

Beiträge zur Analyse der Gefrierpunktniedrigung physiologischer Flüssigkeiten.

II. Mitteilung.¹⁾

Gefrierpunktniedrigung von Suspensionen.

Von

Dr. **Ernst Tezner**, Assistent, und **Johann Roska**, Praktikant.

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

(Der Redaktion zugegangen am 7. Juli 1908.)

Die Kolloidchemie bezeichnet als Suspensionen alle heterogenen, festflüssigen Systeme, in denen die zwei Phasen zwar gleichmäßig verteilt sind, die aber trotzdem als optisch inhomogen erkannt werden können. Sie werden nach der Teilchengröße klassifiziert. Die sogenannte «mechanische» Suspension wird schon mit freiem Auge als solche erkannt und ist mittels Filtration leicht zu trennen. Von diesen mechanischen Suspensionen gibt es jeden Übergang zu den Kolloidlösungen, deren Inhomogenität sich nur mehr mit dem Ultramikroskop erweisen läßt. Selbstverständlich sind hier scharfe Grenzen nicht aufzustellen. Lassen sich ja selbst die krystalloiden Lösungen nicht prinzipiell von den vorigen trennen, seitdem es Calcar und Lobry de Bruyn gelang, die Homogenität solcher Lösungen mit Hilfe der Zentrifugalkraft aufzuheben.

Trotz dieses allmählichen Überganges von den krystalloiden Lösungen wird eine mechanische Suspension in reinem Wasser nie einen osmotischen Druck ausüben. Derselbe ist nämlich an eine bestimmte physikalische oder chemische Reaktion zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und dem suspendierten Komplex gebunden, und diese Reaktion tritt nur bis zu einer gewissen minimalen Teilchengröße auf. Die Grenze

¹⁾ Die I. Mitteilung erschien in dieser Zeitschrift, Bd. LIV, S. 95, 1907.

scheint hier bei den Kolloidlösungen mit größerem Molekulargewicht — also weit unterhalb der mechanischen Suspensionen — zu liegen. (Liebermann und Bugarszky,⁽¹⁾ Reid.⁽²⁾)

Wenn also gröbere suspendierte Teilchen an und für sich keinen osmotischen Druck ausüben können, bleibt noch eine Frage zu entscheiden: sind diese Teilchen — in eine Lösung von bestimmtem osmotischen Druck gebracht — imstande, diesen Druck zu beeinflussen? Dieser Frage wollten wir experimentell näher treten. —

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Suspensionen wurden wir durch folgende Gesichtspunkte geleitet: 1. Um eine feine, beständige Suspension zu erhalten, mußten die Teilchen ganz geringe Durchmesser und ein möglichst kleines spezifisches Gewicht haben. 2. Sie müssen in der Grundlösung — praktisch — unlöslich sein. 3. Der suspendierte Stoff muß von bekannter chemischer Konstitution und frei von Verunreinigungen sein. Den zwei letzten Postulaten wurde in der Weise Genüge getan, daß wir das möglichst reine Ausgangsmaterial¹⁾ einer weiteren Reinigung durch Ausschütteln mit destilliertem Wasser unterwarfen. Dies wurde bis zum völligen Verschwinden der Cl⁻- und SO₄²⁻-Reaktion im Washwasser wiederholt. Als Kontrolle dienten Gefrierpunktbestimmungen in Suspensionen, welche den fraglichen Stoff in destilliertem Wasser enthielten. Die Depression müßte hier bei vollkommener Reinheit = 0 sein, was wir jedoch bei unseren Stoffen nicht erreichen konnten.

1 g Blutkohle in 30 ccm Wasser	$\Delta = - 0,0014$
1 » Mg-Silikat » 30 » »	$\Delta = - 0,0008$
1 » BaSO ₄ » 30 » »	$\Delta = - 0,0019$
1 » Casein » 30 » »	$\Delta = - 0,0005$

Die gefundenen minimalen Werte werden in den Versuchen als Korrektion in Rechnung gebracht.

Bei den Gefrierpunktbestimmungen selbst hielten wir uns genau an die Methodik, wie sie von einem von uns im ersten Teil dieser Arbeit angegeben wurde (Tezner).⁽³⁾ Als Grundlösung dienten uns wässrige Fettsäureverdünnungen, bei

¹⁾ Es wurden außer dem Grüblerschen Casein nur Präparate der Firma Merck (purissimum pro analysi) gebraucht.

welchen wir größere Abweichungen in der angegebenen Richtung erwarten konnten. Unsere Resultate finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt.

