Ionen zum Ampholyt, käme es zur Bildung eines Autokomplexes und der Ampholyt bliebe auch in diesem Falle an der Komplexbildung unbeteiligt.

Die Bedeutung der trikomplexen Systeme liegt hauptsächlich darin, daß man auch zwei negative Kolloidionen durch ein mehrwertiges Kristalloidion in eine Komplexbeziehung zwingen kann und außerdem, daß trikomplexe Systeme vor allem bei

physiologischem pH bestehen können. (Siehe dazu Bungenberg de Jong 1938 a).

### Die Erscheinungsform der Koazervate.

**Tropfen.** Im allgemeinen Falle bilden die Koazervate flüssige Tropfen. Doch ist weder der Flüssigkeitscharakter noch die Tropfenform ein unbedingt notwendiges Merkmal eines Koazervates. Denn, läßt man die Koazervattropfen nach ihrer Erzeugung absinken, verschmelzen sie zu einer einzigen Schicht, die trotzdem den Charakter eines Koazervates weiter beibehält, weil die Koazervatbeziehungen weiter bestehen bleiben. Somit ist ersichtlich, daß die Tropfenform nicht ein notwendiges Merkmal des Koazervates ist. Aber genau so wenig notwendiges Merkmal ist der Flüssigkeitscharakter.

**Gele.** Wenn wir die Koazervattropfen oder die zu Schichten zusammengeschmolzenen Tropfen gelifizieren, besitzen wir Koazervatsysteme in nichtflüssiger Form. Haben wir gelifizierte Tropfen, sprechen wir von Komplexgellkörpern oder kurz Gellkörpern (Bungenberg de Jong und Bank 1939 a), lassen wir die Schicht gelifizieren, sprechen wir von Komplexgelen. Wir wollen dabei festhalten, daß die Komplexgele auf zweierlei Art hergestellt werden können: durch Gelifizierung einer Koazervatschicht oder so, daß wir einem beziehungslosen gelifizierten Kolloidgemisch (Gelatine + Gummi arabicum) die Komplexbeziehungen durch Ansäuerung etwa, induzieren. (Bungenberg de Jong und Sengers 1934.)

**Flocken.** Findet die Koazervation unter starker Dehydratation statt, entstehen dabei amorphe Flocken. Das Merkmal der Flocken ist somit eine besonders starke Ausbildung der Komplexbeziehung infolge extremer Dehydratation.

Es sei nochmals betont, daß weder die Form noch der Flüssigkeitscharakter darüber entscheiden, ob ein System als Komplexsystem anzusprechen ist oder nicht. Entscheidend dafür ist das Bestehen von Komplexbeziehungen (Ladung und Hydratation) die durch den Angriff von Ionen oder durch den Angriff des elektrischen Stromes abgeändert und mit Hilfe der Ionenregeln aufgedeckt werden können.

### Das dynamische System.

Koazervatsysteme sind immer Gleichgewichtssysteme. Sie können daher immer nur die Grundlage zum Studium statischer Zustände bilden. Das ist, von der Biologie aus gesehen, in der wir es stets mit dynamischen Vorgängen zu tun haben, ein Nachteil. (Siehe auch Bungenberg de Jong, 1932.) Nun ist es in letzter Zeit gelungen, an Koazervatsystemen morphologische Vorgänge festzuhalten. Es gelingt, aus Koazervattropfen sogenannte Hohlkörper zu erzeugen, d. s. hohlkugelig-



förmige Körper, die von einer äußerst dünnen Membran gegen die Außenflüssigkeit begrenzt sind. (Bungenberg de Jong, Bank und Hoskam 1940 im Druck.) Diese Hohlkörper sind eigentlich die vorletzten Stadien einer Entwicklung, die in homogenen Koazervattropfen nach starker Negativierung des behandelten Systems einsetzt und über die Entstehung von kleinen Vakuolen zu großen (Schaumkörpern) führt, welche große Vakuolen zu einer einzigen zusammenfließen, so daß ein kugelförmiger Körper mit einer einzigen zentralen Vakuole entsteht. Die Existenz der Hohlkörper ist ebenfalls zeitlich begrenzt und sie degenerieren nach einer bestimmten Zeit wieder zu homogenen Tropfen, die sich allerdings von den homogenen Tropfen des Ausgangssystems dadurch unterscheiden, daß sie nicht miteinander verschmelzen. Bei der Beschreibung all dieser Vorgänge legen wir besonderen Nachdruck auf ihre Dynamik, d. h. darauf, daß ein morphologischer Zustand durch die Bedingungen, die im System selbst gegeben sind, in einen anderen übergeht.

