

Über die Konzentration der Metallionen in eiweißhaltigen Silbernitratlösungen.

Von
G. Galeotti.

Mit einer Tafel.

Der Redaktion zugegangen am 2. Juli 1904.)

In einer früher veröffentlichten Arbeit¹⁾ ist es mir gelungen, die Bedingungen des Gleichgewichts bei Systemen zu bestimmen, die aus einem Metallsalz (CuSO_4 , AgNO_3), aus Albumin und Wasser entstanden waren.

Hinsichtlich eines dieser Systeme habe ich nun meine Untersuchungen fortgesetzt und versucht, auch die Konzentration der Metallionen in der flüssigen Phase zu bestimmen, sowohl in dem Falle, wenn letztere allein das System darstellte, als auch wenn sie einen Teil eines zweiphasischen Systems (Lösung und Niederschlag) ausmachte.

Die Lösung eines solchen Problems ist von hervorragender Bedeutung und zwar vor allem deshalb, weil sie uns das Nichtauftreten der Ionenreaktionen in den Lösungen der Salze von Schwermetallen erklären kann, die Albumin oder ähnliche Kolloide enthalten: eine Tatsache, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiologen in hohem Grad erregt hat.²⁾ Weiterhin ist mit dieser Frage ein praktisches biologisches Problem verbunden, welches darin besteht, daß man bestimmen kann, wie das toxische und desinfizierende Vermögen einer Metalllösung (das zum größten Teil von der Konzentration der Me-

¹⁾ Galeotti, Über die sogenannten Metallverbindungen der Eiweißkörper nach der Theorie der chemischen Gleichgewichte, Diese Zeitschrift, Bd. XL, Heft 5 u. 6.

²⁾ cf. Fano und Enriques, Sui così detti composti salino-proteici. Atti della R. Accad. dei Lincei, Vol. XII, pag. 491, 1903.

tationen abhängig ist) schwankt, wenn die Lösung mit Eiweißstoffen vermischt ist.

Die Methode, deren ich mich bei der Bestimmung der Konzentration der Metallionen bediente, bestand einfach darin, daß ich mittelst der Poggendorf-Ostwaldschen Methode die E. K. einer Konzentrationskette maß, die einerseits aus der zum Experiment dienenden Lösung, andererseits aus einer dezinormalen reinen Silbernitratlösung bestand.

Bekanntlich erhält man diese Konzentration C_k sofort aus der Formel

$$\log C_k = \log C_o - \frac{E}{0.0575}$$

in welcher C_o die Konzentration der Ag-Ionen in der dezinormalen Lösung und E die gemessene E.K. ist.

Die Mischungen von genau bestimmten Mengen genau titrierter Lösungen von Eieralbumin und Silbernitrat wurden einige Stunden lang geschüttelt, bis das Gleichgewicht hergestellt war, und dann sorgfältig filtriert. Hierauf brachte ich einen Teil des Filtrats (ca. 5 ccm) in ein Glasröhrchen und tauchte eine Silberelektrode hinein, die ich vorher (mittelst eines Gemisches von cyansaurem Kali, chlorsaurem Kali und Silbernitrat) sorgfältig versilbert und zu wiederholten Malen abgewaschen hatte. In ein anderes ähnliches Röhrchen brachte ich etwas von einer $\frac{n}{10}$ AgNO_3 -Lösung und eine andere der ersteren vollständig gleiche Silberelektrode. Dann verband ich die beiden Flüssigkeiten durch einen feinen (sorgfältig abgewaschenen und getrockneten) Streifen Filtrierpapier und maß die E.K. der auf diese Weise gebildeten Kette. Sobald ich die Messung ausgeführt hatte, entfernte ich die Papierbrücke und maß nach einiger Zeit nochmals, indem ich einen neuen Papierstreifen hinlegte, den ich sofort nach der Ablesung entfernte. So konnte ich leichte Schwankungen der E.K. beobachten; letztere wurde sehr bald konstant und konnte bis zu einem Zehntel Millivolt bestimmt werden.

