

# **Beiträge zur Analyse der Gefrierpunkterniedrigung physiologischer Flüssigkeiten.**

## **I. Mitteilung.**

### **Gefrierpunkterniedrigung von Gemischen.**

Von

**Dr. Ernst Tezner, Assistent.**

(Aus dem physiologischen Institut der K. Ung. Universität zu Budapest.)

(Der Redaktion zugegangen am 17. November 1907.)

Der Zweck dieser Arbeit ist, den Begriff der Gefrierpunkterniedrigung in physiologischen Flüssigkeiten genauer zu definieren, als es bisher der Fall war, und die Komponenten, aus welchen derselbe zusammengesetzt ist, wenigstens qualitativ zu bestimmen. Von hier bis zur quantitativen Präzisierung dieser Komponenten ist freilich noch ein langer Weg, doch wird derselbe zurückgelegt werden müssen, wenn man zu einem einfachen Wert gelangen will, dessen rechnerische Verwendung auch vom physiko-chemischen Standpunkte einwandfrei ist.

Es ist leicht verständlich, daß wir nicht das Recht haben, die beim Studium von homogenen, einfachen Lösungen gewonnenen Resultate ohne weiteres auf die erwähnten Flüssigkeiten, z. B. Blut, Milch zu übertragen. Diese letzteren unterscheiden sich nämlich von jenen in erster Linie durch zwei physikalische Eigenschaften: Erstens sind sie Suspensionen, zweitens ist die flüssige Phase ein Gemisch mehrerer Elektrolyte und Nonelektrolyte. Mit dem Gefrierpunkt von Suspensionen befaßt sich eine in diesem Institute hergestellte Arbeit, die demnächst veröffentlicht werden wird, — die Untersuchung des Gefrierpunktes von Gemischen bildet die Aufgabe vorliegender Abhandlung.

Nehmen wir den verhältnismäßig einfachsten Fall eines Lösungsmittels und zweier gelöster Substanzen, so sind drei

Möglichkeiten gegeben: 1. Die gelösten Stoffe sind beide Nonelektrolyte, 2. beide Elektrolyte und 3. der eine ist Elektrolyt, der andere aber nicht. Die Untersuchung der zwei ersten Kombinationen erschien überflüssig. Für den Fall zweier Nonelektrolyte verfügen wir über die mit einwandfreier Methodik gewonnenen Resultate Wildermanns<sup>(1)</sup>, denen gemäß die Gesamtgefrierpunktniedrigung in diesen Fällen sich additiv aus den Partialdepressionen zusammensetzt. Sind in einer wässerigen Lösung zwei Elektrolyte anwesend, so wird das Resultat in erster Reihe von der Natur dieser Stoffe abhängig sein, so daß wir hier allgemeine Gesetzmäßigkeiten nicht konstitutiven Charakters kaum erwarten dürfen. Es bleibt somit die dritte Kombination und wollen wir diesbezüglich folgende Fragen aufstellen: Summiert sich in gemeinschaftlicher Lösung eines Elektrolyten und eines Nonelektrolyten die Gesamtgefrierpunktniedrigung wirklich aus den zwei Partialwerten? Wenn nicht, — läßt sich in der beobachteten Abweichung irgend eine Gesetzmäßigkeit entdecken? und was ist die Ursache dieser Abweichungen?

Die ursprüngliche Lehre von den verdünnten Lösungen gibt uns auf die aufgeworfenen Fragen eine einfache Antwort. Gemäß dem auf Lösungen angewandten Henry-Dalton'schen Gesetze summieren sich im angegebenen Falle die osmotischen Drucke resp. die Gefrierpunktniedrigungen. Nun haben aber die physiko-chemischen Methoden mit der Vervollkommnung der Experimentaltechnik eine solche Genauigkeit erreicht, daß die einfachen Gesetze die tatsächlichen Verhältnisse nur annäherungsweise ausdrücken. Wir können uns daher nicht auf das erwähnte Gesetz berufen, sondern müssen im Gegenteil seine eventuelle Gültigkeit und das Bereich dieser Gültigkeit experimentell feststellen.

