Können wir die Wirkungsweise eines dynamischen Faktors in erschöpfender Weise darstellen, so ist dieselbe erkannt, wenn auch nicht materialisiert.

St. Petersburg, 15. April 1912.

Über die Berechnung des osmotischen Druckes.

Eine Literaturstudie.

Von O. Renner.

Die Bestimmung des osmotischen Druckes in physiologischen Flüssigkeiten geschieht aus verschiedenen Gründen ausschließlich auf indirektem Weg, meist durch Ermittelung der plasmolytischen Grenzkonzentration oder der Gefriertemperatur. Die experimentelle Basis für alle diese Berechnungen waren bis vor kurzem einzig die klassischen Untersuchungen von Pfeffer (1877), die 30 Jahre lang an Genauigkeit nicht wieder erreicht, viel weniger übertroffen worden sind. Weil die von Pfeffer gewonnenen Daten durch van t'Hoff zu einer überzeugenden Theorie der Lösungen verarbeitet worden waren und die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den von der Theorie geforderten Werten außerordentlich nahe war, machte sich lange Zeit nicht das Bedürfnis fühlbar, den osmotischen Druck solcher Lösungen, die bei physiologischen Untersuchungen sozusagen als Eichmaße Verwendung finden, nach Pfeffer's Vorgang neuerdings direkt zu messen. Schon beim Rohrzucker, den Pfeffer am genauesten studiert hatte, fehlten Bestimmungen der Druckhöhe für Konzentrationen über 6 %. Seit einigen Jahren sind nun Arbeiten amerikanischer Forscher, nämlich die von Morse und seinen Mitarbeitern, im Gang, in denen bei Zuckerlösungen etwas höhere und anderen Gesetzmäßigkeiten folgende Werte gefunden werden als van t'Hoff's Theorie erwarten lässt. Die Berechnung des osmotischen Druckes wird damit auf eine veränderte und, wie es scheint, sehr zuverlässige Basis gestellt. Der Umstand, dass die Ergebnisse der Amerikaner in der physiologischen Literatur, so weit ich sehen kann, bis jetzt keine Berücksichtigung finden, macht es zur Pflicht, auf diese Arbeiten aufmerksam zu machen.

Pfeffer fand bei Rohrzuckerlösungen, die 1—6 Gewichtsprozent Zucker enthielten, den osmotischen Druck proportional diesem Zuckergehalt. Genau genommen war der osmotische Druck bei den höheren Konzentrationen etwas geringer als der Proportionalität entspricht; und dasselbe galt für 1—16 %ige Lösungen von arabischem Gummi. Es schien also nicht auf gleiche Menge des Lösungsmittels (Wasser) anzukommen, sondern eher auf gleiches Volumen der Lösung. Und nach den absoluten Werten der Druckhöhen

konnte deshalb van t'Hoff (1887) sein wichtiges Gesetz so formulieren: „Der osmotische Druck einer Lösung ist gleich dem Drucke, den der gelöste Stoff ausüben würde, wenn er als Gas im gleichen Raume vorhanden wäre, den die Lösung einnimmt" (zitiert nach Drucker, p. 328). Auch alle späteren Autoren haben unter dem Raum, der dem Gasvolumen entspricht, das Volumen der Lösung, nicht das des reinen Lösungsmittels verstanden.

Auf Grund dieser Formulierung sind die Lösungen für plasmolytische Bestimmungen allgemein nach Art der Normallösungen der Chemiker hergestellt worden. Man arbeitete mit „räumlichen", nicht mit „numerischen" Konzentrationen. Von einer Rohrzuckerlösung, die im Liter Flüssigkeit ein Grammolekül enthält, wurde angenommen, dass sie bei 0° einen osmotischen Druck von 22,4 Atmosphären entwickelt, und Lösungen von niederigerem Druck wurden durch entsprechende Verdünnung der Normallösung hergestellt. Vereinzelte Angaben in der botanischen Literatur, nach denen eine Mollösung ein Grammolekül im Liter Wasser enthalten soll, dürften auf Versehen im Ausdruck beruhen[1]).

