

# Über die Gleichgewichte zwischen Eiweißkörpern und Elektrolyten.

V. Mitteilung.

Vervollständigung der Gleichgewichtsoberfläche beim System:  
Globulin, Magnesiumsulfat, Wasser.

Von

V. Scaffidi.

Mit drei Tafeln und einer Kurvenzeichnung im Text.

(Aus dem Institut für allgemeine Pathologie der Kgl. Universität zu Neapel, geleitet von G. Galeotti).

(Der Redaktion zugegangen am 29. April 1907.)

Im Auftrag von Prof. Galeotti und unter seiner Leitung habe ich die für die Vervollständigung der Gleichgewichtsoberfläche im System Globulin, Magnesiumsulfat, Wasser nötigen Untersuchungen angestellt, und es beziehen sich dieselben auf die Temperaturzonen, welche die Gefrier- resp. die Koagulationspunkte der verschiedenen Lösungen genannter Substanzen umfassen.

Hinsichtlich der Bereitung des Globulins aus dem Ochsenblutserum, wie auch den Einzelheiten der Untersuchungsmethode und der Art und Weise der graphischen Darstellungen, verweise ich den Leser auf die vorhergehenden Mitteilungen von Prof. Galeotti.<sup>1)</sup>

Um die obengenannte Oberfläche zu vervollständigen, habe ich versucht, vier Kurven zu konstruieren, nämlich:

- die Isotherme bei 55°;
- die Isotherme bei 70°;
- die Koagulationskurve des Globulins;
- die Gefrierkurve der flüssigen Phasen.

---

<sup>1)</sup> Galeotti, Über die Gleichgewichte zwischen Eiweißkörpern und Elektrolyten, III. Mitteil.: Löslichkeit des Globulins in Magnesiumsulfatlösungen, Diese Zeitschrift, Bd. XLVIII, Heft 6.

## Die Isotherme bei 55°.

Bei der Konstruktion dieser Isotherme habe ich mich derselben analytischen Methode bedient, welche angewandt wurde, um die anderen Isothermen zu erhalten.

Lösungen von Globulin und Magnesiumsulfat, die schon bei der Zimmertemperatur im Gleichgewicht sich befanden und die noch eine gewisse Menge Globulin suspendiert enthielten, wurden 4 Stunden lang in einem Bad von 55° geschüttelt, hierauf 12 Stunden bei derselben Temperatur stehen gelassen, und endlich rasch filtriert. Die Flüssigkeiten wurden analysiert und ergaben die auf nachstehender Tabelle ausgeführten Analysenergebnisse. (Siehe auch die Kurve III, Fig. 1.)

Tabelle I. Isotherme bei 55°.

Lösungen	Ergebnisse der Analyse in Grammen			Prozentische Zusammen- setzung der Lösungen		
	H <sub>2</sub> O	Globulin	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	Globulin	MgSO <sub>4</sub>
a	4,9706	0,0579	0,0205	98,45	1,14	0,40
b	5,6991	0,1262	0,0521	96,97	2,14	0,88
c	5,3589	0,1880	0,0904	95,05	3,34	1,60
d	5,7441	0,3260	0,3629	89,29	5,06	5,64
e	4,7702	0,1720	0,5991	86,08	3,10	10,81
f	8,0320	0,2021	1,3236	84,03	2,11	13,84
g	7,4810	0,0640	1,6450	81,40	0,69	17,90
h	6,3064	—	1,6950	78,81	—	21,18

Es muß betont werden, daß die Lösungen auch nach der Filtration opalescent und etwas trübe geblieben sind, was uns zeigt, daß mit der Temperatur von 55° man sich der Zone der irreversibeln Präzipitation des Globulins nähert.

Bei höheren Temperaturen nimmt in der Tat die Trübung der Lösungen zu, und ist stärker oder schwächer, je nachdem die Konzentration des Magnesiumsulfats zu- oder abnimmt, und diese Trübung verschwindet nicht mehr bei Hinzufügen von Wasser, was uns beweist, daß die Präzipitation des Globulins teilweise irreversibel ist.

Ich habe zuerst versucht, ob es möglich wäre, die Menge des bei Temperaturen von  $55-70^{\circ}$  irreversibel niedergeschlagenen Globulins für einige Magnesiumsulfatkonzentrationen einzeln zu bestimmen, aber dies ist mir nicht gelungen, da es sich um zu kleine Quantitäten handelt und die Isolierung des leichten Niederschlags mittelst eines Filters zu schwierig war.

Es taucht hier die Frage auf, ob man bei Temperaturen über  $55^{\circ}$  noch von einem Gleichgewichtszustand sprechen darf, weil, wie bekannt, die vollständige Reversibilität des Vorganges die essentielle Bedingung für das Zustandekommen des Gleichgewichts bei jedem System ist.

Diese Frage wurde schon von Prof. Galeotti<sup>1)</sup> zum Teil besprochen und zwar in bezug auf die Präzipitation des Albumins durch Schwermetallsalze und er kommt zu folgenden Schlüssen: erstens, daß wenn der irreversibel niedergeschlagene Teil sehr klein ist, man die Reaktion als vollständig reversibel und wirklichen Gleichgewichtszuständen zustrebend betrachten darf.

Zweitens, wenn dieser Teil nicht vernachlässigt werden kann, dann von einem Pseudo-Gleichgewicht zu sprechen ist, und den geometrischen Orten, welche die Endzustände der Reaktionen darstellen, eine besondere Bedeutung zuschreiben muß.

Auch in diesem Falle jedoch hat die graphische Lösung des Problems einen praktischen Wert, da die gezeichneten Kurven und Oberflächen uns immer in die Lage versetzen, festzustellen, ob ein gegebenes System aus einer oder mehreren Phasen zusammengesetzt ist und welches die Konstitution jeder einzelnen Phase sein wird.