In meinen Versuchen verwendete ich  $n/25$ -NaCl und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (in einem Fall  $n/40$ -NaCl) als Vertreter der binären und ternären Salze. Von Nonelektrolyten untersuchte ich Phenol, Resorzin, d-Glykose, Saccharose und Harnstoff in  $n/50$ — $n/500$  Verdünnung. In Betreff der Methodik der Gefrierpunktbestimmungen habe

ich mich im allgemeinen an die bekannten Vorschriften gehalten<sup>2)</sup>. Zu den Messungen benutzte ich einen in  $\frac{1}{200}^{\circ}$  geteilten, geprüften Thermometer mit konstanter Quecksilbermenge,<sup>1)</sup> der zwischen den einzelnen Bestimmungen ständig in Eis gehalten wurde. Von den nötigen Korrekturen ersparte ich mir die durch die Konvergenztemperatur und durch den «herausragenden Faden» bedingte. Ich hielt nämlich die Temperatur des Kryohydrats streng auf  $-1,0^{\circ}$ , die Hebungsahl des Rührers auf 32 in der Minute und die Zimmertemperatur neben dem herausragenden Thermometerstück auf  $19^{\circ}$ . Bei diesen Kautelen ergeben die genannten Korrekturen eine Differenz von höchstens  $0,0001 - 0,0002^{\circ}$  zwischen den einzelnen Versuchen. Auch die Korrektur nach dem Barometerstande fiel innerhalb der Fehlergrenze; wurde daher nicht ausgeführt. Der mittlere Fehler der einzelnen Messung ist  $0,0005^{\circ}$ .

Zur Entscheidung der aufgeworfenen Frage war in jedem Falle die Kenntnis dreier Werte notwendig. Es waren dies der Gefrierpunkt des Gemisches und die partialen Gefrierpunkte des Elektrolyten und des Nonelektrolyten in angewandter Konzentration. Ich ging daher folgendermaßen vor. In einem Teile der reinen Elektrolytlösung bestimmte ich die Gefrierpunkterniedrigung derselben ( $\Delta_1$ ); in einem anderen Teile löste ich hierauf eine gewogene Menge des Nonelektrolyten und untersuchte das so erhaltene Gemisch auf seine Gefrierpunkterniedrigung ( $|\Delta_1 + \Delta_2|$ ). Die Partialgefrierpunkterniedrigung des Nonelektrolyten ( $D_2$ ) wurde rechnerisch festgestellt. Zu diesem Zwecke untersuchte ich in besonderen Versuchsreihen die Gefrierpunkterniedrigung der von mir verwendeten Nonelektrolytpräparate bei verschiedenen Konzentrationen in reiner Lösung. Ich gelangte so zu einer empirischen Formel, worin die Gefrierpunkterniedrigung des Präparates als Funktion der Konzentration ausgedrückt ist. Wird in dieselbe die fragliche Konzentration des Nonelektrolyten gesetzt, so läßt sich die entsprechende Gefrierpunkterniedrigung ( $D_2$ ) leicht berechnen. Es wurde schließlich

<sup>1)</sup> Zu physiologischen Gefrierpunktmessungen genügt dieses Instrument vollständig. Es hat vor dem Beckmannschen den Vorteil einer einfacheren Manipulation.

die Gesamtdepression des Gemisches ( $|\Delta_1 + \Delta_2|$ ) mit der Summe der zwei Partialdepressionen ( $\Delta_1 + D_2$ ) verglichen. — Dieses Vorgehen bietet den Vorteil, daß hierdurch der beim Abmessen des Salzes eventuell begangene Fehler aus dem Resultat eliminiert ist.

Meine Resultate fasse ich in die folgenden Tabellen (I—VI) zusammen und füge jeder die empirische Formel bei, nach welcher  $D_2$  berechnet wurde.

### A. Elektrolyt: $n/25$ -NaCl.

#### I. Phenol.

$$+ y = 0,291 x^2 \cdot 10^{-7} + 0,0179895 x + 23,9$$

$$x = 10^6 \cdot C \qquad x = - 10^4 \cdot D_2$$

Konzentration nach Raoult C	Gefrierpunktern. des Gemisches		Differenz $[\Delta_1 + \Delta_2] - \Delta_1 - D_2$
	berechnet $\Delta_1 + D_2$	beobachtet $[\Delta_1 + \Delta_2]$	
0,00930	0,1613	0,1607	— 0,0006
0,01659	0,1749	0,1753	+ 0,0004
0,02271	0,1866	0,1860	— 0,0006
0,03269	0,2062	0,2057	— 0,0005
0,05022	0,2420	0,2400	— 0,0020