Nun hat aber u. a. Overton schon 1895 (p. 171, Anm.) darauf hingewiesen, dass bei höheren Konzentrationen der osmotische Druck weit davon entfernt ist, sich dem van t'Hoff'schen Gesetz genau zu fügen. Auch später (1907, p. 839) teilt er z. B. mit: „Während eine 30 %ige Lösung von Gummi arabicum nur etwa den gleichen osmotischen Druck wie eine 0,6 %ige Kochsalzlösung besitzt, ist eine 60 %ige Lösung von Gummi arabicum mit einer etwa 7 %igen Kochsalzlösung isosmotisch." Auf welche Weise dieses Ergebnis gewonnen ist, darüber finde ich leider keine Angaben. Von dem verschiedenen Dissoziationsgrad der Kochsalzlösungen kann die Erscheinung nicht herrühren, und Overton schließt, „dass bei hohen Konzentrationen der osmotische Druck viel schneller zunimmt als das Volum abnimmt, wobei die gewichtsprozentische Konzentration mehr als die molekulare in Betracht kommt". Zu demselben Resultat wird er geführt durch Beobachtungen über die Quellung von unbegrenzt quellbaren Kolloiden, bei denen der Quellungsdruck mit dem osmotischen Druck identisch ist. Er sagt hier auf Grund von vergleichenden Bestimmungen des Quellungsdruckes (1907, p. 797): „In höheren Konzentrationen dieser Körper nimmt ihr osmotischer Druck viel schneller zu als ihre Konzentration. Dies ist indessen keine Eigentümlichkeit der Lösungen von Kolloiden, sondern findet auch allgemein bei den konzentrierteren Lösungen leicht löslicher indifferenter Kristalloide und selbst vieler Elektrolyte statt . . . Es

1) So wohl die Stelle bei Keeble (p. 114). Dass es sich in den „Vorlesungen", 2. Aufl., p. 20 um ein solches Versehen handelt, hat mir Herr Prof. Jost in freundlicher Weise mitgeteilt.

lässt sich im allgemeinen der Satz aussprechen, dass bei Lösungen von gleicher molekularer Konzentration eine merkliche Abweichung von den einfachen Gasgesetzen . . . um so früher eintritt und um so erheblicher ist, je größer das Molekulargewicht der gelösten Verbindung ist. Daher kommt es, dass die Lösungen der Kolloidkörper mit ihren meist sehr großen Molekulargewichten bereits bei recht geringer molekularer Konzentration so erhebliche Abweichungen von den einfachen Gasgesetzen aufweisen." Es mag hier gleich betont werden, dass diese Regel bei der üblichen räumlichen Art der Konzentrationsangabe Geltung hat; je höher das Molekulargewicht und je kleiner das spezifische Gewicht des gelösten Stoffes ist, desto geringer ist in äquimolekularen Lösungen der Wassergehalt. Es ist also schon jetzt zu vermuten, dass die Abweichung von den Gasgesetzen mit der Veränderung des Wassergehaltes zusammenhängt; dieser verringert sich mit zunehmender Konzentration der Lösung immer schneller, ähnlich wie der osmotische Druck immer rascher zunimmt. Höber gibt diese Erörterungen Overton's ausführlich wieder. Die beiden Sätze „Verbindungen mit hohem Molekulargewicht sind osmotisch besonders wirksam" (p. 25) und „osmotische Wirksamkeit und hohes Molekulargewicht sind einander entgegengesetzte Größen" (p. 26) bedürfen aber wohl einer vermittelnden Erklärung. Der erste Satz gilt natürlich, wenn äquimolekulare, der zweite, wenn gleichprozentige Lösungen miteinander verglichen werden.

Auch die Beziehungen zwischen dem van t'Hoff'schen Gesetz und der Gefrierpunktserniedrigung sind nicht so glatt, wie sie in der Praxis gewöhnlich angenommen werden. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für Wasser $\Delta = 1{,}85^0$ wird nach thermodynamischen Prinzipien als Äquivalent eines osmotischen Druckes von 22,4 Atmosphären betrachtet. Nach Nernst z. B. (p. 143) beträgt der osmotische Druck einer Lösung von der Gefrierpunktserniedrigung t^0 : 12,05 · t Atmosphären. Nach dieser Formel rechnen auch Dixon und Atkins (1910, p. 59). Nach Bottazzi (1908, p. 188) entspricht „jedem tausendstel Grad der Gefrierpunktserniedrigung ein osmotischer Druck von 0,0120 Atmosphären[2]). Livingston (p. 37) berechnet den osmotischen Druck nach der Formel 9173,2 Δ cm Quecksilber. Alle diese Berechnungsarten laufen darauf hinaus, dass „einem osmotischen Druck von 22,4 Atmosphären bei 0^0 eine Gefriertemperatur von $-1{,}85^0$ entspricht" (Höber, p. 20).