Aus den in obenstehender Tabelle angeführten Werten ergibt sich, daß für alle  $MgSO_4$ -Konzentrationen die Löslichkeit des Globulins bei  $55^{\circ}$  kleiner ist als bei  $40^{\circ}$ . In der Tat, wenn man auf derselben Ebene die Isotherme bei  $55^{\circ}$  und die Isotherme bei  $40^{\circ}$  konstruiert, kann man sofort feststellen, daß die erste ganz in der zweiten enthalten ist. Bei höheren  $MgSO_4$ -Konzentrationen, welche 17,90 übersteigen, vermindert sich die Löslichkeit des Globulins sehr schnell und dieses Protein schlägt

---

<sup>1)</sup> Galeotti, Gilt die Phasenregel auch für Kolloide? Diese Zeitschrift, Bd. LIV, S. 6, 1906.

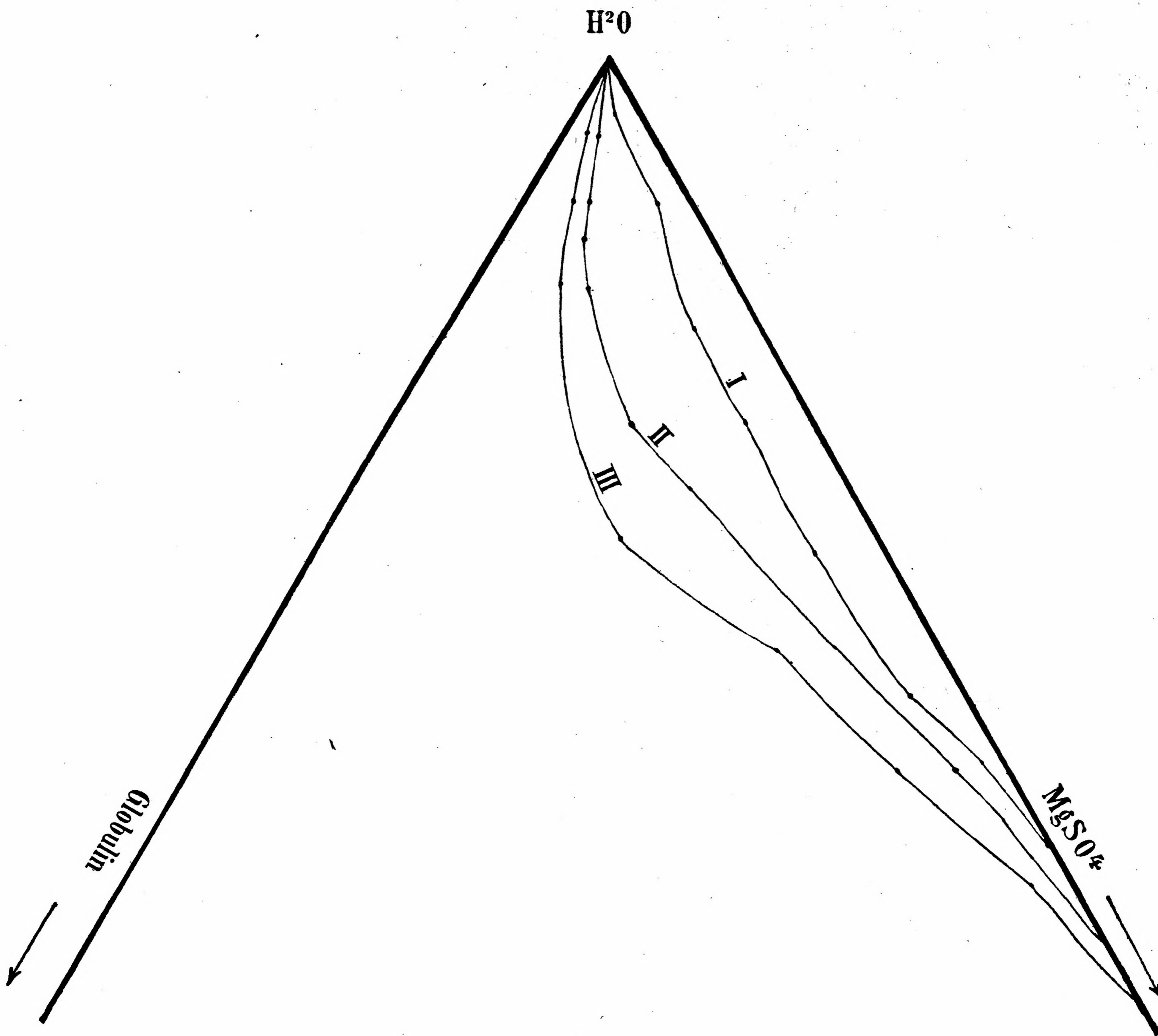


Fig. 1.

- I. Die Isotherme bei 70°.
- II. Projektion der Gefrierkurve auf die Grundfläche des Prismas.
- III. Die Isotherme bei 55°.

sich vollständig nieder, wenn die Flüssigkeit mit  $\text{MgSO}_4$  gesättigt ist.

### Isotherme bei $70^\circ$ .

Der irreversibel niedergeschlagene Teil ist bei dieser Temperatur bedeutend größer als bei  $55^\circ$ . Die sehr trüben Lösungen, welche man erhält, indem man flüssige Phasen von schon bei Zimmertemperatur im Gleichgewicht befindlichen Systemen in einem Bad von  $70^\circ$  schüttelt, können nicht mehr filtriert werden.

Ich habe es deshalb für gut befunden, die bisher angewandte analytische Methode aufzugeben und eine einfachere und raschere, obschon nicht so genaue titrimetrische Methode anzuwenden. Ein Probierglas wird in ein Bad von  $70^\circ$  gestellt. In das Glas gieße ich eine bestimmte Menge einer genau titrierten Magnesiumsulfatlösung, und dann füge ich unter beständigem Schütteln tropfenweise aus einer Bürette eine vorher titrierte Lösung von Globulin und  $\text{MgSO}_4$  hinzu, indem ich sofort aufhöre, wenn sich eine deutliche Trübung bildet.

Vermittelt einer einfachen Berechnung erhalte ich die Konzentration dieser in bezug auf Globulin bei der obengenannten Temperatur gesättigten Lösungen. Diese Werte sind in folgender Tabelle angeführt. Mit denselben wurde die Kurve I der Fig. I konstruiert.