I. Tabelle.

Grundlösung: Heptylsäure.

Konzentration der Säure	$\Delta_{S(\text{uspension})} - \Delta_{G(\text{rundlösung})}$
A. Suspendiert: Casein.	
ca. 0,001 norm.	+ 0,0006
> 0,01 >	- 0,0032
> 0,01 >	- 0,0033
B. Suspendiert: Blutkohle.	
ca. 0,001 norm.	- 0,0011
> 0,003 >	- 0,0050
> 0,0033 >	- 0,0045
> 0,004 >	- 0,0079
> 0,005 >	- 0,0132
> 0,010 >	- 0,0173
> 0,016 >	- 0,0369

Wie die folgenden Versuche zeigen, wächst die in der letzten Kolumne stehende Differenz auch mit der Menge des zugesetzten, suspendierten Stoffes. Wir suspendierten in 0,003 n-Heptylsäure:

g Blutkohle	$\Delta_S - \Delta_G$
0,01	- 0,0018
0,05	- 0,0026
0,1	- 0,0034
0,3	- 0,0059

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß die Gefrierpunkterniedrigung der Fettsäurewasserlösungen abnimmt, wenn in der Lösung feste Teilchen suspendiert werden. Diese Abnahme ist um so auffallender, je konzentrierter die Lösung und je mehr suspendierte Teilchen vorhanden sind. — Vor allem wollen wir uns mit dem Vorzeichen der gefundenen Differenz beschäftigen. Wie

können wir die Verringerung der Gefrierpunkterniedrigung auf Grund der bekannten physikalischen Eigenschaften der Suspensionen erklären?

Gibbs⁽⁴⁾ und Thomson⁽⁵⁾ kamen auf Grund thermodynamischer Betrachtungen zu dem Schluß, daß die Konzentration homogener Lösungen nicht in deren ganzem Bereich die gleiche sei. Lösen wir einen Stoff auf, der die Oberflächenspannung des Lösungsmittels verringert, so wird sich derselbe in den oberflächlichen, sogenannten Grenzschichten in größerer Konzentration anhäufen. Wird dagegen die Oberflächenspannung des Solvens durch den aufgelösten Stoff erhöht, so tritt eine Verarmung der Grenzschichten an gelöstem Stoff ein. — Da Fettsäuren die Oberflächenspannung des Wassers erheblich herabsetzen (Traube,⁽⁶⁾ Forch),⁽⁷⁾ so ist nach dem vorigen zu erwarten, daß sich die Fettsäuremoleküle an der Grenze festflüssig ansammeln werden: es tritt Adsorption ein.¹⁾ Die Adsorption in Fettsäurelösungen wurde von Freundlich⁽⁸⁾ direkt experimentell nachgewiesen. Er bestimmte einfach die Konzentration solcher Lösungen, nachdem dieselben mit Kohlenpulver geschüttelt und dann durch Absetzen von diesem befreit worden waren. Der Säuregehalt war immer geringer als in der ursprünglichen Lösung. Zawidzki,⁽⁹⁾ der der Frage auf andere Weise näher trat, gelangte zu demselben Schluß.

Bringen wir nun eine solche Fettsäurelösung durch Suspendieren feinsten Teilchen mit einer ungeheueren festen Grenzfläche in Berührung, so spielt sich die Adsorption auf dieser ganzen Fläche ab und ihre Wirkung wird meßbar. Die Homogenität der Lösung wird merklich gestört — um jedes einzelne feste Teilchen herum bildet sich ein konzentrierter Mantel. Dies bewirkt selbstverständlich eine Abnahme der Konzentration in den übrigen Teilen der Lösung und dem entsprechend eine Verringerung der Gefrierpunkterniedrigung.

In Suspensionen, deren Grundlösung eine — im Vergleich zum Wasser — negative Oberflächenspannung besitzt, müssen

¹⁾ Fettsäuren wählten wir zu unseren Versuchen eben darum, weil sie, besonders die mit zahlreichen Kohlenatomen, die Oberflächenspannung des Wassers stark herabsetzen.

wir also a priori eine kleinere Depression erwarten als in der reinen Lösung. Unsere Resultate entsprechen tatsächlich dieser auf spekulativem Wege abgeleiteten Forderung, so daß wir die Adsorption mit Recht zur Erklärung der gefundenen Differenz in Anspruch nehmen können.