2) Mit der Myriotonie von Errera (1901), wie Bottazzi das meint, hat diese Druckgröße, die der Einheit der Gefrierpunktserniedrigung entspricht, nichts zu tun. Die von Errera vorgeschlagene Druckeinheit hat keinerlei Beziehung zur Erniedrigung des Gefrierpunktes, und eine Myriotonie ist etwas kleiner als 0,01 Atmosphären.

Eine Gefrierpunktsdepression von 1,85° kommt aber einer Lösung zu, die 1 Mol eines Nichtelektrolyten in 1000 ccm Wasser enthält. Nach den übereinstimmenden Erfahrungen der Physiker geht die Gefrierpunktserniedrigung überhaupt der Konzentration viel eher parallel, wenn diese auf gleiche Gewichtsmenge des Lösungsmittels (nach Raoult; numerische Konzentration), als wenn sie auf gleiches Volumen der Lösung (nach Arrhenius; räumliche Konzentration) bezogen wird (vgl. z. B. Hamburger, 1902, p. 81, 82). Wenn also einerseits für eine Lösung von der Gefriertemperatur —1,85° und andererseits für eine Lösung, die 1 Mol eines Nichtelektrolyten im Liter Flüssigkeit enthält, ein osmotischer Druck von 22,4 Atm. angenommen wird, so wird einfach Volumen der Lösung und Volumen des verwendeten Lösungsmittels gleichgesetzt.

Dass Hamburger diesen Fehler fühlt, zeigt die Berechnung der „osmotischen Konzentration", die er p. 14 für Urin gibt. Unter der osmotischen Konzentration versteht er die Verhältniszahl für die Gesamtanzahl der Moleküle plus Ionen (der Molionen) im Liter Flüssigkeit; sie lässt sich nach einer einfachen, p. 15 gegebenen Formel berechnen, wenn außer der Gefriertemperatur der Lösung ihr spezifisches Gewicht und ihr Prozentgehalt an gelöster Substanz bekannt sind. Man müsste also, um dem van t'Hoffschen Gesetz gerecht zu werden, für die Berechnung des osmotischen Druckes die Zahl der in 1000 g Wasser enthaltenen Molionen, die sich aus der Depression des Gefrierpunktes ergibt, umrechnen auf die Zahl der im Liter Lösung enthaltenen Molionen. Diese Umrechnung wird aber nirgends ausgeführt, und deshalb ist es selbstverständlich, dass „der aus der Gefrierpunktsdepression berechnete Wert gewöhnlich etwas größer ist als der durch Plasmolyse und ihr analoge Methoden abgeleitete Wert" (Overton, 1907, p. 783). Eine Mollösung nach Raoult ist ja meistens (abweichend verhält sich z. B. Kochsalz, vgl. p. 501 u. p. 502) weniger konzentriert als eine solche nach Arrhenius bezw. van t'Hoff, und weil die Kryoskopie mit der ersten, die plasmolytische Methode mit der zweiten rechnet, während den beiderlei Mollösungen der gleiche osmotische Druck von 22,4 Atmosphären zugesprochen wird, muss notwendig die Differenz der Ergebnisse zustande kommen, von der Overton spricht[3]). Die Übereinstimmung ist aber, wie sich gleich zeigen wird, nicht auf dem von Hamburger vorgeschlagenen Weg herzustellen, sondern durch die umgekehrte Operation.

Morse und Frazer haben nämlich schon 1905 mitgeteilt, dass es ihnen gelungen sei, mit Hilfe verbesserter Pfeffer'scher Zellen

3) Wenn an turgeszenten Pflanzenzellen die Membranen stark gedehnt sind und bei der plasmolytischen Bestimmung die Kontraktion der Membran nicht berücksichtigt wird, kann umgekehrt die kryoskopische Methode geringere Werte geben; vgl. Pantanelli, 1904a, p. 314; 1904b, p. 101 ff.