Tabelle II. Isotherme bei  $70^\circ$ .

Lösungen	Ergebnisse der Analyse in Grammen			Prozentische Zusammen- setzung der Lösungen		
	$\text{H}_2\text{O}$	Globulin	$\text{MgSO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	Globulin	$\text{MgSO}_4$
a	4,4810	0,0155	0,0321	98,95	0,34	0,71
b	4,9029	0,0281	0,1275	96,92	0,55	2,52
c	4,9322	0,0600	0,2586	94,11	1,14	4,74
d	4,9004	0,0623	0,3642	92,00	1,17	6,83
e	4,4400	0,0879	0,4602	89,01	1,76	9,22
f	7,2201	0,0834	1,1196	85,75	1,00	13,29
g	6,2774	0,0278	1,1463	84,24	0,37	15,38
h	5,8823	0,0055	1,2629	82,26	0,07	17,67

Aus der mit den obigen Werten konstruierten Isotherme ergibt sich, daß die Löslichkeit des Globulins für alle  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen bei  $70^\circ$  bedeutend kleiner ist als bei  $55^\circ$ , und daß bei dieser Temperatur von  $70^\circ$  eine kleinere Konzentration von  $\text{MgSO}_4$  genügt, um die vollständige Präzipitation dieses Proteins herbeizuführen.

### Koagulationskurve.

Aus einer Globulinlösung, die bis zur Koagulationstemperatur gebracht wird, schlägt sich der Eiweißkörper vollständig nieder, und es bleibt eine reine Salzlösung. Die Koagulationskurve liegt folglich ganz auf der  $(\text{HO}_2, \text{MgSO}_4, T)$ -Ebene und bildet naturgemäß die oberste Grenze der Gleichgewichtsoberfläche: die Kurve selbst jedoch kann nicht als eine Gleichgewichtskurve betrachtet werden, denn in den Lösungen, welche sie darstellt, ist das Globulin völlig irreversibel niedergeschlagen.

Die Punkte dieser Kurve wurden folgendermaßen erhalten. Ich habe verschiedene genau titrierte Lösungen von Magnesiumsulfat bereitet, welchen ich dann stets die gleiche Menge Globulin (0,0278 g in 10 ccm Flüssigkeit) hinzugefügt habe. Jede einzelne dieser Lösungen wurde in ein Bad gestellt, dessen Temperatur langsam erhöht wurde, hierauf wurde der Temperaturpunkt, bei welchem die Flüssigkeit ganz undurchsichtig geworden war, festgestellt. Während der ganzen Zeit der Erwärmung wurde die Lösung beständig geschüttelt.

Auf folgender Tabelle finden sich die Daten dieser Versuche verzeichnet, und zwar die Konzentrationen der Magnesiumsulfatlösungen, in welchen die Koagulation des Globulins vor sich ging, und die Koagulationstemperaturen. Mit diesen Daten habe ich die Kurve unter Fig. 2 konstruiert, indem ich die Prozente des  $\text{MgSO}_4$  auf die Abszissen, und die Koagulationstemperaturen auf die Ordinaten übertragen habe.

Man ersieht aus dieser Kurve, daß der Koagulationspunkt Minimalwerte bei niedrigen  $\text{MgSO}_4$ -Konzentrationen aufweist, daß diese Werte dann bei höheren Konzentrationen des Salzes erst rasch, dann langsamer ansteigen, um darauf wieder zu fallen und endlich bei höchster Konzentration des  $\text{MgSO}_4$  beinahe konstant auf  $72^\circ$  zu verweilen.