Die Lösungen wurden stets im Dunkeln in einer Schachtel aus Holz aufbewahrt, deren Wände mit schwarzem Papier bedeckt waren.

Die Temperatur betrug 17°.

Zu den ersten Versuchen verwendete ich neutralisiertes und hierauf vermittelst Dialyse von dem Überschuß an Salzen befreites Eieralbumin. Bei Versuch Nr. 4 verwendete ich kristallisiertes Eieralbumin, welches ich auf die S. 518 und 541 meiner früher veröffentlichten Arbeit beschriebene Weise erhielt.

I.

In einer ersten Reihe von Experimenten habe ich die Konzentration der Ag-Ionen in Reihen von Lösungen bestimmt, welche alle dieselbe Menge AgNO_3 enthielten, bei denen aber die Menge von Albumin variierte.

1. Versuch.

10 ccm einer $n/10$ AgNO_3 -Lösung wurden mit verschiedenen Mengen einer titrierten Albuminlösung vermischt, und dann wurde Wasser hinzugefügt, bis das Gemisch 20 ccm ausmachte. Auf diese Weise erhielt ich Lösungen mit gleicher Konzentration von AgNO_3 und mit verschiedener Konzentration von Albumin. Diese Konzentrationen ergeben sich aus der folgenden Tabelle. Ich muß jedoch darauf aufmerksam machen, daß für die Lösungen C und D die entsprechenden Zahlen insofern nicht genau sind, als diejenigen kleinen Mengen von Bestandteilen, welche den Niederschlag bildeten, so berechnet wurden, als machten sie einen Teil der Lösung aus: da der Niederschlag aber sehr gering war, so ist der Irrtum ein sehr unbedeutender.

	Zusammensetzung der Lösungen			E. K. der Konzentrationskette	Konzentration der Ag-Ionen (g-Ione in einem Liter)	Eigenschaft des Systems
	Albumin g	AgNO_3 g — Mol.	H_2O ccm			
A	0.4516	0.001	20	0,3391	$0,1029 \times 10^{-6}$	} eine einzige Lösung und Präzipitat
B	0.3132	0.001	20	0,2610	$0,2349 \times 10^{-5}$	
C	0.2200	0.001	20	0,0455	$0,1314 \times 10^{-1}$	
D	0.1066	0.001	20	0,0413	$0,1555 \times 10^{-1}$	

2. Versuch.

10 ccm einer $n/34$ Lösung von AgNO_3 wurden mit verschiedenen Mengen einer titrierten Lösung von Albumin vermischt, und dann wurde Wasser hinzugefügt, bis das Gemisch 20 ccm ausmachte.

	Zusammensetzung der Lösungen			E. K. der Konzentrationskette	Konzentration der Ag-Ionen (g-Ione in einem Liter)	Eigenschaft des Systems
	Albumin g	AgNO_3 g — Mol.	H_2O ccm			
A	0.1548	0.0029	20	0.3054	0.3969×10^{-6}	eine einzige Lösung Lösung und Präzipitat
B	0.0186	0.0029	20	0.0872	0.2475×10^{-2}	
C	0.0120	0.0029	20	0.0622	0.6735×10^{-2}	
D	0.0032	0.0029	20	0.0443	0.1379×10^{-1}	

Schon aus diesen Versuchen ersieht man, daß bei Hinzufügung von verschiedenen Mengen Albumin zu derselben AgNO_3 -Lösung die Konzentration der Ag-Ionen beträchtlich variiert und der Wert dieser Konzentration mit einem gewaltigen Sprunge sich plötzlich erhöht (z. B. von $0,2 \times 10^{-5}$ auf $0,1 \times 10^{-1}$ und von $0,4 \times 10^{-6}$ auf $0,2 \times 10^{-2}$), wenn man von albuminreichen Lösungen, die kein Präzipitat veranlassen (monophasische Systeme) zu Lösungen übergeht, in welchen sich ein Präzipitat gebildet hat (zweiphasische Systeme).