All dies bezieht sich auf Lösungen, deren Oberflächenspannung kleiner ist als die des Wassers, die also zur Adsorption geeignet sind. Als Gegenprobe könnte der Fall dienen, wo der aufgelöste Stoff die Oberflächenspannung des Lösungsmittels erhöht. Wird in einer solchen Lösung ein fester Stoff suspendiert, so müssen wir nach dem vorher Gesagten erwarten, daß die Konzentration in den Grenzschichten abnimmt. Um jedes suspendierte Teilchen herum wird sich ein Kugelmantel bilden, der aus dünnerer Lösung besteht. — Höhere Werte kann aber diese «negative Adsorption» nie erreichen, denn sie ruft sofort einen im entgegengesetzten Sinn verlaufenden Prozeß hervor, der dann sie selbst zunichte macht. Infolge des Anwachsens der Oberflächenspannung sinkt die Konzentration der Grenzschichten, dieses Absinken wieder zieht eine Verringerung der Oberflächenspannung nach sich, so daß der gelöste Stoff — wenigstens zum Teil — wieder an die Oberfläche zurückwandert. Zwischen diesen zwei entgegengesetzten Prozessen kommt schließlich ein Gleichgewicht zustande, so daß wir in diesen Fällen gar keine oder nur ganz minimale «negative Adsorptionswerte» erwarten können.

Die Verhältnisse werden hier durch noch einen Umstand kompliziert. Wir haben soeben gesehen, daß es keinen Stoff gibt, der — gelöst — die Oberflächenspannung seines Lösungsmittels wesentlich erhöhen kann. Die negative Adsorption macht dies unmöglich. Nun sind aber unsere Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung, wenn es sich um geringe Unterschiede handelt, nicht zu gebrauchen. Sind ja selbst die Werte für die meist untersuchten Flüssigkeiten (Wasser, Quecksilber) nur auf 15—25% verläßlich. Lösungen, deren Oberflächenspannung die des Wassers wesentlich übertreffen, gibt es, wie gesagt, nicht, andererseits sind bei geringen Differenzen die Meßmethoden unverläßlich. Hieraus folgt, daß es

eigentlich keinen Stoff gibt, von dem wir mit voller Sicherheit behaupten könnten, daß er gelöst die Oberflächenspannung des Wassers erhöht.

Unter den Stoffen, die hierbei doch — wenigstens mit Wahrscheinlichkeit — in Betracht kommen, wählten wir für unsere Versuche die anorganischen Salze. Nach den Angaben der älteren Forscher (Valson, Buliginski, Quinceke, Volkmann, Rother⁽¹⁰⁾) erhöhen sie die Oberflächenspannung des Wassers, während Eötvös⁽¹¹⁾ sowie Klupathy⁽¹²⁾ das gerade Gegenteil behaupten. Neuerdings stellen sich Sentis⁽¹³⁾ und Forch⁽¹⁴⁾ wieder auf den älteren Standpunkt. Freundlich⁽¹⁵⁾ und vor ihm Lagergren⁽¹⁵⁾ stellten Versuche an, die Adsorption in diesen Lösungen direkt zu bestimmen. Letzterer fand nur bei den Chloriden eine geringe negative Adsorption, bei allen übrigen Salzen aber erhielt er — zwar kleine — jedoch immer positive Werte. Freundlich kam zu demselben Resultat, doch fand er überhaupt nie negative Adsorption.

Die Frage der Beeinflussung der Oberflächenspannung durch anorganische Salze ist also noch nicht gelöst. Sicher erscheint nur, daß diese Beeinflussung eine geringe ist — in positiver oder negativer Richtung. Infolge dessen kann auch die Adsorption nur geringe Werte annehmen. Der Unterschied zwischen der Gefrierpunkterniedrigung der Stammlösung und der Suspension kann auch kein großer sein. Dieser Erwartung entsprechen unsere Ergebnisse vollständig.

II. Tabelle.

Grundlösung: 0,04-norm.-NaCl.

Suspendiert ist	$\Delta_s - \Delta_G$
1.0 g BaSO ₄	— 0,0010
1.0 „ „	— 0,0014
0,5 „ Casein	— 0,0003
1,0 „ „	— 0,0015
1,0 „ „	— 0,0010
0,2 „ „	— 0,0010

Aus dem Vorzeichen der Differenz können wir nach dem oben Gesagten zurück auf die Oberflächenspannung schließen. Dieselbe erscheint demnach kleiner als die des Wassers und bewirkt so die positive Adsorption, welche in den Werten der letzten Kolumne zum Ausdruck kommt. Negative Adsorption fanden wir niemals, dagegen sind die positiven Werte tatsächlich sehr gering.