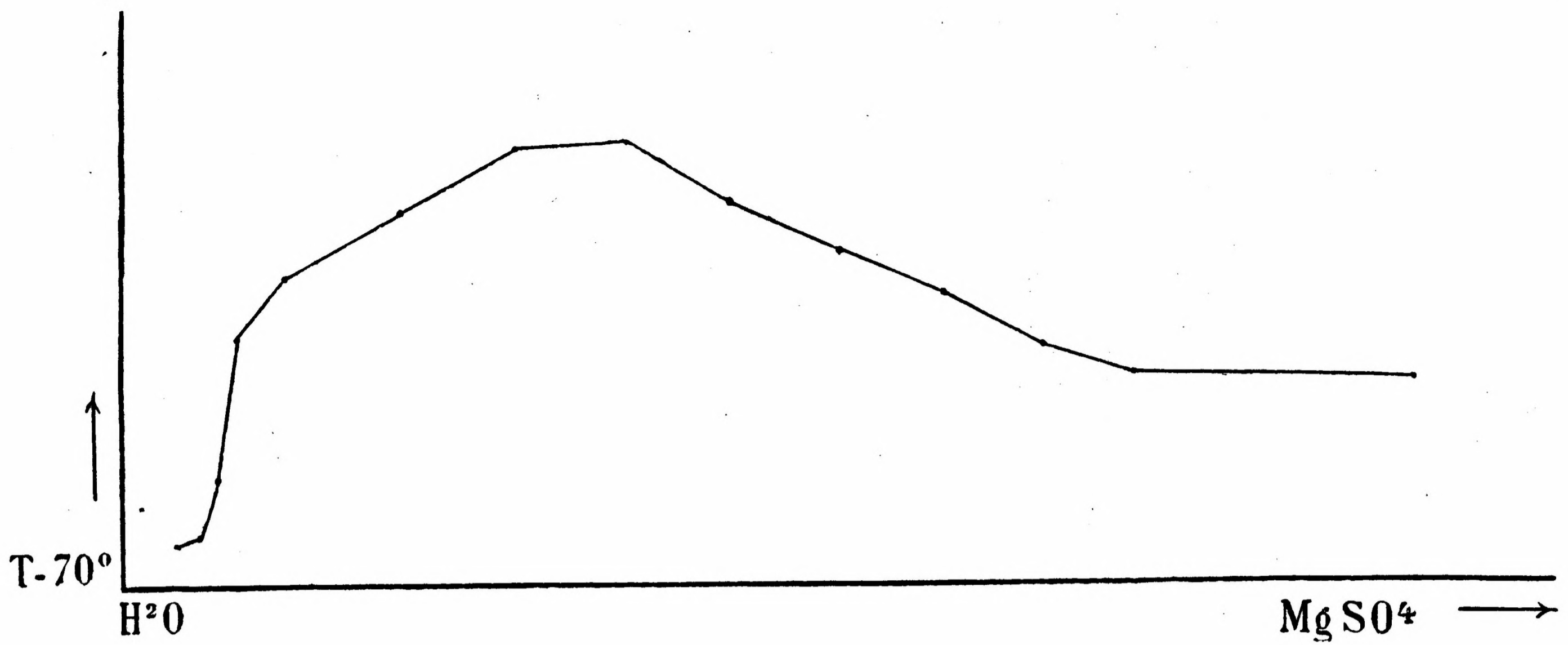


Fig. 2.  
Die Koagulationskurve.

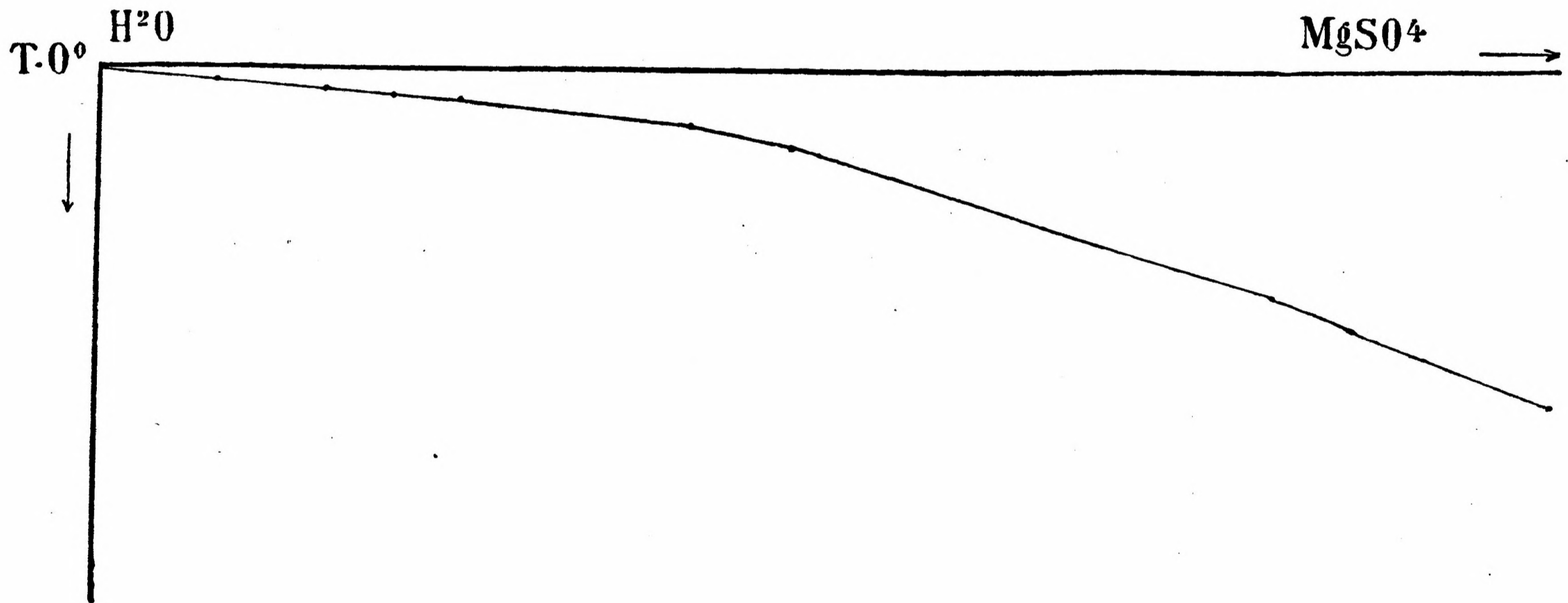


Fig. 3.  
Projektion der Gefrierkurve auf die (H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>, T)-Ebene.

Tabelle III. Koagulationskurve.

Lösungen	Ergebnisse der Analyse in Grammen		Prozentische Zusammen- setzung der Lösungen		T
	H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	
a	10,4564	0,0758	99,22	0,77	70,5
b	9,4504	0,1114	98,83	1,16	70,7
c	10,4444	0,1471	98,61	1,38	71,5
d	10,4385	0,1828	98,28	1,72	73,5
e	10,4325	0,2185	97,94	2,05	74,3
f	10,4265	0,2542	97,62	2,37	75,1
g	10,3967	0,4326	96,00	3,99	75,7
h	10,3668	0,6110	94,44	5,56	76,1
i	10,3370	0,7894	92,91	7,09	76,2
k	10,3071	0,9478	91,42	8,58	75,4
l	10,2774	1,1463	89,96	10,03	74,7
m	10,2475	1,3236	88,56	11,44	74,0
n	10,2176	1,5030	87,18	12,82	73,3
o	10,1877	1,6814	85,83	14,16	72,9
p	10,0982	2,2166	81,99	18,00	72,8

## Gefrierkurve.

Die Gleichgewichtsoberfläche des Systems ist unter der Ebene  $T = 0^\circ$  von einer bestimmten Kurve begrenzt, welche den geometrischen Ort der Gefrierpunkte der im Gleichgewicht befindlichen flüssigen Phasen darstellt.

Es ist also nötig, diese Kurve zu bestimmen, aber ich muß erst ihre Bedeutung von einem theoretischen Standpunkte aus klarlegen.

Die Punkte dieser Kurven sind singuläre triphasische (wenn man das System als kondensiert denkt) und diese Phasen sind: einerseits die Lösung von Globulin und MgSO<sub>4</sub>, andererseits Eis und Niederschlag von Globulin, welche letztere, gemischt, ein Kryohydrat bilden.