#### II. Resorcin.

$$+ y = - 0,19719 x^4 \cdot 10^{-16} + 0,27300 x^3 \cdot 10^{-11} -$$

$$- 0,13533 x^2 \cdot 10^{-6} + 0,02151 x - 49,17$$

$$x = 10^6 \cdot C \qquad y = - 10^4 \cdot D_2$$

Konzentration nach Raoult C	Gefrierpunktern. des Gemisches		Differenz $[\Delta_1 + \Delta_2] - \Delta_1 - D_2$
	berechnet $\Delta_1 + D_2$	beobachtet $[\Delta_1 + \Delta_2]$	
0,00788	0,1580	0,1573	— 0,0007
0,01416	0,1698	0,1698	+ 0
0,01903	0,1799	0,1791	— 0,0008
0,02508	0,1917	0,1908	— 0,0009
0,03449	0,2086	0,2068	— 0,0018

## III. d-Glykose.

$$\begin{aligned}
 + y &= - 0,368 x^3 \cdot 10^{-12} + 0,820 x^2 \cdot 10^{-7} + \\
 &\quad + 0,014019 x + 56,5289 \\
 x &= 10^6 \cdot C & y &= - 10^4 \cdot D_2
 \end{aligned}$$

Konzentration nach Raoult C	Gefrierpunktern. des Gemisches		Differenz [ $\Delta_1 + \Delta_2$ ] - $\Delta_1 - D_2$
	berechnet $\Delta_1 + D_2$	beobachtet [ $\Delta_1 + \Delta_2$ ]	
0,00827	0,1600	0,1590	- 0,0010
0,01194	0,1667	0,1650	- 0,0017
0,01320	0,1692	0,1672	- 0,0020
0,01543	0,1735	0,1715	- 0,0020
0,02077	0,1839	0,1821	- 0,0018

## IV. Saccharose.

$$\begin{aligned}
 + y &= - 0,238 x^3 \cdot 10^{-5} + 0,027536 x - 62,64 \\
 x &= 10^6 \cdot C & y &= - 10^4 \cdot D_2
 \end{aligned}$$

Konzentration nach Raoult C	Gefrierpunktern. des Gemisches		Differenz [ $\Delta_1 + \Delta_2$ ] - $\Delta_1 - D_2$
	berechnet $\Delta_1 + D_2$	beobachtet [ $\Delta_1 + \Delta_2$ ]	
0,00578	0,1508	0,1510	+ 0,0002
0,00755	0,1551	0,1550	- 0,0001
0,00810	0,1564	0,1556	- 0,0008
0,00994	0,1607	0,1596	- 0,0011
0,01152	0,1642	0,1637	- 0,0005
0,01295	0,1673	0,1666	- 0,0007
0,01571	0,1730	0,1717	- 0,0013

## V. Harnstoff.

$$\begin{aligned}
 + y &= 0,333 x^3 \cdot 10^{-9} - 0,841 x^2 \cdot 10^{-6} + 0,018929 x - 1,63 \\
 x &= 10^6 \cdot C & y &= - 10^4 \cdot D_2
 \end{aligned}$$

Konzentration nach Raoult C	Gefrierpunktern. des Gemisches		Differenz [ $\Delta_1 + \Delta_2$ ] - $\Delta_1 - D_2$
	berechnet $\Delta_1 + D_2$	beobachtet [ $\Delta_1 + \Delta_2$ ]	
0,00715	0,1551	0,1534	- 0,0017
0,01125	0,1626	0,1616	- 0,0010
0,01655	0,1724	0,1710	- 0,0014
0,02585	0,1910	0,1888	- 0,0022
0,02861	0,1970	0,1946	- 0,0024

B. Elektrolyt:  $n/25$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## VI. Saccharose.

Konzentration nach Raoult C	Gefrierpunktern. des Gemisches		Differenz [ $\Delta_1 + \Delta_2$ ] + $\Delta_1 - D_2$
	berechnet $\Delta_1 + D_2$	beobachtet [ $\Delta_1 + \Delta_2$ ]	
0,00608	0,1517	0,1520	+ 0,0003
0,00963	0,1598	0,1591	- 0,0007
0,01297	0,1674	0,1662	- 0,0012