Es ist nun gelungen, auf Grund einer ins Einzelne gehenden experimentellen Analyse die Bedingungen, die zu einer solchen Folge von Zuständen führen, festzustellen. Dabei kommen wir zu dem Schluß, daß die Schaum- und Hohlkörper Produkte einer durch Membranpotentiale bedingten, aktiven Wassereinsaugung in Primärvakuolen sind. Die Primärvakuolen entstehen in den Koazervattropfen durch Verarmung des Systems an Neutralsalz, wenn wir z. B. die ursprüngliche Gleichgewichtsflüssigkeit ab- und Wasser von gleichem pH, das auch die Gleichgewichtsflüssigkeit besessen, aufgießen. Infolge dieser Änderung entstehen im System für beschränkte Zeit Ungleichgewichte, während deren Dauer über der Koazervatlamelle ein solches Membranpotential entsteht, daß der Inhalt der Primärvakuolen in Bezug auf die Umgebungsflüssigkeit negativ wird, weszufolge Wasser in die Primärvakuolen gesogen und sie auf diese Weise vergrößert werden. Auf diese Weise entstehen die Schaumkörper, die ihrerseits durch Verschmelzen der großen Vakuolen zu einer einzigen in die Hohlkörper übergehen.

### **III. Die Bedeutung der komplexen Systeme für die Biologie.**

Wenn wir die eben dargelegten Prinzipien in der biologischen Forschung anwenden wollen, wäre es ein Irrtum anzunehmen, der Nachdruck wäre auf die Feststellung zu legen, ob ein System ein Koazervat ist oder nicht. Mit anderen Worten: die Aussage, ob ein biologisches System ein Koazervat ist oder nicht darf nicht als Endziel der forscherschen Arbeit angesehen werden, sondern als erster Schritt zu weiterer Analyse, die durch unsere Kenntnisse, die wir über Koazervatsysteme haben, bereits möglich ist. Um an einem konkreten Beispiel die prak-

tische Anwendung zu geben: bei vitaler Farbstoffspeicherung in der Zentralvakuole der Pflanzenzelle entstehen oft kleine Tröpfchen, die lebhaft Brownsche Bewegung zeigen, nach einiger Zeit wieder verschwinden, worauf sich die Vakuole diffus anfärbt.

Man hat sich bisher damit begnügt über diese Tropfen auszusagen, sie seien Entmischungsprodukte. Wir wissen heute, daß Entmischung nichts anderes ist als eine andere Bezeichnung für Koazervation. Aber auch das Verhalten dieser Tropfen Neutralsalzen gegenüber weist darauf hin, daß sie Koazervattropfen sind. Aus dieser Tatsache können wir jedoch über die Feststellung der Koazervatnatur hinaus von diesen Tropfen aussagen, daß der dem Zellsaft entstammende Teilnehmer ein Anion ist, weil diese Koazervattropfen nur mit basischen Farbstoffen, d. i. Kationen entstehen. Wir können also aus der einfachen Feststellung der Koazervatnatur bereits eine Aussage über den elektrischen Charakter der, das Koazervat bildenden Komponenten machen. Und wir haben im Studium der Koazervation eine Methode zur elektrischen Analyse der lebenden Substanz gegeben.

Aus dem Verhalten der Ionen den Farbstoffkoazervaten gegenüber werden wir auch noch den Typ der Koazervation zu isolieren haben, aus dem weitere Aussagen gemacht werden können.