Betrachten wir eine Isotherme (Fig. 4) in irgend einer Ebene, nicht weit unter  $T = 0^\circ$ . Dieselbe weist einen mit



der von Prof. Galeotti schon festgestellten und gezeichneten Isotherme für  $T = 10^{\circ}$  analogen Verlauf auf. Sie bleibt jedoch in der Nähe vom Gipfel  $H_2O$  in einem Punkte  $p$  unterbrochen, welcher die Konzentration der an Globulin und  $MgSO_4$  ärmsten Lösungen darstellt, die bei der Temperatur, welche der Ebene der Isotherme entspricht, gefrieren. Diese Isotherme ist bei  $p$  unterbrochen, weil über  $p$  gegen  $H_2O$  hin die Lösungen bei der angegebenen Temperatur schon gefroren sind, und dies weil es eben stärker verdünnte Lösungen sind.

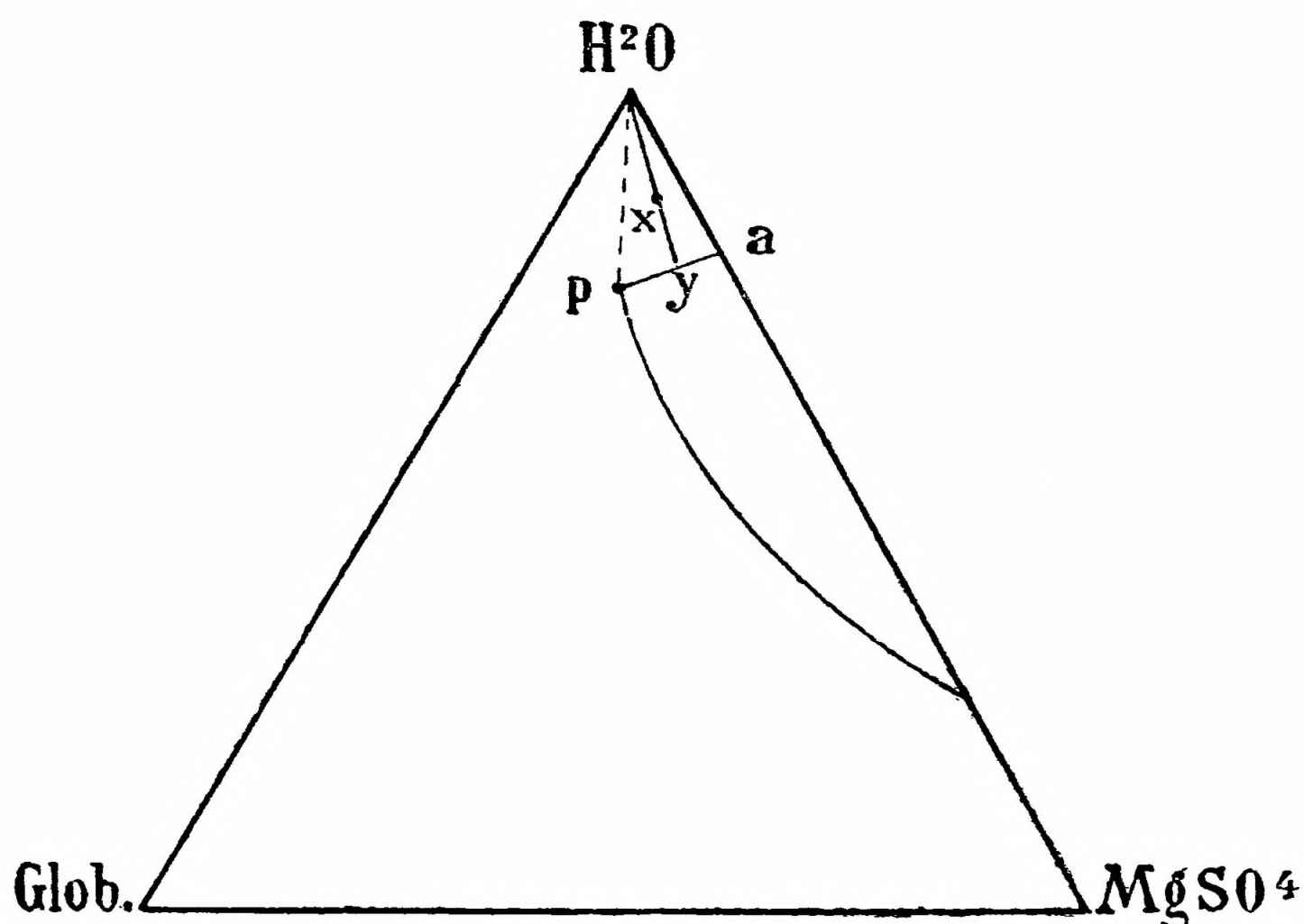


Fig. 4.

Der Punkt  $p$  kann als Schnittpunkt der Isotherme mit der Geraden  $i c_m + C_g = C$  angesehen werden,<sup>1)</sup> in welchem  $c_m$  die Konzentration des  $MgSO_4$ ,  $C_g$  die des Globulins und  $C$  die gesamte molekuläre Konzentration bezeichnen, welche dem Gefrierpunkt entspricht, der der Temperatur der Ebene, in welcher die Isotherme und die Gerade liegen, gleichkommt. Für jede unter  $T = 0^{\circ}$  gelegene Ebene gibt es augenscheinlich nur einen Punkt  $p$ , wenn man annimmt, daß für unser System die Phasenregel verwirklicht sei. Dies ist sehr wahrscheinlich, da in dem Verhalten des Systems, bei allen Konzentrationen

<sup>1)</sup> Wenn man der Einfachheit halber annimmt, daß in der Lösung keine chemische Verbindung zwischen Globulin und  $MgSO_4$  stattfindet.

und bei allen Temperaturen, keinerlei Abweichungen konstatiert wurden.