Wie aus diesen Tabellen ersichtlich, findet in den untersuchten Gemischen keine einfache Summation der Partialgefrierpunkterniedrigungen statt. Diese Summe wird durch die Gesamtdepression im allgemeinen nicht erreicht. Das Henry-Daltonsche Gesetz besitzt also nur annäherungsweise Gültigkeit. Die Differenz zwischen den auf Grund dieses Gesetzes berechneten und den wirklichen Werten findet sich in der letzten Spalte der Tabellen. Dieselbe ist beinahe immer negativ und zeigt ein deutliches Ansteigen bei wachsender Konzentration, welches besonders bei den höheren Konzentrationen zum Ausdruck kommt. Da dieser «Gang» der Differenzwerte in jeder Tabelle erkennbar ist, müssen wir hierin eine Gesetzmäßigkeit erblicken. Die Gefrierpunkterniedrigung eines Gemisches bleibt also um so mehr hinter der Summe der Partialwerte zurück, je größer die Konzentration des anwesenden Nonelektrolyten ist. Leider ist der unseren Zahlen anhaftende Fehler im Vergleich zu dem absoluten Wert der Differenz so groß, daß wir nicht daran denken können, die gefundene Gesetzmäßigkeit in eine exakte mathematische Form zu kleiden.

In der Literatur finden sich nur vereinzelte Versuche hinsichtlich der aufgeworfenen Frage. Gewöhnlich sind es aus anderem Gesichtspunkt ausgeführte Untersuchungen, die nebenbei diesbezügliche Resultate liefern, es fehlt daher meistens die strenge Fragestellung. Wir wollen daher nur kurz die Befunde Tammans<sup>(3)</sup> und Abeggs<sup>(4)</sup> erwähnen, die in je einem Fall den Gefrierpunkt eines Elektrolyt-Nonelektrolytgemisches be-

stimmten und hierbei beide eine Differenz mit positivem Vorzeichen fanden. Da sie aber mit normalen und halbnormalen Lösungen arbeiteten, konnten die Abweichungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen schon eine große Rolle spielen, so daß ihre Resultate für uns nicht verwendbar sind.

Systematisch und mit einwandfreier Methodik wurde die Frage von Osaka<sup>(5)</sup> untersucht und zwar an Gemischen von  $K_2SO_4$  mit Phenol und Mannit und solchen von NaCl mit Phenol und mit Harnstoff — alles in ganz geringen Konzentrationen. Seine Resultate fallen meistens mit der Summe der Partialdepressionen zusammen. Wo eine Differenz zu erkennen ist — am deutlichsten bei den  $K_2SO_4$ -Phenolversuchen —, zeigt sie die gefundene Gefrierpunkterniedrigung kleiner als die berechnete.<sup>1)</sup> Dieser Befund ist mit der von uns gefundenen Tatsache ganz im Einklang. Daß die Differenz bei Osaka nicht ständig vorhanden und nicht größer ist, wäre ich geneigt, den von ihm benützten ganz geringen Elektrolytkonzentrationen zuzuschreiben (0,001—0,015 n. Nonelektrolyte 0,010—0,035 n). Auch findet sich bei Osaka keine Andeutung darüber, aus welchen Werten er die in seinem Experiment unmittelbar nicht bestimmbare Gefrierpunkterniedrigung des Salzes berechnete. Falls er dieselben anderen Autoren entnahm, würde eine geringe Abweichung in der Reinheit des Präparats einen Fehler von einigen  $0,0001^\circ$  ganz erklärlich machen. Ein derartiger Fehler aber würde genügen, um die bestehende geringe Differenz häufig ganz zu verdecken.

Ich erwähne noch kurz die Versuche Hedins und Hamburgers. Hedin<sup>(6)</sup> vergleicht die Gefrierpunkterniedrigung mehrerer Nonelektrolyte (0,1—0,3 n) in Wasser und in Blutplasma, welches hier als Salzlösung zu betrachten ist. Er findet keine wesentlichen Differenzen, wie es ja bei einem Versuchsfehler von einigen  $0,001^\circ$  nicht anders zu erwarten ist. Hamburger<sup>(7)</sup> schließlich erwähnt in einer Notiz seines bekannten Lehrbuches zwei Gefrierpunktbestimmungen an NaCl-Harnstoffgemischen (Konzentration zwischen 0,1 und 0,3 n). Die gefundenen Werte sind beträchtlich kleiner, als die durch Summation

<sup>1)</sup> Die größte Differenz ist  $0,0017^\circ$ .

gewonnen — ließen sich also eventuell in die extrapolierte Fortsetzung unserer Kurve einfügen.

Wir sehen also, daß die in der Literatur gefundenen Angaben, soweit sie für uns in Betracht kommen, den oben aufgestellten Gesetzmäßigkeiten nicht widersprechen.