Das Problem, mit welchem wir uns beschäftigten, spielt in der Physiologie eine ziemlich wichtige Rolle. Ein Lieblingsthema der physiologischen Physikochemie, das Blut, ist ja nichts anderes als eine Suspension roter Blutzellen im Blutplasma. Und die absoluten Werte der gefundenen Abweichungen sind so beträchtlich, daß wir dieselben bei physiologischen Betrachtungen keinesfalls außer acht lassen dürfen.

Von größter prinzipieller Wichtigkeit scheint uns die von uns gefundene Tatsache, daß sich die Gefrierpunkterniedrigung von Lösungen auch durch solche Zusätze ändern kann, die die osmotische Konzentration beinahe oder ganz unberührt lassen. So können z. B. minimale Fettsäuremengen, wie sie durch die physiologische Lipolyse im Blute abgespalten werden, die Oberflächenspannung und dadurch auch die Gefrierpunkterniedrigung des Blutes wesentlich verringern. Wir haben dann eine Änderung in dem osmotischen Betriebe des Organismus vor uns, zu deren Erklärung die geringe Änderung in der osmotischen Konzentration nicht mehr ausreicht. Wie immer, wenn wir ein derartiges — hier nur vermeintliches — Mißverhältnis zwischen Ursache und Folge entdecken, wären wir vielleicht geneigt, vitale Funktionen vorauszusetzen, wenn der Vorgang nicht auf dem Umweg über die Oberflächenenergie eine physikalische Lösung fände.

Bemerkenswert ist, daß sich mit der Gefrierpunkterniedrigung auch die übrigen colligativen Eigenschaften ändern. So werden wir z. B. in der Viskosität des Blutes ganz ähnliche Änderungen — auf unverhältnismäßig geringfügige Vorgänge — erwarten können.

Wir wollen uns hier mit diesem Hinweis begnügen und unser Interesse einer anderen der zahlreichen hierher gehörigen Fragen der Blutphysiologie zuwenden, welche dem hier behandelten Thema ziemlich nahe steht. Es ist dies der Zusammenhang zwischen der Gefrierpunktniedrigung des Blutes und der des Blutserums resp. Blutplasmas. Zwischen diesen Werten müssen wir schon a priori eine Differenz erwarten, welche aber nicht durch einen Unterschied in der osmotischen Konzentration der Elektrolyte begründet ist. Wir werden sogar im allgemeinen aus der Gefrierpunktniedrigung des Blutes nur mit Vorsicht auf seine osmotische Konzentration folgern dürfen. Denn die Verhältnisse liegen hier — sowie bei der anderen, viel untersuchten Suspension des tierischen Organismus, bei der Milch —, so kompliziert, daß die mathematische Verwertung dieser Daten auf bedeutende Schwierigkeiten stößt.

Die Grundflüssigkeiten (Blutplasma, Magermilch) sind nämlich Gemenge verschiedener organischer und anorganischer Stoffe, welche die Oberflächenenergie der Lösung in ganz verschiedenem Maße beeinflussen. Die Salze vermindern sie — wie oben ausgeführt — nur wenig und ebenso verhalten sich die Zucker (Forch, Freundlich). Intensiver wirken in dieser Richtung die Eiweißstoffe (Metcalf)⁽¹⁶⁾ und am stärksten die Fettsäuren. Wir haben gesehen, daß der Gefrierpunkt in Suspensionen eine Funktion auch der Oberflächenspannung ist, welcher letzterer Wert sich aus zahlreichen Komponenten zusammensetzt. Die Größe der Differenz zwischen der Gefrierpunktniedrigung der Suspension (Blut, Milch) und der Grundflüssigkeit (Plasma, Magermilch) wäre also von der Konzentration abhängig, in welcher die verschiedenen Stoffe in der Grundlösung enthalten sind. Auch wird die Menge der suspendierten Teilchen (Blutkörper, Fettkügelchen) einen recht bedeutenden Einfluß ausüben (siehe I. Tabelle, S. 497).