Für die Ebene  $T = 0^\circ$  trifft der Punkt  $p$  auf den Gipfel  $H_2O$ . Von diesem Gipfel geht die gekrümmte Kurve, welche die untere Grenze der Gleichgewichtsoberfläche bildet, aus, und diese Kurve endet bei dem Punkte, der den kryohydratischen Punkt der  $MgSO_4$ -Lösungen darstellt. Es liegt also dieser Endpunkt der Kurven in der lateralen Ebene des Prisma ( $H_2O, MgSO_4, T$ ). Die Gleichgewichtsoberfläche, die für die Koagulationstemperaturen nach oben vollkommen geschlossen erscheint, bleibt nach unten auf, oder man kann sich dieselbe hier durch die von der Geraden  $(a, p)$  (Fig. 4) abstammende entwickelbare Fläche abgeschlossen denken.

Um festzustellen, wie das Gleichgewicht für alle Punkte des Temperaturprisma definiert ist, muß man auch die Bedeutung der ebengenannten entwickelbaren Fläche bestimmen. Deren Bedeutung wird klar, wenn man den Wert der Geraden  $(a, p)$  berücksichtigt. Die Punkte, welche auf derselben liegen, stellen Lösungen dar, die die totale molekulare Konzentration  $C$  besitzen d. h. die Konzentration, die dem Gefrierpunkt entspricht, der der Temperatur der Ebene, in welcher die Gerade liegt, gleichkommt. Ein über dieser Geraden gegen den Gipfel  $H_2O$  zu gelegener Punkt (z. B. der Punkt  $x$ ) stellt ein System dar, das ins Gleichgewicht gebracht, sich in Eis und in eine Lösung der Zusammensetzung  $y$  (Fig. 4) trennen wird. Die Gerade  $(H_2O, y)$  ist die Konjugationsgerade, welche der Koesistenz der Phasen Eis und Lösung  $y$  entspricht. Punkte, die weiter nach rechts über der Konjugationsgeraden  $(H_2O, p)$  liegen, stellen Systeme dar, die sich in ein Kryohydrat von Globulin und in die Lösung  $p$  trennen. Das gleiche kann man für alle Ebenen unter  $T = 0^\circ$  sagen, und so sind die Gleichgewichtsbedingungen für alle Punkte des Prisma, die unter der genannten entwickelbaren Fläche liegen, festgestellt.

Ich gehe nun dazu über, anzugeben, auf welche Weise und mit welcher Näherung es mir gelungen, die gekrümmte Kurve, die ich Gefrierkurve genannt habe, zu bestimmen. Ich bemerke sogleich, daß, wie ja begreiflich, es nicht möglich ist,

die Geraden (a, p) und deshalb auch nicht die entwickelbare Fläche experimentell zu bestimmen, und zwar aus verschiedenen Gründen, hauptsächlich weil man das Molekulargewicht des Globulins nicht kennt. So ist es mir auch nicht gelungen, die Punkte p auf direkte Weise zu bestimmen, nämlich dadurch, daß man bei verschiedenen Temperaturen gesättigte Globulinlösungen mit verschiedenem  $\text{MgSO}_4$ -Gehalte gefrieren läßt, das Kryohydrat von der Lösung trennt und die Lösung analysiert. Es steht diesem Vorgehen die außerordentliche Schwierigkeit einer solchen Trennung entgegen und macht es unanwendbar. Ich habe deshalb eine approximative Methode angewandt, mit Beachtung der Tatsache, daß die Löslichkeit des Globulins bei Temperaturen unter  $10^\circ$  nicht in nennenswerter Weise sich verändert. Es entstehen bei Abkühlung von im Gleichgewicht befindlichen Lösungen keinerlei auffällige Niederschläge und man kann deshalb annehmen, daß die Zusammensetzung einer im Gleichgewicht befindlichen Lösung von einer Temperatur, die sich ihrem Gefrierpunkt nähert, bis zu diesem selbst keine Veränderungen erleidet.

Ich ging folgendermaßen vor:

Lösungen von  $\text{MgSO}_4$  und Globulin, bei Zimmertemperatur ins Gleichgewicht gebracht, wurden  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang geschüttelt, die weniger konzentrierten Lösungen (a, b, c, d, e, f der Tabelle 4) bei  $0^\circ$ , die konzentrierten Lösungen (g, h der gleichen Tabelle) bei  $-2^\circ$ . Man ließ dann bei den entsprechenden Temperaturen 6 Stunden lang absetzen, filtrierte rasch, stellte für das Filtrat den Gefrierpunkt fest und analysierte es. Es kamen ganz genau titrierte Lösungen von  $\text{MgSO}_4$  zur Anwendung und diesen wurde reines, getrocknetes Globulin beigefügt. Von jeder Lösung wurde eine bestimmte Menge ganz genau abgewogen, eingedampft und der Trockenrückstand bestimmt.  $\text{MgSO}_4$  ergibt sich aus einer Proportion; das Globulin aus der Differenz.

Für die Lösungen g und h der Tabelle 4 wurde das Globulin wie  $\text{MgSO}_4$  direkt durch Wägen bestimmt. Der kryohydratische Punkt des  $\text{MgSO}_4$ , dessen Daten in Tabelle 4 sub litt. i angegeben sind, wurde graphisch dargestellt, indem man den Schnittpunkt der Löslichkeitskurve von  $\text{MgSO}_4$  zwischen

0° und — 4° mit der Gefrierkurve konstruierte. Diese Kurven wurden von mir durch geeignete analytische Bestimmungen ermittelt, die ich der Kürze halber nicht wiedergebe.

Tabelle IV. Gefrierkurve.