Dieses Resultat brachte mich auf den Gedanken, man könne vielleicht durch dieses Mittel, nämlich durch die Bestimmung der Konzentration der Ag-Ionen, die Punkte festsetzen, bei welchen man von Lösungen, die zu einem monophasischen Felde gehören, zu Systemen eines zweiphasischen Feldes übergeht.

Das nun folgende Experiment wurde zum Zweck einer solchen Bestimmung ausgeführt.

3. Versuch.

Er wurde auf ähnliche Weise wie die vorhergehenden durchgeführt.

Ich nahm nämlich eine bestimmte Menge einer $n/10$ Lösung von AgNO_3 und fügte ihr verschiedene Mengen einer titrierten

Albuminlösung hinzu, sowie Wasser, bis sie 16 ccm ausmachte. So erhielt ich eine Gruppe von Lösungen mit gleichem AgNO_3 -Gehalt und mit verschiedenen Konzentrationen von Albumin. Dieses Verfahren wiederholte ich bei verschiedenen Gruppen von Lösungen, indem ich bei jeder Gruppe die Menge von AgNO_3 erhöhte. In der folgenden Tabelle sind diese verschiedenen Gruppen durch Linien von einander getrennt.

Die Konzentration des Albumins (g in 16 ccm H_2O) und des Silbernitrats (g—Mol. in 16 ccm H_2O) finden sich in der 2. resp. 4. Kolonne, und in der 6. die dekadischen Logarithmen der Konzentrationen der Ag-Ionen ($\log C_k$). In der letzten Reihe ist dann verzeichnet, ob das System ein monophasisches (Lösung allein) ist oder ein zweiphasisches (Lösung und Präzipitat).

Bezeichnung der Kurven (S. Fig.)	Albumin g	H_2O ccm	AgNO_3 g—Mol.	E. K. der Konzentrationskette	$\log C_k$	Zusammensetzung des Systems
Kurve AaA'	0,028	16	0,00005	0,1408	0,4614 — 4	Lösung und Präzipitat
	0,055	id.	id.	0,3031	0,6387 — 7	
	0,073	id.	id.	0,3462	0,8891 — 8	Eine einzige Lösung
	0,084	id.	id.	0,3715	0,4401 — 8	
	0,112	id.	id.	0,3784	0,3291 — 8	
	0,168	id.	id.	0,3997	0,9581 — 8	
Kurve BbB'	0,090	16	0,00010	0,1863	0,6700 — 5	Lösung und Präzipitat
	0,100	id.	id.	0,2536	0,4996 — 6	
	0,110	id.	id.	0,3169	0,3987 — 7	
	0,120	id.	id.	0,3462	0,8891 — 8	Eine einzige Lösung
	0,140	id.	id.	0,3551	0,7361 — 8	
	0,160	id.	id.	0,3577	0,6891 — 8	
	0,180	id.	id.	0,3628	0,6003 — 8	
Kurve CcC'	0,124	16	0,00015	0,2146	0,1778 — 5	Lösung und Präzipitat
	0,134	id.	id.	0,3159	0,4160 — 7	
	0,142	id.	id.	0,3307	0,1587 — 7	Eine einzige Lösung
	0,196	id.	id.	0,3623	0,6090 — 8	
	0,218	id.	id.	0,3746	0,3951 — 8	