### Theoretischer Teil.

Wir müssen gestehen, daß die gefundenen Abweichungen nicht von einer solchen Größenordnung sind, daß sie beim heutigen Stand der Physiologie besonders in Betracht gezogen werden müßten. Einerseits mußte aber dies erst experimentell festgestellt werden, andererseits ist es ja vorauszusehen, daß bei der quantitativen Erforschung der osmotischen Verhältnisse im Organismus schließlich auch solche kleinen Werte eine Rolle spielen werden. Abgesehen von dem physiologischen, bietet aber die gefundene Tatsache ein besonderes Interesse vom allgemein chemischen Standpunkt und hiermit wollen wir uns jetzt befassen.

Wir fanden zwischen der wirklichen und der nach dem Henry-Daltonschen Gesetze berechneten Gefrierpunktniedrigung eine Differenz mit negativem Vorzeichen, die mit steigender Konzentration zunimmt. Es ist dies eine Abweichung von den Gesetzen der verdünnten Lösungen. Wir müssen uns daher vor allem fragen, ob denn diese Gesetze in unserem Falle auch streng gültig sind. Dies ist ja eigentlich nur bei unendlich verdünnten Lösungen der Fall, während bei praktisch meßbaren Verdünnungen die Gültigkeit nur mehr annähernd besteht. So wissen wir, daß der osmotische Druck und die übrigen kolligativen Eigenschaften in wässrigen Lösungen bei steigender Konzentration schneller zunehmen, als es das van't Hoffsche Gesetz ( $\pi = RT \cdot K$ ) fordert.<sup>1)</sup> Diese Abweichung ist bei 0,5-n-

<sup>1)</sup> Diese Abweichungen sind es, die zur Aufstellung der zahlreichen Korrektionsformeln führten (Noyes, Arrhenius, Abegg, Nernst usw.). Neuerdings benützte van der Laar<sup>(9)</sup> diese Abweichungen zu einem heftigen Angriff gegen die heutige Lehre der Lösungstheorie und gab auf Grund thermodynamischer Betrachtungen dem van't Hoffschen Gesetz eine korrekte Form.



Lösungen stark ausgeprägt, aber schon bei viel dünneren leicht zu erkennen. Lewin<sup>(8)</sup> setzt das Gültigkeitsbereich der erwähnten Gesetze auf Grund seiner Beobachtungen über die Löslichkeitsverminderung von 0 bis 0,02—0,05 n, was natürlich nur dem heutigen Stande der Methodik entspricht. Hierbei ist es einerlei, ob dieser Konzentrationsgrad durch Auflösen eines Stoffes oder durch die Summe mehrerer, gleichzeitig anwesender erreicht wird (Abegg<sup>(10)</sup>). Lösen wir also in einer wässrigen Lösung einen zweiten Stoff, so werden die erwähnten Abweichungen ebenso hervortreten, als wie wenn die Konzentration des ersten Stoffes erhöht worden wäre. Es taucht nun die Frage auf, ob es nicht diese Abweichungen sind, die in unseren Versuchen zutage traten? Da aber die Gefrierpunktniedrigung schneller zunimmt als die Konzentration, müßten wir erwarten, nach dem Mischen die Gesamtdepression höher zu finden als die Summe der Komponenten. Da gerade das Gegenteil der Fall war, fällt diese Erklärung unseres Resultates weg.

Untersuchen wir daher jene Faktoren, die der Lösungstheorie gemäß auf den Gefrierpunkt unseres Gemisches Einfluß nehmen können. Nach der Formel van't Hoff's für Gemische

$$\Sigma \Delta = \frac{RT^2}{100 w} (K + K_1)$$

hängt die Gefrierpunktniedrigung ab von der osmotischen Konzentration des Gelösten ( $K + K_1$ ), sowie von der Schmelzwärme ( $w$ ) und dem absoluten Schmelzpunkt ( $T$ ) des Lösungsmittels. Die von letzterem abhängigen zwei Faktoren ( $w$  und  $T$ ) sind nun gleich, ob wir die beiden gelösten Stoffe in gemeinsamer oder gesondert in reiner Lösung haben. Denn da am Prozesse des Ausfrierens immer nur das reine Wasser beteiligt ist, während die gelösten Stoffe in der flüssigen Phase bleiben, können wir nicht annehmen, daß sich durch den Zusatz des Nonelektrolyten irgend welche Eigenschaften des Lösungsmittels geändert hätten. Setzen wir also  $T$  und  $w$  wie oben in den Ausdruck der Summe der Partialdepressionen, so können wir die gefundene Gesetzmäßigkeit folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{RT^2}{100 w} (K + K_1) < \frac{RT^2}{100 w} K' + \frac{RT^2}{100 w} K_1'$$

Dividiert durch  $\frac{RT^2}{100 w}$

$$(K + K_1) < K' + K_1'$$

Es muß hiermit die osmotische Konzentration der Komponenten beim Mischen geringer geworden sein.