Die Membran der Zelle. Auf Grund der Untersuchungen Winklers (1938) und Booijs (1940) können wir heute über die Zellmembran der Tier- und Pflanzenzelle aussagen, daß sie ein Komplexkoazervat, darüber hinaus, daß sie ein Trikomplexsystem ist. Infolge dieser Feststellung konnte ein Strukturschema der Zellmembran konstruiert werden, das die Forderungen aller heute bestehenden und einander bekämpfenden Permeabilitätstheorien enthält. Mit einer solchen möglichen Membranstruktur ausgerüstet, kann demnach das künftige Permeabilitätsstudium sich nicht mehr darin erschöpfen, mehr oder minder gründlich die Alleinberechtigung einer einzigen Permeabilitätstheorie nachzuweisen, sondern wir werden vielmehr danach trachten den Mechanismus der Permeation für jeden besonderen Fall darzulegen, wir werden trachten festzustellen, welche Strukturbestandteile der Membransubstanz jede einzelne permeierende Substanz angreift, um in die Zelle zu gelangen. Diese Analyse müssen wir so weit auszubauen versuchen, daß wir über das Permeationsvermögen jeder Substanz gültige Aussagen zu machen im Stande sind.

Cytoplasma. Es ist kaum zu erwarten, daß fortgesetztes Studium der physiko-chemischen Konstanten (Oberflächenspannung, osmotischer Druck, Viskosität, pH, Hydratation, Dispersität) des Cytoplasmas zu seinem tieferen Verständnis führte, zu einem solchen Verständnis, daß der Biologe diese lebende Sub-

stanz souverän beherrschen könnte. Wir wollen daher fragen, ob eine Aussicht besteht, ein solches tieferes Verständnis zu erarbeiten, wenn wir das Prinzip der Komplexbeziehungen in das Studium der lebenden Substanz einführen. Bei diesem Beginnen können wir uns auf zwei Möglichkeiten gefaßt machen: da das Cytoplasma als ein System koexistierender Phasen (Zwaardemaker) definiert werden kann, und da wir wissen, daß es aus verschiedenen Biokolloiden und Neutralsalzen besteht, können wir erwarten, daß das Cytoplasma a) ein Komplexsystem ist, b) daß es ein latentes Komplexsystem ist, d. h. ein solches, das durch Änderung bestimmter Bedingungen zu einem Komplexsystem werden kann. Außerdem kommt noch die Möglichkeit hinzu c), daß durch Eindringen von Fremdstoffen in die lebende Substanz neue Komplexsysteme erzeugt werden (z. B. Farbstoffgranula). Die experimentelle Bearbeitung des Cytoplasmas ist von diesem Standpunkt aus noch überhaupt nicht in Angriff genommen worden mit Ausnahme spezialisierter Cytoplasmen (Nerven-, Muskelzelle), über die eine Menge verwertbarer Angaben bekannt sind, deren Bearbeitung jedoch einer eigenen Mitteilung vorbehalten bleiben soll. Trotz dieses Mangels an experimentellen Daten können wir vielleicht zumindest die Richtung angeben, in der aussichtsreiche Ergebnisse zu erwarten sind: 1. Die Strukturanalyse des Cytoplasmas mit Berücksichtigung der Komplexbeziehungen dürfte über die schon jetzt sichere Feststellung hinaus, daß sie eine dynamische, d. i. eine veränderliche ist, zum Verständnis des Mechanismus führen, dem der Strukturwechsel unterliegt. 2. Es ist anzunehmen, daß sowohl die Physiologie als auch die Pathologie des Cytoplasmas auf verständliche, elektrochemisch faßbare Prinzipien zurückgeführt werden können. Die praktische Bedeutung einer solchen Möglichkeit liegt auf der Hand.

Der Kern. Eine erste Analyse des Zellkernes vom Standpunkt der Komplexbeziehungen ist bereits gemacht worden. (Bank 1939.) Dabei ließ sich einiges über die Struktur des Zellkernes aussagen, insofern, als sie (Karyotin) als ein Koazervatssystem zu gelten hat. Die Karyolymphe ist in erster Annäherung als Gleichgewichtsflüssigkeit angesprochen worden. Aus der Feststellung, daß das Strukturgerüst des Zellkernes ein Komplexsystem darstellt, konnte weiter die Gültigkeit der Ionenregeln für die Sichtbarkeit dieses Gerüsts aufgezeigt werden, und zwar so, daß das Kerngerüst bei bestimmten Ionenkonzentrationen sichtbar ist, bei anderen wieder verschwindet. Aus dem über die Komplexbeziehungen Gesagten können wir schließen, daß in dem Zustand, in dem das Kerngerüst sichtbar ist, die Komplexbeziehungen sehr stark sind, in dem Zustand, in welchem das Gerüst unsichtbar ist, sind die Komplexbeziehungen stark gelockert. Aus den Ionenfolgen haben wir weiter ausgesagt, daß das Kerngerüst insoweit als ein positives Koazervat-