Bezeichnung der Kurven (S. Fig.)	Albumin g	H ₂ O ccm	AgNO ₃ g — Mol.	E. K. der Konzentrationskette	log C _k	Zusammensetzung des Systems
Kurve DdD'	0,139	16	0,00020	0,1676	0,9952 — 5	Lösung und Präzipitat
	0,157	id.	id.	0,2934	0,8073 — 7	
	0,165	id.	id.	0,3272	0,2196 — 7	Eine einzige Lösung
	0,205	id.	id.	0,3516	0,7953 — 8	
	0,245	id.	id.	0,3641	0,5778 — 8	
Kurve EeE'	0,168	16	0,00025	0,1415	0,4492 — 4	Lösung und Präzipitat
	0,175	id.	id.	0,1634	0,0683 — 4	
	0,184	id.	id.	0,2893	0,8786 — 7	Eine einzige Lösung
	0,197	id.	id.	0,3164	0,4070 — 7	
	0,230	id.	id.	0,3341	0,0995 — 7	
Kurve FfF'	0,207	16	0,00030	0,1452	0,3847 — 4	Lösung und Präzipitat
	0,230	id.	id.	0,2142	0,1848 — 5	
	0,237	id.	id.	0,2898	0,8700 — 7	Eine einzige Lösung
	0,243	id.	id.	0,3181	0,3778 — 7	
	0,299	id.	id.	0,3520	0,7882 — 8	
Kurve GgG'	0,262	16	0,00035	0,1685	0,9796 — 5	Lösung und Präzipitat
	0,279	id.	id.	0,2881	0,8996 — 7	
	0,288	id.	id.	0,3272	0,2196 — 7	Eine einzige Lösung
	0,232	id.	id.	0,3537	0,7587 — 8	
	0,358	id.	id.	0,3727	0,4281 — 8	
	0,400	id.	id.	0,3857	0,2022 — 8	
	0,464	id.	id.	0,3973	0,0005 — 8	
Kurve HhH'	0,309	16	0,00040	0,2197	0,0891 — 5	Lösung u. Präzipitat
	0,322	id.	id.	0,3358	0,0700 — 7	
	0,361	id.	id.	0,3468	0,8781 — 8	Eine einzige Lösung
	0,413	id.	id.	0,3721	0,4368 — 8	
	0,464	id.	id.	0,3879	0,1640 — 8	
	0,516	id.	id.	0,3914	0,1031 — 8	
	0,568	id.	id.	0,3982	0,9848 — 9	

Mit Hilfe der Zahlen dieser Tabelle habe ich sodann die Kurven der Tafel konstruiert.

Auf letzterer stellen die Werte der Abszissen die Konzentrationen des Albumins dar (Gewicht des in 16 ccm der Lösung enthaltenen Albumins) und die Werte der Ordinaten die dekadischen Logarithmen der Konzentrationen der Ag-Ionen. Ich mußte mich dieser logarithmischen Werte bedienen, da die Konzentrationen der Ag-Ionen innerhalb zu weiter Grenzen schwanken, als daß es möglich wäre, mit ihnen irgend eine Kurve zu konstruieren.

Jede Gruppe von Lösungen mit gleichem Gehalt an AgNO_3 ist durch eine Kurve dargestellt, und die 8 Gruppen der vorhergehenden Tabelle entsprechen einem Bündel von Kurven, die einander sehr ähnlich sind. Auf einer jeden von ihnen existiert ein Punkt (a, b, c, d, e, f, g, h), dem entsprechend der Verlauf der Kurve sich plötzlich ändert; dies beweist uns, daß das Gesetz, dem zufolge die Konzentration der Ag-Ionen von der Konzentration des Albumins abhängig ist, für die durch den Ast Aa dargestellten Lösungen ein anderes ist als das Gesetz, welches für die durch den Ast aA' dargestellten Lösungen Gültigkeit hat, und wenn wir einen Blick auf oben stehende Tabelle werfen, so sehen wir, daß die Lösungen des Astes Aa zweiphasischen, die des Astes aA' monophasischen Systemen angehören: mithin gehört der Punkt a zur Grenze zwischen einem zweiphasischen und einem monophasischen Feld. Die Aufeinanderfolge der Punkte a, b, c, d, e, f, g, h (die alle eine ähnliche Bedeutung haben wie der Punkt a) bezeichnet genau diese Grenze, d. h. eine Isotherme, welche den S. 535 und 536 meiner früher veröffentlichten Arbeit gezeichneten ähnlich ist.