Lösungen	Ergebnisse der Analyse in Grammen			Prozentische Zusammen- setzung der Lösungen			△
	H <sub>2</sub> O	Globulin	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	Globulin	MgSO <sub>4</sub>	
a	5,6273	0,0538	0,0355	98,44	0,94	0,62	0,147
b	5,2999	0,1110	0,0604	96,87	2,02	1,11	0,249
c	4,7582	0,1267	0,0736	95,97	2,55	1,48	0,314
d	3,6675	0,1057	0,0896	94,95	2,73	2,32	0,438
e	9,6561	0,3682	0,4944	91,79	3,50	4,70	0,801
f	10,4040	0,3392	0,7556	90,47	2,94	6,57	1,102
g	7,0720	0,0974	1,2611	83,88	1,15	14,96	3,12
h	8,6420	0,0632	1,7269	82,74	0,60	16,55	3,72
i	—	—	—	80,1	—	19,9	4,72

Die Kurve, die man erhält, indem man die Gefrierpunkte der verschiedenen Lösungen auf die Ordinaten und die Konzentrationen von MgSO<sub>4</sub> auf die Abszissen überträgt, wie sie in Fig. 3 abgebildet, ist die Projektion der Gefrierkurve auf die laterale Ebene des Prisma (H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>, T). Die Kurve, die man erhält, wenn man auf die gewöhnliche Weise die Konzentrationswerte auf die dreieckige Grundfläche des Prisma überträgt, stellt mit genügender Annäherung die Projektion der Gefrierkurve auf diese Grundfläche dar, und wir erhalten demgemäß aus ihrem Verlaufe eine Anschauung über die untere Öffnung der Gleichgewichtsoberfläche, das ist über die entwickelbare Fläche, von der schon oft die Rede gewesen. (Fig. 1, Kurve II.) Im übrigen kann man die Gefrierkurve leicht im Raume nach den auf der vorhergehenden Tabelle verzeichneten Daten konstruieren.

#### Konstruktion der Gleichgewichtsoberfläche.

Ich habe die gesamte Gleichgewichtsoberfläche des ganzen Systems konstruiert mit Verwendung der drei von Prof. Ga-

leotti gezeichneten Isothermen und der vier Kurven, die ich bestimmt habe. Alle diese Kurven sind auf Pappe gezeichnet worden und die Flächen, die jede deckt, sorgfältig ausgeschnitten. Die so erhaltenen Stücke Pappe sind auf ein Holzbrettchen, je 15 cm voneinander und unter sich parallel, in senkrechter Stellung befestigt worden. Auf das Brettchen wurde oben die Koagulationskurve (wie aus Fig. 2 ersichtlich) und unten die Projektion der Gefrierkurve (wie aus Fig. 3 ersichtlich) gezeichnet. Auf diese letztere wurde das Stück Pappe, das die Fläche der Gefrierkurve darstellt (wie sie in Fig. 1, sub II gezeichnet), senkrecht fixiert. Die Zwischenräume zwischen allen Stücken Pappe wurden mit Lehm ausgefüllt und so stellte ich die Oberfläche dar, wie sie in Fig. 5 und 6 wiedergegeben.

Aus der Betrachtung derselben ergibt sich erstens, wie die Löslichkeit des Globulins in den verschiedenen  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen mit den Temperaturen wechselt. Für schwächere  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen steigt die Löslichkeit des Globulins von  $0^\circ$  bis  $40^\circ$  allmählich und gleichmäßig an; bei  $40^\circ$  erreicht sie ein Maximum, fällt dann wieder rasch ab bis zur Koagulationstemperatur. Für stärkere Lösungen von  $\text{MgSO}_4$  steigt die Löslichkeit des Globulins von unter  $0^\circ$  bis  $25^\circ$ , wo sie ihr Maximum erreicht, fällt dann rasch ab, sodaß die Gleichgewichtsoberfläche bei  $40^\circ$  eine Vertiefung aufweist und bleibt dann ziemlich konstant bis zum Koagulationspunkte.

Wenn man den Rand der Gleichgewichtsoberfläche nach rechts zu betrachtet (Fig. 5), sieht man, wie die Temperatur auf die gänzliche Fällung des Globulins in den Lösungen von  $\text{MgSO}_4$ , die der Sättigung nahe kommen, wirkt. Es zeigt sich, daß die Menge des Salzes, welche zur gänzlichen Fällung des Globulins nötig ist, bei niedrigeren Temperaturen geringer ist; bei  $40^\circ$  ihr Maximum erreicht und dann wieder rasch abnimmt. Über  $40^\circ$  ist die fällende Wirkung des Salzes auf das Globulin also von seiner Löslichkeit unabhängig.

Die Oberfläche, die ich ermittelte, genügt, um die Gleichgewichtsbedingungen für jeden Punkt des Prisma, der zwischen den beiden Ebenen gelegen, die der niedrigsten Gefriertemperatur ( $-4,72^\circ$ ) und der höchsten Koagulationstemperatur ( $+76,2^\circ$ )