system angesehen werden muß, als es von einem positiven Film, der aus der Karyolymphe besteht, umgeben ist. D. h. wir müssen annehmen, daß die Karyolymphe ein positives System ist. Dieser elektrische Charakter der Karyolymphe folgt auch aus den Färbungsergebnissen: wir wissen, daß die Karyolymphe vital nur mit sauren Kernfarbstoffen, Farbstoffanionen, färbbar ist. Das Karyotin (Chromatin) ist dagegen vital nur mit Farbstoffkationen zu färben, d. h. daß es ein negatives Koazervatsystem sein muß. Aus dem über die Koazervate Gesagten wissen wir jedoch, daß Gleichgewichtsflüssigkeit (Karyolymphe) und Koazervate (Karyotin) gleiche elektrische Ladung haben müssen, nicht verschiedene Ladung aufweisen können, weil es sich bei den Koazervatsystemen doch immer um Gleichgewichtszustände handelt. Da aber in unserem Falle die Karyolymphe eine andere elektrische Ladung besitzt als das Karyotin, kann die Karyolymphe in Wirklichkeit nicht die dem Kerngerüste zugehörige Gleichgewichtsflüssigkeit sein, sondern sie stellt ein besonderes positives System dar. Zwischen beiden, dem Karyotin und der Karyolymphe muß also ein Ungleichgewicht bestehen, etwa in der Form, wie wir es bei den Hohl- und Schaumkörpern kennengelernt haben. Die Folge eines solchen Ungleichgewichtes für die Kernstruktur muß aber sein, daß diese Kernstruktur nur infolge einer ständig gelieferten Arbeit bestehen kann. Demnach ist ein strukturierter Kern der Ausdruck für gebundene Energie. Die zweite Folge aus diesen Verhältnissen ist jedoch, daß die Kernstruktur nicht persistent sein kann, sondern veränderlich sein muß. Daher dürfte auch von dieser Seite her anzunehmen sein, daß es nicht nur optisch, sondern wirklich homogene Kernstadien gibt.

Über den mitotischen Kern liegen bis jetzt keine von unserem Standpunkt verwertbaren Angaben vor. Doch kann erwartet werden, daß in Anknüpfung an die Ergebnisse der Strahlen-genetik sich auch mit der hier vorgetragenen Methode wichtige Erkenntnisse werden erzielen lassen. Auf die Wichtigkeit eines intensiven Studiums der Keimzellen von unserem Standpunkt aus, besonders im Hinblick auf die Rassenhygiene, hinzuweisen, dürfte ein müßiges Beginnen sein.

Damit haben wir nur eine Kostprobe dessen gegeben, was man mit der Konzeption der Komplexsysteme in der Biologie leisten kann, ohne daß wir das Gebiet auch nur annähernd erschöpft hätten. Denn es dürfte wohl so sein, daß mit der hier vorgetragenen Konzeption jedes Gebiet der allgemeinen Biologie wird erforscht werden können. So sind inzwischen schon Untersuchungen auf dem Gebiete der Bakteriologie und der Serologie in Angriff genommen worden, die sich verheißungsvoll anlassen.