(mit Ferrocyankupfermembran) den osmotischen Druck von Rohrzuckerlösungen bis zu bedeutenden Konzentrationen direkt zu messen, und dass der osmotische Druck den Gasgesetzen folgt, wenn man die Konzentrationen auf gleiche Mengen des Lösungsmittels bezieht. Drucker (1907, p. 328) hat auf Grund dieser Ergebnisse das van t'Hoff'sche Gesetz unbedenklich in folgender Weise neu formuliert: „Der osmotische Druck einer Lösung ist gleich dem Drucke, den der gelöste Stoff ausüben würde, wenn er als Gas in dem Raume vorhanden wäre, den das reine Lösungsmittel allein einnimmt." Walden (1907, p. 501) teilt eine briefliche Äußerung van t'Hoff's mit, in der dieser nach den Morseschen Arbeiten ohne weiteres die Notwendigkeit zugibt, die Konzentration auf 1000 ccm Lösungsmittel zu beziehen. Auch Nernst (1907, p. 135; ebenso 1909, p. 135) zitiert Morse, ebenso Ostwald (1909, p. 191). Eine ausführliche Besprechung der Methoden und der Ergebnisse von Morse findet sich bei Cohen und Commelin (1908, p. 12). Theoretisch ist die neue Fassung des Gesetzes schon 1894 abgeleitet worden von van Laar (vgl. van Laar, 1908; dort findet sich auch eine Auseinandersetzung mit einer Arbeit von Lewis (1908), der auf anderem Weg zum selben Ergebnis gekommen war wie van Laar). Die Ergebnisse der amerikanischen Forscher werden also von den Physikern allgemein anerkannt. In der physiologischen Literatur finde ich Morse nur bei Höber (1911, p. 10, Anmerk.) zitiert. Overton scheint die amerikanischen Arbeiten leider nicht gekannt zu haben; das ist sehr zu bedauern, weil seine ungewöhnlich weit in die Tiefe gehende Darstellung der Lösungen (in Nagel's Handbuch, 1907) durch die Verarbeitung der neuen Erfahrungen noch viel gewonnen hätte. Dass Overton dem früheren Irrtum selber schon auf der Spur war, ist bereits zur Sprache gekommen.

Die Untersuchungen von Morse und seinen Mitarbeitern scheinen jetzt zu einem gewissen Abschluss gelangt zu sein. Die letzte veröffentlichte Übersicht über die in zahlreichen Versuchen an Rohrzuckerlösungen gefundenen Mittelwerte (1911, p. 602) ist in der nebenstehenden Tab. 1 wiedergegeben. Die Konzentrationen der Lösungen sind als Anzahl der Mole Rohrzucker auf 1000 g Wasser angegeben. Diese Lösungen nennen die Verfasser „gewichtsnormale" im Gegensatz zu den sonst üblichen „volumnormalen".

Der osmotische Druck ist annähernd, doch nicht streng proportional der numerischen Konzentration; bei höheren Konzentrationen ist er verhältnismäßig höher als bei niederen. Bei jeder Konzentration ändert sich der osmotische Druck genau nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz. Der beobachtete osmotische Druck ist immer höher als der Druck, den dieselbe Anzahl Gasmoleküle, auf das Volumen von 1000 ccm gebracht, ausüben. Das Verhältnis zwischen dem osmotischen Druck und dem Gasdruck nimmt mit

steigender Konzentration zu, ist aber für jede einzelne Konzentration bei allen Temperaturen konstant.

Tabelle 1.

Temperatur	GM in 1000 g Wasser									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
	Osmotischer Druck in Atmosphären									
0°	(2,462)	4,722	7,085	9,442	11,895	14,381	16,886	19,476	22,118	24,825
5°	2,452	4,818	7,198	9,608	12,100	14,605	17,206	19,822	22,478	25,283
10°	2,498	4,893	7,334	9,790	12,297	14,855	17,503	20,161	22,884	25,693
15°	2,541	4,985	7,476	9,949	12,549	15,144	17,815	20,535	23,305	26,189
20°	2,590	5,064	7,605	10,137	12,748	15,388	18,128	20,905	23,717	26,638
25°	2,634	5,148	7,729	10,296	12,943	15,624	18,134	21,254	24,126	27,053
	Verhältnis des osmotischen Druckes zum Gasdruck									
	1,083	1,061	1,060	1,060	1,067	1,074	1,083	1,093	1,103	1,114

Früher haben die Autoren für die Lösungen, deren osmotischen Druck sie bestimmten, auch die Gefriertemperaturen mitgeteilt. Die Genauigkeit der Druckmessungen war damals noch nicht so weit getrieben wie jetzt, und die Beziehungen zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung waren nicht ganz klar. In ihren letzten Publikationen sind die amerikanischen Forscher auf diese Beziehungen nicht wieder zurückgekommen. Ich habe deshalb in der Tabelle 2 die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen verglichen mit den Werten, die von einem normal sich verhaltenden Körper zu erwarten sind, d. h. mit den Werten, die einer molekularen Depression von 1,85° entsprechen. Mit den Verhältniszahlen (Kol. 4) sind die schon oben mitgeteilten Quotienten aus osmotischem Druck und Gasdruck zusammengestellt (Kol. 5). Weiter sind aus den Gefrierpunktserniedrigungen nach der Formel $P = \Delta \cdot 12{,}05$ Atmo-

Tabelle 2.