Diese Änderung der Summe der im Kubikzentimeter enthaltenen Ionen + einfachen + polymerisierten Molekeln könnte durch verschiedene Umstände hervorgerufen sein. Diese Faktoren, welche beim Mischen eine Änderung im molekularen Bau der Lösung bewirken, sind

1. eine chemische Reaktion zwischen den zwei gelösten Stoffen, zur Bildung großer, komplexer Molekeln führend;
2. Abnahme der Dissoziation des Elektrolytes;
3. Zunahme des Polymerisationsgrades.

Die chemische Reaktion ist kurzerhand auszuschließen. Resorcin und Phenol reagieren überhaupt nicht mit Salzen der Halogene. Dagegen sind mehrere Doppelsalze des Trauben- und Rohrzuckers mit NaCl bekannt (Lippmann<sup>(11)</sup>) — jedoch nur in fester, krystallinischer Form. In verdünnten wässrigen Lösungen zerfallen sie vollständig und sind durch die geringsten Eingriffe zu trennen (Fischer<sup>(12)</sup>). Da sie auch dasselbe Rotationsvermögen haben wie reine Lösungen (Tollens<sup>(13)</sup>), müssen wir eine vollständige Hydrolyse annehmen. Ebenso verhält es sich mit dem Doppelsalze Harnstoff-NaCl.

Nachdem wir also eine chemische Reaktion ausgeschlossen haben, wollen wir unsere Aufmerksamkeit einer eventuellen Änderung im Polymerisationsgrad des gelösten Stoffes zuwenden. Daß dieser Faktor Einfluß auf die Gefrierpunkterniedrigung der Lösung hat, ist selbstverständlich. Doppelte und mehrfache Molekeln geben ja nur eine osmotische Einheit ab, so daß höher polymerisierte Lösungen ceteris paribus eine kleinere Gefrierpunkterniedrigung haben, als solche, die hauptsächlich aus einfachen Molekeln bestehen. Es wäre jedoch durch nichts begründet, anzunehmen, daß der Polymerisationsgrad einer Salzlösung nach Zusatz eines Nonelektrolyten wächst. Wenn wir

also eine derartige willkürliche Auffassung ablehnen, müssen wir zur Erklärung der beobachteten Tatsache notgedrungen den dritten Faktor heranziehen. Wir müssen also annehmen, daß durch Zusatz eines indifferenten Nonelektrolyten eine Abnahme der Dissoziation des Elektrolyten hervorgerufen wird. Daß es tatsächlich die dissoziierten Molekeln sind, die bei dem Mischungsprozeß eine Änderung ihres Zustandes erleiden, dafür sprechen auch die Untersuchungen Wildermanns<sup>(1)</sup>. Dieser fand nämlich bei Anwesenheit zweier Nonelektrolyte in wässriger Lösung das Henry-Daltonsche Gesetz streng gültig. Es ist also die Anwesenheit freier Ionen, welche die Abweichungen bedingt.

Die mit dem Mischungsprozeß einhergehende Änderung im Molekularzustand einer Lösung — speziell bei Anwesenheit freier Ionen — wird durch alle jene Fälle bewiesen, wo eine Eigenschaft des Gemisches sich nicht additiv aus den Komponenten ableiten läßt. So fanden Rothmund<sup>(14)</sup>, Lewin<sup>(8)</sup> und Walden<sup>(15)</sup> eine Löslichkeitsverminderung für Nonelektrolyte nur bei Anwesenheit von (indifferenten) Elektrolyten. Ebenso lassen die Abweichungen der Viskosität vom additiven Typus auf Änderungen in der Molekularkonstruktion der Lösung schließen (Kanitz<sup>(16)</sup>, Rudorff<sup>(17)</sup>). Die elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyt-Nonelektrolytgemische untersuchte Arrhenius<sup>(18)</sup> und wollen wir uns mit seinen Versuchen, die mit unseren Resultaten in näherem Zusammenhang stehen, eingehender befassen.