Die hierher gehörigen experimentellen Ergebnisse sind nicht sehr zahlreich, trotzdem es sich hier um die theoretische Begründung eines auch klinisch gebräuchlichen Verfahrens handelt, denn der Kliniker folgert einfach aus der Gefrierpunktdepression des Plasmas oder gar des Serums auf die osmotische Konzen-

tration des Blutes. Hamburger⁽¹⁷⁾ fand keinen regelmäßigen Unterschied zwischen Blut und Serum, da er bei dem damaligen Stande der Methodik mit einem Fehler von 0,0070° arbeiten mußte. Ähnlich verhält es sich mit den Versuchen Hedins.⁽¹⁸⁾ Bemerkenswert ist, daß trotzdem beide Forscher die Gefrierpunkterniedrigung des Serums in $\frac{3}{4}$ der Fälle größer fanden, als die des Blutes. Es entspräche dies der Vorstellung, die wir uns über die Wirkung der suspendierten Teilchen machten. Gelöst wird diese Frage durch die obigen Versuche nicht —, auch wenn dieselben den höchsten Grad der Genauigkeit erreichten. In Hinsicht auf die Oberflächenspannung ist ja das Serum dem eiweißreicheren Plasma nicht gleichzustellen.

Noch komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Milch, wo auch die vollständige Entfernung der Fettkügelchen auf Schwierigkeiten stößt. Die diesbezüglichen Untersuchungen beschränken sich auf den Vergleich des Gefrierpunktes bei Vollmilch, Magermilch und Sahne (Hamburger,⁽¹⁹⁾ Hotz⁽²⁰⁾). Die Resultate sind widersprechend. —

All diese physiologischen Untersuchungen weisen unserer Versuchstechnik gegenüber einen prinzipiellen Unterschied auf. Wir bestimmten den Gefrierpunkt einer Flüssigkeit und dann die Änderung desselben durch den Zusatz von festen Teilchen. Die Physiologie dagegen gibt uns die fertige Suspension in die Hand und wir müssen die feste und flüssige Phase erst von einander trennen. Dies aber ist ein sehr eingreifender Vorgang, welcher auf die Verteilung der gelösten Substanz und so auch auf den Gefrierpunkt Einfluß haben kann.

Von den verschiedenen Trennungsmethoden wollen wir in folgendem das Filtrieren einer genaueren Untersuchung unterziehen und wollen wir diese Frage zuerst theoretisch erörtern. Die Manipulation des Filtrierens an sich hat gar keinen Einfluß auf die osmotische Konzentration reiner Lösungen. Die Adsorption, welche die Cellulosefäden des Filtrierpapiers ausüben, ist jedenfalls so gering, daß wir ihr durch Gefrierpunktbestimmungen nicht folgen können. Dies erhellt aus den von uns angestellten Versuchen, in denen der Gefrierpunkt von ungefähr $\frac{n}{25}$ -NaCl-Lösungen vor (Δ) und nach dem Filtrieren (Δ_1) bestimmt wurde.

Δ	Δ_1
0,1488	0,1490
0,1561	0,1561

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn nicht reine Lösungen filtriert werden, sondern Suspensionen. Mit den festen Teilchen halten wir auf dem Filter etwas Flüssigkeit und zwar die Kugelmäntel aus konzentrierterer Lösung zurück, welche sich als Folge der Adsorption um die festen Partikel herum ausbildeten. Die Konzentration der durch den Filter gehenden Lösung wird hierdurch natürlich verringert.¹⁾ Dies wäre nur dann nicht der Fall, wenn es gelänge, aus der am Filter befindlichen Masse jede Spur der Lösung zu entfernen. Die Gefrierpunktniedrigung des Filtrats wäre dann gleich der der ursprünglichen Lösung, also größer, als die der Suspension.

$$\Delta_f = \Delta_g > \Delta_s$$

Eine so vollkommene Trennung ist aber unmöglich, so daß das Filtrat einer Suspension immer weniger konzentriert ist als die Suspension selbst. Die Gefrierpunktniedrigung des Filtrats ist also immer kleiner als die der reinen Lösung, aus welcher die Suspension hergestellt wurde.

$$\Delta_f < \Delta_g$$

Bleibt das ganze Material der erwähnten Kugelmäntel oder noch mehr Flüssigkeit am Filter, so ist die Gefrierpunktniedrigung des Filtrates gleich der der Suspension.

$$\Delta_f = \Delta_s$$

Die beiden Grenzwerte von Δ_f sind also Δ_g und Δ_s , von welchen aber Δ_g nie erreicht werden kann, da eben die vollkommene Trennung der beiden Phasen unmöglich ist. Ziehen wir nur die Suspension in Betracht, so können wir aussprechen, daß die Gefrierpunktniedrigung eines Suspensionsfiltrates gleich oder größer ist als die der Suspension selbst.

$$\Delta_f \geq \Delta_s$$

¹⁾ Da wir niemals negative Adsorption fanden, brauchen wir uns mit dem entgegengesetzten Fall, der Bildung von dünneren Grenzschichten, nicht zu befassen.