1	2	3	4		5	6	7
GM in 1000 g Wasser	Gefrierpunktserniedrigung Δ					Osm. Druck in Atm.	
	beob.	berechn.	Verh. $\frac{\text{beob.}}{\text{berechn.}}$		Verh. $\frac{\text{osm. Druck}}{\text{Gasdruck}}$	berechn. aus Δ	beob. bei 0°
0,1	0,195	0,185	1,054		1,083	2,350	2,462
0,2	0,393	0,370	1,062		1,061	4,736	4,722
0,3	0,584	0,555	1,052		1,060	7,037	7,085
0,4	0,784	0,740	1,060		1,060	9,447	9,442
0,5	0,983	0,925	1,063		1,067	11,845	11,895
0,6	1,190	1,110	1,072		1,074	14,339	14,381
0,7	1,390	1,295	1,073		1,083	16,749	16,886
0,8	1,621	1,480	1,095		1,093	19,533	19,476
0,9	1,829	1,665	1,098		1,103	22,039	22,118
1,0	2,066	1,850	1,117		1,114	24,895	24,825
1,268	2,66					32,053	

sphären die osmotischen Drucke für die Gefriertemperaturen berechnet, und zum Vergleich sind die bei 0° beobachteten Drucke (aus Tabelle 1) nochmals wiedergegeben. Für eine volumnormale oder 1,268 gewichtsnormale Lösung fehlt die direkte Messung des osmotischen Druckes.

Wie man sieht, kommen die Werte der 4. und der 5. Kolumne einander sehr nahe. Man wird also annehmen dürfen, dass die Abweichung des osmotischen Druckes vom Gasgesetz und die anomale Gefrierpunktserniedrigung eine und dieselbe Ursache haben. Sehr genau ist dementsprechend auch die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den aus der Gefriertemperatur berechneten osmotischen Drucken. Wir haben damit die Gewissheit, dass die Kryoskopie sehr zuverlässige Bestimmungen des osmotischen Druckes ermöglicht[4]). Außerdem lässt sich jetzt sagen, dass die bisher aus kryoskopischen Daten abgeleiteten Drucke richtig berechnet sind, während die mit Hilfe der plasmolytischen Methode gewonnenen Werte zu niedrig gegriffen sind. Ausdrücklich mag noch darauf hingewiesen werden, dass eine volumnormale Rohrzuckerlösung schon bei ihrer Gefriertemperatur (— 2,66°) einen Druck von 32 Atmosphären entwickelt, nicht von rund 22 Atmosphären, wie bisher angenommen wurde. Für höhere Temperaturen berechnet sich der osmotische Druck, weil er der absoluten Temperatur proportional ist, nach der Formel

$$P_t = 12{,}05 \cdot \Delta \cdot \frac{273 + t}{273 - \Delta}.$$

Danach hat die volumnormale Rohrzuckerlösung bei 15° einen Druck von 34,1 Atm., bei 18° von 34,5 Atmosphären.

Auf einer mittleren Stufe ihrer Untersuchungen haben Morse und seine Mitarbeiter sich auch mit Traubenzucker beschäftigt. Die Gefrierpunktserniedrigung der Glukoselösungen ist der Konzentration (nach Raoult) streng proportional; die molekulare Depression wächst nicht wie beim Rohrzucker mit steigender Konzentration, sie ist aber doch nicht ganz normal, weil sie 1,91 oder 1,92° beträgt anstatt 1,85°. Entsprechend sind seinerzeit bei Glukose auch niedrigere osmotische Drucke gemessen worden als bei Rohrzucker (vgl. z. B.