Die Leitfähigkeit einer Salzlösung sinkt bei geringen Zusätzen von Nichtleitern, was Arrhenius der Erhöhung der Ionenreibung zuschreibt, während er der Dissoziationsänderung bis 10% Zuckerzusatz keinen Einfluß einräumt. Die Leitfähigkeit einer Lösung ist von der Zahl der anwesenden Ionen und von ihrer Beweglichkeit abhängig. Erstere wird durch die Konzentration und die Dissoziation des gelösten Stoffes bestimmt, während die Ionenbeweglichkeit in verdünnter Lösung eine Funktion der inneren Reibung des Lösungsmittels ist und nicht der Lösung<sup>(19)</sup>). Wird nun einer Salzlösung ein indifferenten Nichtleiter zugesetzt, so bleibt von den drei bestimmenden Faktoren die Konzentration des Elektrolyten un-

verändert. Dagegen wissen wir, daß Nichtleiter die Viskosität des Wassers ihre Menge proportionell steigern. Andererseits haben unsere Versuche darauf hingewiesen, daß auf Zusatz von Nichtleitern die Dissoziation des Salzes abnimmt. Die beiden Veränderungen machen ihre Wirkung in derselben Richtung geltend — sie führen zu der Abnahme der Leitfähigkeit, welche Arrhenius in seinen Versuchen beobachtete. Diese Abnahme ( $d\Lambda$ ) setzt sich also aus einem durch die Viskositätszunahme ( $dV$ ) bedingten und einem von der Dissoziationsabnahme ( $dD$ ) abhängigen Teil zusammen.

$$d\Lambda = f(dV) + f'(dD).$$

Da wir die von uns gefundenen Abweichungen der Gefrierpunkterniedrigung als einfache Funktion der beim Mischen auftretenden Dissoziationsänderung ( $dD$ ) kennen lernten, sind wir imstande, mit Hilfe dieser und der Leitfähigkeitsverminderung ( $d\Lambda$ ) die Größe  $f'(dD)$  resp.  $f(dV)$  zu berechnen. Wir schaffen uns so ein Bild über den Anteil, den Dissoziationsabnahme und Viskositätszunahme an dem Absinken der Leitfähigkeitswerte haben.<sup>1)</sup> — Da ich die Leitfähigkeit nicht an meinen Präparaten bestimmte, sondern von anderen Autoren gefundene Daten meinen Berechnungen zugrunde legte, kann ich dieselben nicht als ganz einwandfrei betrachten. Ich beschränke mich daher, die Resultate kurz mitzuteilen:

Leitfähigkeit einer reinen 0,025 n-NaCl-Lösung  $k = 2870 \times 10^{-6}$  Ohm cm.

Leitfähigkeit derselben Lösung  $+ 0,3796\%$  Sacharose, berechnet mit der Annahme einer ausschließlichen Dissoziationsabnahme  $x = 2720 \times 10^{-6}$  Ohm cm.

Leitfähigkeit desselben Gemisches beobachtet (Arrhenius)  $K = 2611 \times 10^{-6}$  Ohm cm.

Schließlich wollen wir noch versuchen, die gefundene Dissoziationsabnahme mit unserer heutigen Anschauung über verdünnte Lösungen in Einklang zu bringen. Nach den Hypo-

<sup>1)</sup> Die Viskositätsänderung selbst ist hieraus nicht festzustellen, da wir für den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Viskosität keinen mathematischen Ausdruck besitzen (Walden<sup>(22)</sup>).

thesen von Nernst<sup>(20)</sup> und Thomson<sup>(21)</sup> ist der Dissoziationsgrad die Resultante zweier entgegengesetzter Einwirkungen. Die eine dürfte identisch sein mit der kinetischen Energie der Komponenten der Moleküle und richtet sich auf die Trennung der Ionen. Die zweite ist die elektrostatische Anziehungskraft der entgegengesetzt geladenen Ionen, welche wieder zur Bildung elektrisch neutraler Molekel führt. Es ist dies die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels. Der Dissoziationsgrad ist nun der Ausdruck des Gleichgewichtszustandes, welcher unter Einwirkung dieser zwei Kräfte zustande kommt. Derselbe hängt also einerseits davon ab, wieviel Molekel zu Ionen zerrissen werden, andererseits davon, mit welcher Kraft die Isolierfähigkeit des Lösungsmittels sich der neuerlichen Vereinigung der Ionen widersetzt. Eine experimentelle Grundlage dieser Auffassung finden wir in dem Parallelismus zwischen Isolierfähigkeit und dissoziierender Kraft verschiedener Lösungsmittel. Als Ausdruck der Isolierfähigkeit dient die Dielektrizitätskonstante, als Maß der dissoziierenden Kraft der Dissoziationsgrad eines bestimmten Elektrolyten, der in gleicher Konzentration in den verglichenen Flüssigkeiten gelöst wird. Auf diesen Parallelismus zwischen Dielektrizitätskonstante und dissoziierender Kraft wies Nernst<sup>(20)</sup> schon früher hin und konnte ihn neuerdings Walden<sup>(22)</sup> an seinem ausgedehnten Versuchsmaterial wieder nachweisen.<sup>1)</sup>