### Schrifttum:

- Bank O.: Abhängigkeit der Kernstruktur von der Ionenkonzentration. *Protoplasma* 32, 1939.
- Bank O. und Bungenberg de Jong H. G.: Untersuchungen über Metachromasie. *Protoplasma* 32, 1939.
- Bank O. und Hoskam E. G.: Aufhebungskonzentrationen der Ionen bei Komplexsystemen. *Protoplasma* 1940 im Druck.
- Booij H. L.: The protoplasmic membrane regarded as a complex system. Dissertation. Leiden 1940.
- Bungenberg de Jong H. G.: Die Koazervation und ihre Bedeutung für die Biologie. *Protoplasma* 15, 1932.
- Bungenberg de Jong H. G.: La coacervation, les coacervates et leur importance en biologie. I u. II. *Actualités scientifiques et industrielles* 398. Exposés de biologie. 1936.
- Bungenberg de Jong H. G.: Koazervation I u. II. *Kolloid-Ztschr.* 79, 80: 1937.
- Bungenberg de Jong H. G.: Complex systems of biocolloids I u. II. *Proc. Kon. Nederl. Akad. van Wetenschap.* 41, 1938 (a).
- Bungenberg de Jong H. G.: Specifieke invloeden der Kationen bij uitvlokking en omlading van negatieve biokolloiden. *Chemisch Weekblad* 35, Nr. 46, 1938 (b).
- Bungenberg de Jong H. G.: Pulsating vacuoles in coacervate drops. *Proc. Kon. Nederl. Akad. van Wetenschap.* 41, 1938 (c).
- Bungenberg de Jong H. G. und Bank O.: Coacervation phenomena in droplets biocolloid sols enclosed in a collodion film. Accumulation of basic dyes. *Proc. Kon. Nederl. Akad. van Wetenschap.* 42, 1939 (a).
- Bungenberg de Jong H. G. und Bank O.: Vacuolation phenomena of complex coacervate drops at a constant temperature. Formation of foam structures and of thin-walled drops with a large central vacuole. *Proc. Kon. Nederl. Akad. van Wetenschap.* 42, 1939 (b).
- Bungenberg de Jong H. G. und Bank O.: Gelatinized hollow-spheres. Temporary invagination to gastrula-like bodies by mechanical or osmotic removal of water from the central cavity. *Proc. Kon. Nederl. Akad. van Wetenschap.* 42, 1939 (c).
- Bungenberg de Jong H. G. und Bank O.: Zur Morphologie von Komplexelektrolyten. *Protoplasma* 33, 1939 (d).
- Bungenberg de Jong H. G., Bank O. und Hoskam E. G.: Morphologische Studien an Komplexkoazervaten. Flüssige bzw. gelatinisierte Schaum- und Hohlkörper. *Protoplasma* 1940 im Druck.
- Bungenberg de Jong H. G. und Bonner J.: Phosphatide auto-complex coacervates as ionic systems and their relation to the protoplasmic membrane. *Protoplasma* 24, 1935.
- Bungenberg de Jong H. G. und Dekker W. A. L.: Komplexkoazervation des Systems Gummi arabicum-Gelatine. I u. II. *Kolloid-Beihefte* 43; 1935, 1936.
- Bungenberg de Jong H. G. und Saubert G. G. P.: Einfluß organischer Nichteletrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate. I u. II. *Protoplasma* 28, 1937.
- Bungenberg de Jong H. G., Saubert G. G. P. und Booij H. L.: Einfluß organischer Nichteletrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate. III. u. IV. *Protoplasma* 29, 1938.

Bungenberg de Jong H. G. und Sengers H. J. C.: Rec. trav. chim. Pays-Bas 53, 1934.

Bungenberg de Jong H. G. und Stoop R.: Kolloid-Beih. 42, 1935.

Bungenberg de Jong H. G. und Teunissen P. H.: Negative, nicht amphotere Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte. I u. II. Kolloid-Beih. 47, 48, 1938.

Bungenberg de Jong H. G. und Wakkie J. G.: Umladung und Flockung negativer Biokolloide mit Alkaloidsalzen I u. II. Biochem. Ztschr. 297, 1938.

Holleman L. W. J. und Bungenberg de Jong H. G.: Elektroviskoser Effekt und Umladung von Natriumarabinatsolen durch Neutral-salze mit 1-, 2- und 3wertigen Kationen. Kolloid-Beih. 46, 1937.

Keller R.: Die Elektrizität in der Zelle. Dritte umgearbeitete Auflage. Mähr.-Ostrau 1932.

Koets P. und Bungenberg de Jong H. G.: Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate. Protoplasma 30, 1938.

Rosenthal S.: Invloed van organische niet-electrolyten op zeepeocervaten. Dissertation. Leiden 1939.

Teunissen P. H.: Liophiele niet amphotere biokolloiden beschouwd als electrolyten. Dissertation. Leiden 1936.

Teunissen — van Zijp L.: Invloed van anorganische en organische Ionen op de lading van biocolloiden, in het bijzonder van eiwitten. Dissersation. Leiden 1938.

Winkler K. C.: De membraan van de Erythrocyt als Tricomplex Systeem. Dissertation. Leiden 1938.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturforschenden Vereines in Brünn](#)

Jahr/Year: 1939

Band/Volume: [71](#)

Autor(en)/Author(s): Bank Otto

Artikel/Article: [Komplexbeziehungen in Biokolloidsystemen 177-206](#)