4) Wegen der mitunter beträchtlichen Veränderung der molekularen Depression mit der Konzentration (beim Rohrzucker nimmt die molekulare Depression mit steigender Konzentration zu, vgl. Tabelle 2, bei Elektrolyten nimmt sie wegen Verminderung der Dissoziation ab, vgl. Hamburger, p. 82 ff.) empfiehlt Pantanelli (1904a, p. 307) die zu prüfenden Säfte für die kryoskopische Messung zu verdünnen und den osmotischen Druck für die Ausgangskonzentration so zu berechnen, wie wenn der osmotische Druck der Konzentration proportional wäre. Diese Annahme ist aber nach den Erfahrungen von Morse nicht statthaft, vielmehr scheint der osmotische Druck allen „Anomalien" der Gefrierpunktserniedrigung zu folgen. Wenn es möglich ist, den Saft ohne Verdünnung abzupressen, muss also die Verdünnung unterbleiben.

Morse, vol. 37, 1907, p. 593). Eine 0,1 gewichtsnormale Lösung gab nach den damaligen Messungen bei Glukose einen Druck von 2,40 Atmosphären, bei Rohrzucker von 2,44 Atmosphären; das Verhältnis ist 1 : 1,017. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind für die angegebene Konzentration 1,92 und 1,95°, das Verhältnis ist 1 : 1,016. Neuerdings sind keine Beobachtungen an Traubenzucker mehr mitgeteilt worden. Aber die enge Beziehung, die augenscheinlich beim Rohrzucker zwischen osmotischem Druck und Gefriertemperatur besteht, macht es doch wahrscheinlich, dass die isotonischen Koeffizienten der beiden Zucker, wie es 1907 auch gefunden wurde, im selben Verhältnis stehen wie die Gefrierpunktserniedrigungen. Man wird also, entsprechend den Erfahrungen, die die Kryoskopie schon lange gemacht hat, sagen dürfen: Äquimolekulare Lösungen auch von Nichtelektrolyten brauchen nicht genau denselben osmotischen Druck zu entwickeln[5]); oder: die isotonischen Koeffizienten auch der Nichtelektrolyte sind nicht alle gleich, und das Verhältnis zwischen den isotonischen Koeffizienten zweier Körper bleibt nicht bei allen Konzentrationen dasselbe.

Overton (1907, z. B. p. 775) meint, Lösungen von gleicher Gefriertemperatur, also von gleichem Dampfdruck, müssten je nach ihrem spezifischen Gewicht verschiedenen osmotischen Druck entwickeln. Nach dem Schema, das gewöhnlich, und so auch von Overton (p. 774), für die Veranschaulichung der Beziehung zwischen Steighöhe und Dampfdruckerniedrigung gegeben wird, sieht die Ableitung ganz einleuchtend aus, vorausgesetzt, dass die Konzentration der Lösung auf der ganzen Länge der Flüssigkeitssäule die gleiche ist. Wenn man aber, wie es Ostwald tut (1909, p. 203), die Steighöhe der Lösung ersetzt durch die Steighöhe des Lösungsmittels, dann spielt das spezifische Gewicht der Lösung keine Rolle. Bei Berkeley und Hartley (1906a) finde ich nun die Frage experimentell und theoretisch entschieden zugunsten der zweiten Auffassung. Sie bestimmen den Dampfdruck konzentrierter Rohrzuckerlösungen direkt und finden rechnerisch recht gut übereinstimmende Werte, wenn sie das Gewicht der gehobenen Flüssigkeitssäule aus der Dichte des Wassers, nicht aus der Dichte der Lösung berechnen. Die theoretische Ableitung ist im Original nachzusehen (p. 166ff.); eine Korrektur an ihrer Formel hat noch Spens (1906) angebracht.

Für die Praxis ist wichtig, dass wir den osmotischen Druck des als Plasmolytikum so ausgezeichneten Rohrzuckers nun sicher kennen. Falls genaue absolute Werte bei osmotischen Bestim-

---

5) Auch de Vries (1884, p. 453) hat die isotonischen Koeffizienten von Rohrzucker und Invertzucker verschieden gefunden, aber den des Rohrzuckers kleiner, nämlich 1,81 gegen 1,88.

mungen gesucht werden, ist es vorläufig angebracht, sich, wenn möglich, des Rohrzuckers zu bedienen.