Diese theoretischen Schlußfolgerungen scheinen sich durch unsere Resultate zu bestätigen.

III. Tabelle.

Suspendiert ist	Grundlösung	$\Delta_s - \Delta_f$
BaSO ₄	0,04-norm.-NaCl	- 0,0005
„	„	- 0,0006
„	„	- 0,0017
Kohle	„	- 0,0008
„	„	+ 0
Talcum	„	- 0,0018
„	„	+ 0,0005
Casein	0,01-norm.-Heptylsäure	+ 0,0005

Wir sehen, daß die aus Suspensionen rein gewonnene Grundlösung sich in osmotischer Hinsicht anders verhält, als in der Suspension selbst. Die Unterschiede in der Konzentration scheinen ganz beträchtlich zu sein.

Zusammenfassung.

1. Werden in einer Lösung mit bestimmter Gefrierpunkterniedrigung feste Teilchen suspendiert, so zeigt die Suspension eine kleinere Erniedrigung, als die reine Lösung.

Die Ursache dieser Differenz ist die Adsorption, welche zu einer Ansammlung des gelösten Stoffes in den Grenzschichten führt. Dies hat wieder eine Verarmung der übrigen Teile der Suspension zur Folge.

Die Größe der Adsorption hängt hauptsächlich von der Oberflächenspannung ab, diese wieder von der Konzentration der verschiedenen gelösten Stoffe — aber nicht im Verhältnis zu ihrer osmotischen Konzentration. Daraus erklärt sich die Tatsache, daß in Suspensionen die Gefrierpunkterniedrigung keine einfache Funktion der osmotischen Konzentration ist.

Es ist daher verfehlt, aus der Gefrierpunkterniedrigung des Blutes oder der Milch kurzerhand auf die osmotische Kon-

zentration des Plasmas resp. der Magermilch folgern zu wollen. Ein geringer Zusatz eines gelösten Kolloides (ohne osmotischen Druck z. B. Eiweiß) wird genügen, um bei gleichbleibender osmotischer Konzentration die Depression zu verändern.

2. Negative Adsorption gibt es nicht.

3. Wird die feste und flüssige Phase einer Suspension durch Filtrieren getrennt, so ist die Gefrierpunkterniedrigung des Filtrates gleich oder größer als die der Suspension — je nachdem die Filtration mehr oder weniger vollständig zu Ende geführt wurde.

Literatur:

1. Pflügers Archiv, Bd. LXXII, S. 51, 1898.
2. „ „ „ „ CIII, S. 282, 1904.
3. Diese Zeitschrift, Bd. LIV, S. 95, 1907.
4. Thermodynamische Studien, Leipzig, S. 258, 1892.
5. Application of dynamics to physics and chemistry, S. 191.
6. Liebigs Annalen, Bd. CCLVI, S. 27, 1891.
7. Poggendorfs Annalen, Bd. LXVIII, S. 801, 1899.
8. Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. LVII, S. 385, 1906.
9. „ „ „ „ „ „ „ „ XXXV, S. 77, 1900.
10. Lit. in Winkelmann, Handbuch d. Physik, Bd. I, S. 466, 1891.
- 11.
12. Mathem. u. naturw. Berichte aus Ungarn, Bd. V, S. 101, 1886.
13. Comptes rendues de l'Ac. franç., Bd. CXVIII, S. 1132, 1894.
Journ. de physique (3), Bd. VI, S. 183, 1897.
14. Poggendorfs Annalen, Bd. LXVIII, S. 801, 1899; Bd. XVII, S. 753, 1905.
15. cit. Beiblätter zu Poggendorfs Annalen, Bd. XXIII, S. 544, 1899.
16. Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. LII, S. 1, 1905.
17. Zentralblatt f. Physiologie, Bd. XI, S. 217, 1897.
18. Skandinavisches Archiv f. Physiologie, Bd. V, S. 377, 1895.
19. Jahresber. f. Tierchemie, Bd. XXVI, S. 251, 1896.
20. König, Chemie d. menschl. Nahrungs- und Genußmittel, Bd. II, S. 674, 676.