Die hier in Betracht kommende Isotherme kann natürlich nicht eine Gestalt haben, die derjenigen ähnlich ist, welche ich auf analytischem Wege erhielt, vor allem deshalb, weil das Koordinatensystem, nach welchem diese Kurven entworfen wurden, ein ganz anderes ist, dann aber zweitens, weil diese Isotherme nicht so genau ist, wie die analytischen Kurven, da sie vermittelt einer synthetischen Methode erhalten wurde; ferner weil ich, wie schon im vorhergehenden angedeutet wurde, bei der Schätzung der Konzentrationen in den zweiphasischen Systemen auch diejenigen kleinen Teile der Bestandteile, welche

das Präzipitat bildeten, als einen Teil der Lösung ausmachende Elemente betrachten mußte. Der Fehler ist klein, weil das Präzipitat stets sehr gering war, aber er ist nicht gleichgültig für eine völlige Übereinstimmung zwischen dieser Isotherme und den auf analytischem Wege erhaltenen Kurven.

Mehr jedoch als der Nachweis der Äquivalenz der auf diese beiden verschiedenen Weisen erhaltenen Isothermen interessierte mich die Tatsache, daß die Konzentration der Ag-Ionen beim Übergang aus den zweiphasischen Systemen in monophasische einen Sprung macht, und daß die diesen Sprüngen entsprechenden Punkte der Reihe nach so aufeinander folgen, daß sie eine Kurve beschreiben, die sehr wohl als die Grenze zwischen dem monophasischen und dem zweiphasischen Felde angesehen werden kann.

Die Prüfung der beiden Kurven GgG' und HhH' läßt außerdem das Streben erkennen, welches die Konzentration der Ag-Ionen (in Lösungen mit gleichem $AgNO_3$ -Gehalt) besitzt, ein Minimum zu erreichen, wonach die Hinzufügung weiterer Mengen von Albumin nicht mehr imstande ist, wenigstens merklich die Konzentration zu ändern.

II.

Nachdem ich so konstatiert hatte, daß in eiweißhaltigen Lösungen mit gleichem $AgNO_3$ -Gehalt die Konzentration der Ag-Ionen eine Funktion der Konzentration des Albumins ist, welche verschieden ist, je nachdem es sich um monophasische oder um zweiphasische Systeme handelt, versuchte ich, diese Funktion in diesem zweiten Falle zu bestimmen. In dieser Hinsicht ist es mir nötig, einige theoretische Betrachtungen anzuführen.

Die Formeln, welche die Thermodynamik für den Fall der verdünnten Lösungen abgeleitet hat, stützen sich auf die Annahme, daß man die Wechselwirkungen der gelösten Moleküle untereinander vernachlässigen darf. Dadurch werden die Funktionen Energie und Volumen (aus welchen man gerade den analytischen Ausdruck der Entropie und des thermodyna-

mischen Potentials erhält) linear und nur von der Anzahl der Moleküle eines jeden Bestandteiles abhängig.

Wenn aber einige der gelösten Substanzen sehr große Molekulgewichte und Molekularvolumen besitzen, so sieht man ein, daß die oben erwähnten Einflüsse nicht mehr unbeachtet bleiben können.

Dies ist genau der von mir behandelte Fall, und aus den schon früher angestellten Experimenten kann man schließen, daß die großen Moleküle des Albumins die Moleküle des AgNO_3 sehr beeinflussen, indem sie namentlich ihre Dissoziation verändern.

Für diese Fälle hat Jahn¹⁾ die Theorie der verdünnten Lösungen erweitert, indem er die oben erwähnten Funktionen Energie und Volumen in Reihe entwickelte und die Glieder zweiten Grades berücksichtigte.

Auf diese Weise wird der Ausdruck des thermodynamischen Potentials etwas komplizierter, bleibt jedoch stets anwendbar auf die Fälle des Gleichgewichts, deren Erörterung mich jetzt interessiert.

Es würde keinen Zweck haben, an dieser Stelle die ganze Theorie Jahns anzuführen; mir genügt es, hier eines seiner Resultate zu verwenden.