Wenn wir jetzt auch wissen, dass der osmotische Druck von Rohrzuckerlösungen der räumlichen Konzentration nicht proportional ist, wird es doch nicht zweckmäßig sein, die Lösungen für plasmolytische Bestimmungen in anderer Weise herzustellen als es bis jetzt üblich war. Von einer gewichtsnormalen Ausgangslösung lassen sich ja beliebige numerische Konzentrationen nicht durch Verdünnung in einfachen Volumverhältnissen gewinnen, sondern der Verdünnung muss eine umständlichere Rechnung vorausgehen; andernfalls muss jede Konzentration mit besonders abgewogenen Zuckermengen hergestellt werden. Viel einfacher ist es, die Lösungen nach dem alten Verfahren, durch Auffüllen und Verdünnen, zu bereiten und hinterher für die Grenzlösung die räumliche Konzentration in numerische umzurechnen.

Für genaue Umrechnungen, vor allem bei hohen Konzentrationen, muss außer der räumlichen Konzentration auch das spezifische Gewicht der Lösung bekannt sein. Nach den Daten bei Morse (z. B. 1905, p. 95) ist aber die Kontraktion, die das Wasser bei der Auflösung von Rohrzucker erleidet, so gering, dass sie vernachlässigt werden darf, dass also die Dichte der Lösung nicht ermittelt zu werden braucht. Eine Lösung, die 1 GM = 342 g Rohrzucker im Liter enthält, besteht nach dieser vereinfachten Rechnungsweise zu 342 : 1,6 = 214 ccm aus Zucker (das spezifische Gewicht des Zuckers ist 1,6) und zu 786 ccm aus Wasser. Das Mol Zucker ist also in 786 g, nicht in 1000 g Wasser gelöst. Auf 1000 g Wasser treffen bei der volumnormalen Lösung

$$\frac{1000}{786} \cdot 1 \text{ GM} = 1{,}27 \text{ GM Rohrzucker.}$$

Genauer sind es nach Morse (1905, p. 95) 1,268 GM.

Ebenso lässt sich für jede Lösung, von der bekannt ist, dass sie m GM oder n g Rohrzucker im Liter enthält, die Gewichtsnormalität berechnen nach den Formeln

$$\frac{m \cdot 1000}{1000 - 214\,m} \quad \text{oder} \quad \frac{\frac{n}{342} \cdot 1000}{1000 - \frac{n}{1{,}6}}.$$

Der osmotische Druck lässt sich dann nicht durch Einführung einer für alle Konzentrationen geltenden Konstanten berechnen, sondern er muss aus den in Tab. 1 nach Morse wiedergegebenen Werten durch Interpolation bestimmt werden. Wenn das zunächst für 0° geschieht, so berechnet sich der Druck für die Temperatur t° zu

$$p_t = p_0 \left(1 + \frac{273 + t}{273}\right).$$

Mit den jetzt zur Verfügung stehenden Daten sollen nun zunächst die Resultate geprüft werden, die Berkeley und Hartley (1904) an Rohrzuckerlösungen erhielten, vor den ersten Veröffentlichungen von Morse über denselben Gegenstand (1905). Das Prinzip der neuen Methode, die die englischen Autoren anwandten, besteht darin, dass der osmotische Druck durch einen bekannten, mit Hilfe eines Stahlkolbens erzeugten hydrostatischen Druck äquilibriert wird[6]). Die gefundenen Werte waren der (räumlichen) Konzentration nicht proportional, auch unerwartet hoch. Wie die folgende Tabelle zeigt, entsprechen aber die beobachteten (korrigierten) Drucke den nach Morse's Ergebnissen zu erwartenden Werten sehr genau. Das spricht um so mehr für die Brauchbarkeit der Methode, als es sich bei Berkeley und Hartley um einen orientierenden Versuch handelt, bei dem die Autoren selber mit Fehlern von 10 % rechnen.

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6
Gramm Rohrzucker im Liter Lösung	GM im Liter Lösung	GM im Liter Wasser	Osmotischer Druck in Atmosphären		
			berechn. nach van t'Hoff	berechn. nach Morse	beobachtet
120,7	0,353	0,382	8,4	**9,45**	**9,5**
180	0,526	0,593	12,5	**14,96**	**14,4**
240	0,702	0,826	16,7	**21,17**	**21,3**
360	1,053	1,358	25,1	**36,55**	**37**
420	1,228	1,665	29,2	**44,71**	**43**