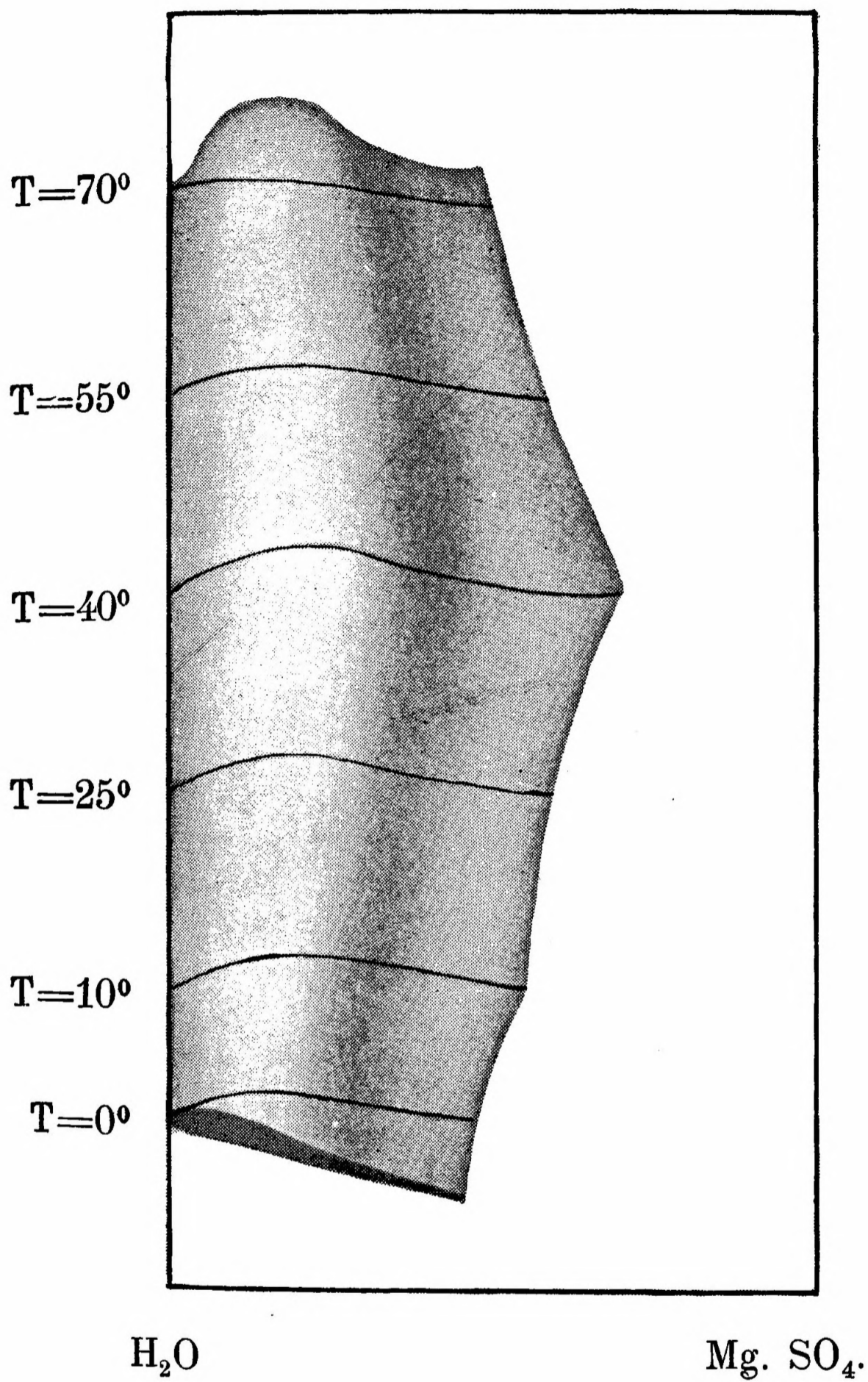


Fig. 5.

Die Gleichgewichtsoberfläche, wie sie auf der  $(\text{H}_2\text{O}, \text{MgSO}_4, T)$ -Ebene erscheint.

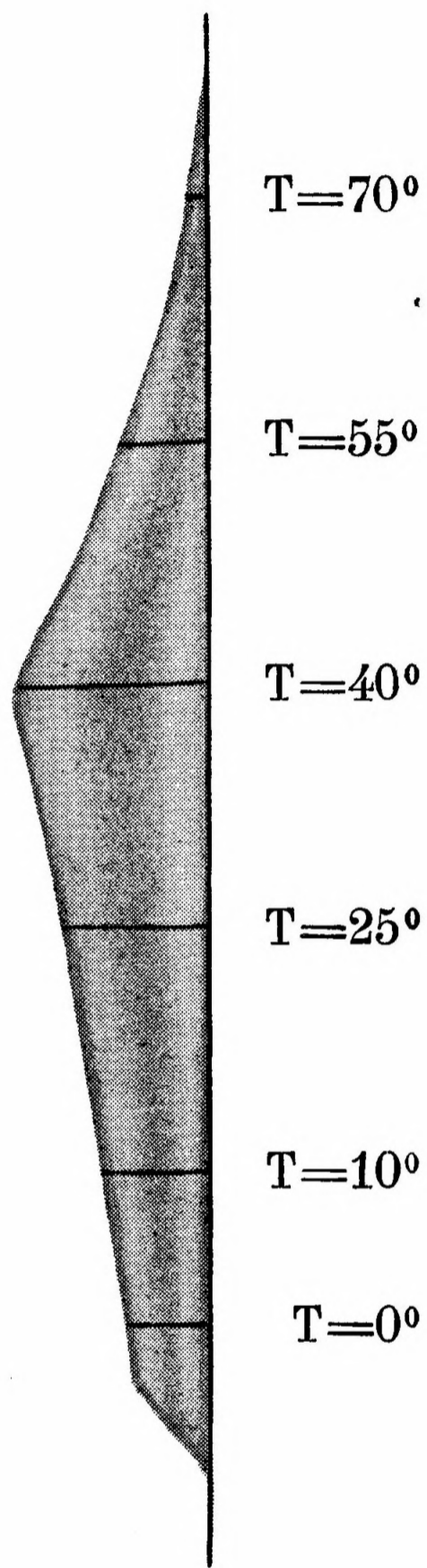


Fig. 6.

Die Gleichgewichtsoberfläche in Seitenansicht.

entsprechen, zu bestimmen. Unter, respektiv über diesen Temperaturen können keine Globulinlösungen bestehen.

Es sei irgend ein System von Globulin, Wasser und  $\text{MgSO}_4$  gegeben: man wird sogleich bestimmen können, ob der Punkt, der dieses System darstellt, innerhalb oder außerhalb der Gleichgewichtsoberfläche liegt. In ersterem Falle entspricht das System einer einfachen Lösung von Globulin und  $\text{MgSO}_4$ , im zweiten wird das System aber in zwei Phasen sich teilen, nämlich in einen Niederschlag von Globulin und in eine Lösung, deren Zusammensetzung sogleich feststellbar ist, indem man den Punkt aufsucht, in welchem die Konjugationsgerade, die durch den Punkt geht, der das gegebene System darstellt, die Gleichgewichtsoberfläche trifft. Nach dieser Oberfläche kann man auch bestimmen, bei welcher Temperatur eine gegebene Lösung von Globulin und  $\text{MgSO}_4$  gefriert oder gerinnt.

So ist das Problem des Gleichgewichts für jedes System Globulin,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4$  und für jede Temperatur, bei welcher eine Globulinlösung bestehen kann, vollständig erledigt.

---