Wenn C die Konzentration einer gesättigten Lösung eines Nichtelektrolyten ist, C' die Konzentration derselben ebenfalls im Zustande der Sättigung, wenn sich aber in der Lösung auch ein binarischer Elektrolyt befindet, bei welchem die Konzentration der nicht dissociierten Moleküle C_0 ist und C_k die Konzentration der Kationen, so besteht das Verhältnis

$$\ln \frac{C'}{C} = \frac{2}{R} \left[C_0 \varphi_{01} + C_k (\varphi_{11} + \varphi_{21}) \right]$$

in welchem R die gewöhnliche Konstante der Gase ist, φ_{01} abhängt (außer von der Temperatur und von dem Druck) von der Wechselwirkung der nicht dissoziierten Moleküle des Elektrolyten und der gelösten Moleküle des Nichtelektrolyten, φ_{11} bzw. φ_{21} von den Wechselwirkungen zwischen den Kationen

¹⁾ Jahn, Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen. Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. XLI. S. 257, 1902.

bezw. den Anionen des Elektrolyten und den gelösten Molekülen des Nichtelektrolyten.

Man sieht, daß diese Gleichung nur Gültigkeit hat für die flüssige Phase eines zweiphasischen Systems, weil C' die Konzentration des Nichtelektrolyten im Zustand der Sättigung ist: d. h. diese Gleichung bewährt sich nur für die Lösungen von Albumin und AgNO_3 , die im Gleichgewicht mit einem Präzipitat sind.

Um diese Formel auf den vorliegenden Fall anzuwenden, wollen wir in dieselbe einführen die Konzentration der Gesamtmoleküle des Silbers, die wir C_a nennen werden, wie wir direkt aus einer Analyse erhalten können:

$$\text{Da} \quad C_0 = C_a - C_k$$

ist, so erhalten wir

$$\log \frac{C'}{C} = \frac{m}{R} \cdot 2 \left[C_a \varphi_{01} + C_k (\varphi_{11} + \varphi_{21} - \varphi_{01}) \right] \dots \dots \dots 1.$$

worin C die Konzentration des Albumins in gesättigter Lösung ist (ein Wert, den zu kennen natürlich nicht möglich ist); C' ist die Konzentration¹⁾ des Albumins in einer AgNO_3 enthaltenden Lösung und m das Modul der Logarithmen.

Setzen wir

$$-\frac{1}{\log C} = \alpha, \quad \frac{m}{R} \cdot 2 \frac{\varphi_{01}}{\log C} = \beta, \quad \frac{m}{R} \cdot 2 \frac{(\varphi_{11} + \varphi_{21} - \varphi_{01})}{\log C} = \gamma.$$

so können wir die Gleichung 1 schreiben

$$\alpha \log C' + \beta C_a + \gamma C_k + 1 = 0 \dots \dots \dots 2.$$

folglich müssen die drei Größen

$$\log C', C_a \text{ und } C_k,$$

die man auf experimentellem Wege erhalten kann, für die oben angeführte Lineargleichung genügen.

Das folgende Experiment hat nun mir gerade zur Bestätigung dieser Theorie gedient.

¹⁾ Hier muß ich bemerken, daß C und C' Molekularkonzentrationen ausdrücken sollten; da es aber nicht möglich ist, die Molekularkonzentration einer Albuminlösung zu bestimmen, so können diese Werte durch Prozentsätze ersetzt werden, da ja das Verhältnis $\frac{C'}{C}$ sich nicht ändert.

4. Versuch.

System: Kristallisiertes Eieralbumin + AgNO_3 + H_2O .

Ich bereitete 5 Mischungen aus diesen Bestandteilen in verschiedenen Verhältnissen, jedoch so, daß ich bei allen 5 ein Präzipitat erhalten konnte. Die Präzipitate wurden filtriert und analysiert, wie ich in meiner früheren Arbeit dargelegt habe. Ein Teil eines jeden Filtrats diente mir dazu, auf die schon beschriebene Weise eine Konzentrationskette zu konstruieren.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen experimentellen Daten zusammengestellt.