Auf Grund unserer Versuche müssen wir also annehmen, daß der Zusatz eines Nonelektrolyten, welcher die Dissoziation des anwesenden Salzes verringert, dies durch ein Herabsetzen der Dielektrizitätskonstante des Solvens erreicht. Ist diese Herabsetzung tatsächlich zu beobachten?

Wir müssen hierbei zwischen verdünnter Salzlösung und Wasser keinen Unterschied machen, denn die Dielektrizitätskonstante der Salzlösung ist der des Wassers gleich (Drude<sup>(23)</sup>, de Forest-Palmer<sup>(24)</sup>). Dagegen fand Drude, daß durch Zusatz eines Nonelektrolyten (Saccharose, Methylalkohol) zu

<sup>1)</sup> Dieser Parallelismus ist selbstverständlich nicht so strikt, daß keine Ausnahmen vorkommen könnten. Es kommt ja hier noch der Einfluß des zweiten, direkt ionentrennenden Faktors in Betracht.

reinem Wasser immer ein Herabsinken der Dielektrizitätskonstante bewirkt wird, und zwar umsomehr, je größer die Konzentration des Nonelektrolyten ist. Infolge dessen können natürlich die elektrostatischen Anziehungskräfte stärker zur Geltung kommen, so daß sich das Gleichgewicht zu einem geringeren Dissoziationsgrad verschieben wird. Der dissoziationsvermindernde Einfluß der Nonelektrolyte ist also auch theoretisch befriedigend zu erklären.

### Resultate.

1. Die Gefrierpunkterniedrigung verdünnter Gemische eines Elektrolyten und eines Nonelektrolyten ist nicht die Summe der Gefrierpunkterniedrigungen der Komponenten, sondern kleiner als diese.

2. Die Ursache dieser Erscheinung ist das Absinken der Dissoziation des Elektrolyten auf Zusatz eines indifferenten Nonelektrolyten.

3. Die auf Zusatz eines Nonelektrolyten in der Leitfähigkeit einer Salzlösung beobachtete Verringerung hat ihren Grund nur zum Teil in der Erhöhung der Viskosität, zum großen Teil aber auch in der Abnahme der Dissoziation des Elektrolyten.

### Literatur.

1. Wildermann, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. XIX, S. 25, 1896.
2. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, II. Aufl., 1902.
3. Tamman, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. IX, S. 97, 1892.
4. Abegg, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. XI, S. 248, 1893.
5. Osaka, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. XLI, S. 560, 1902.
6. Hedin, Pflügers Archiv, Bd. LXVIII, S. 229.
7. Hamburger, Osmotischer Druck u. Ionenlehre, III. Bd., S. 301, 1904.
8. Lewin, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. LV, S. 513, 1906.
9. van der Laar, Das thermodynamische Potential und seine Anwendung auf Gleichgewichtsprobleme, 1906.
10. Abegg, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. XI, S. 248, Bd. XV, S. 209, 1894.
11. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, S. 549, 1323, 1904.
12. Fischer, Zeitschr. des Vereins f. Zuckerindustrie, Bd. XXI, S. 293.
13. Tollens, Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XXXIII, S. 1279, 1900.
14. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. XXXIII, S. 401, 1900.

15. Walden, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. LV, S. 683, 1906.
16. Kanitz, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. XXII, S. 352, 1897.
17. Rudorff, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. XLIII, S. 297, 1903.
18. Arrhenius, Wiedemanns Annalen, Bd. XXX, S. 58, 1887;  
Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. IX, S. 487, 1892.
19. Walden, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. LV, S. 244, 1906.
20. Nernst, Theoretische Chemie, III. ed., S. 364, 1900.
21. Thomson, Philosophical Magazin, Bd. XXXVI, S. 320, 1893.
22. Walden, Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. LIV, S. 129, 1906.
23. Drude, Wiedemanns Annalen, Bd. LIX, S. 17, 1896; Zeitschrift f. physik. Ch., Bd. XXIII, S. 304, 1897.
24. Forest-Palmer, Jahrb. f. Elektrochemie, 1902, S. 237.