	Eieralbumin g für 1 Liter	AgNO_3 g für 1 Liter	E. K. der Konzentrationskette
A	1.3715	4.254	0.0303
B	1.2310	6.681	0.0229
C	0.8070	8.020	0.0178
D	0.4650	10.257	0.0112
E	0.3223	13.967	0.0049

Aus diesen experimentellen Daten erhält man sofort die Werte für $\log C'$, C_a und C_k folgendermaßen:

	$\log C'$	C_a	C_k
A	0.1372	0.02503	0.02416
B	0.0902	0.03931	0.03247
C	0.9068 — 1	0.04718	0.03985
D	0.6674 — 1	0.06034	0.05191
E	0.5083 — 1	0.08217	0.06680

und aus diesen Zahlen habe ich vermittelst der Gaußschen Methode die annähernden Werte der Koeffizienten α β γ folgendermaßen erhalten:

$$\alpha = - 1.507, \beta = + 37.27, \gamma = - 72.06.$$

Multipliziert man die oben angeführten Werte von $\log C'$, C_a und C_k der Reihe nach und addiert, so erhält man:

	$\alpha \times \log C'$	$\beta \times C_a$	$\tau \times C_k$	Summe
A	- 0.207	+ 0.933	- 1.741	- 1.015
B	- 0.136	+ 1.465	- 2.341	- 1.012
C	+ 0.140	+ 1.759	- 2.872	- 0.973
D	+ 0.501	+ 2.250	- 3.741	- 0.990
E	+ 0.741	+ 3.063	- 4.813	- 1.009

Die Zahlen der 5. Kolumne unterscheiden sich sehr wenig von -1 , mithin kann man die Schlußfolgerung ziehen, daß die für die 5 Lösungen A, B, C, D und E gefundenen Werte von $\log C'$, C_a und C_k für die Gleichung 2 genügen.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so können wir sagen, daß die Anwesenheit von Eieralbumin bei den AgNO_3 -Lösungen die Konzentration der Ag-Ionen erheblich vermindert.

Im allgemeinen ist diese Konzentration außerordentlich gering bei den monophasischen Systemen (Lösungen ohne Präzipitat), viel größer dagegen bei den Lösungen, die zwei-phasischen Systemen angehören.

Erhält man die Mengen von AgNO_3 und Wasser beständig und läßt nur die Menge des Albumins verschieden sein, so sieht man, daß anfangs für kleine Mengen Albumin die Konzentration der Ag-Ionen sehr schnell und nach einem gewissen Gesetze sich vermindert, hierauf sich ein Diskontinuitätspunkt einstellt; alsdann nimmt diese Konzentration für größere Mengen Albumin einem anderen Gesetze gemäß viel langsamer ab und strebt nach einem Grenzwerte, der sich nicht mehr ändert, wie große Mengen von Albumin man auch hinzufügen mag.

Werden diese Erscheinungen graphisch dargestellt, so sieht man, daß die oben erwähnten Diskontinuitätspunkte einer Kurve angehören, welche ein monophasisches Feld von einem zwei-phasischen trennt: d. h. diese Kurve hat dieselbe Bedeutung wie die auf analytischem Wege in meiner früheren Arbeit erhaltenen Isothermen.

Das Gesetz, von welchem die Konzentrationen des Albumins der nicht dissoziierten AgNO_3 -Moleküle und der Ag-Ionen in den Lösungen, die einen Teil zweiphasischer Systeme ausmachen, abhängen, kann man in sehr einfacher Form erhalten, wenn man die Wechselwirkungen der gelösten Moleküle auf einander in Rechnung zieht. Diese Wechselwirkungen sind so beträchtlich, daß sie die Löslichkeit des Albumins und die Dissoziation des AgNO_3 sehr bedeutend modifizieren.

Siena, Mai 1904.