Die Daten der Kolumnen 1, 4 und 6 sind Berkeley und Hartley entnommen. Kolumne 2 ist aus Kolumne 1 berechnet, 3 aus 2 nach der oben gegebenen Formel. Aus den Zahlen der Kolumne 4 geht hervor, dass die Versuche von Berkeley und Hartley bei ungefähr 15° angestellt wurden. In der Kolumne 5 sind die osmotischen Drucke nach den Morse'schen Resultaten für 15° berechnet; der Wert für 0,382 GM ist abgeleitet aus dem bei Morse zu findenden Wert für 0,4 GM, entsprechend die Werte für 0,593 GM und 0,826 GM aus den empirisch bekannten Werten von 0,6 bezw. 0,8 GM. Der osmotische Druck von 1,358 GM und 1,665 GM ist aus der Gefriertemperatur von 1,268 GM (1 GM im Liter) = —2,66° berechnet, was bei 15° einem Druck von 34,1 Atm. entspricht; er ist also etwas zu niedrig angesetzt, weil die molekulare Gefrierpunktserniedrigung mit steigender Konzentration weiter zunimmt (vgl. unten).

In der ausführlicheren Arbeit (1906b) teilen Berkeley und Hartley Messungen des osmotischen Druckes an noch konzentrierteren Rohrzuckerlösungen mit Aus ihrer Tabelle X auf p. 503 sind die Kolumnen 1 und 7 der folgenden Tabelle 4 entnommen. Die Zahlen der Kolumne 6 finden sich bei B. und H. in Tabelle XI auf p. 505; von den Dampfdruckmessungen, auf denen diese Be-

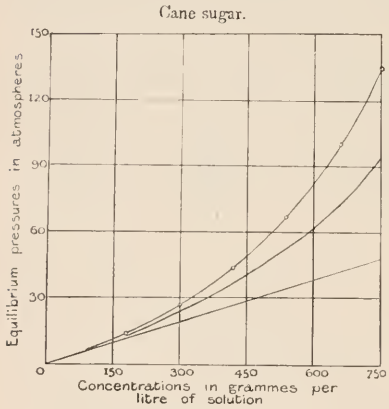
6) Figur und Beschreibung des Apparats auch bei Cohen und Commelin, 1908, p. 16.

rechnungen beruhen, war oben die Rede (p. 493). Die Zahlen der Kolumnen 2—5 sind von mir eingesetzt. — Die Temperatur war 0°.

Tabelle 4.

1	2	3	4	5	6	7
Im Liter Lösung		Im Liter Wasser		Osmotischer Druck in Atmosphären		
g Zucker	ccm Wasser	g Zucker	GM Zucker	berechn. aus 22,4·GM	berechn. aus der Dampftension	beobachtet
180,1	887	203	0,59	13,2		13,95
300,2	812	369,7	1,08	24,2		26,77
420,3	736	571	1,67	37,4		43,97
540,4	662	816	2,39	51,5	69,4	67,51
660,5	587	1125	3,29	73,7	101,9	100,78
750,6	531	1413	4,13	92,5	136	133,74

Auch die graphische Darstellung dieses Ergebnisses (p. 504) mag, weil sehr instruktiv, reproduziert werden. Die gerade Linie stellt den Gang des osmotischen Druckes dar, wie er nach dem van t'Hoff'schen Gesetz zu erwarten wäre, die obere Kurve ist nach den Resultaten der Versuche konstruiert. Die mittlere Kurve ist von mir eingezeichnet; sie stellt die Werte dar, die sich ergeben müssten, wenn der osmotische Druck proportional wäre der auf 1 Liter Wasser bezogenen Konzentration und wenn eine gewichtsnormale Zuckerlösung bei 0° einen osmotischen Druck von 22,4 Atmosphären entwickeln würde; die Zahlenwerte für diese Kurve sind in Tab. 4 in der 5. Kolumne verzeichnet.



Auch an Glukose (außerdem noch an Galaktose und Mannit) haben Berkeley und Hartley mit ihrem Apparat Versuche angestellt (1906b). In der folgenden Tabelle sind die bei 0° gewonnenen Resultate (nach p. 503) zusammengestellt und daneben die Druckwerte verzeichnet, die sich unter der Voraussetzung berechnen, dass der osmotische Druck einer gewichtsnormalen Glukoselösung bei 0° 23,1 Atmosphären beträgt (entsprechend der molekularen Gefrierpunktserniedrigung von 1,91°) und dass die Depression und damit der osmotische Druck bei allen Konzentrationen der Gewichtsnormalität proportional bleibt. Das Molekulargewicht des Traubenzuckers ist zu 180 angenommen, das spezifische Gewicht zu 1,57, die Kontraktion des Wassers ist vernachlässigt. Wie man

sieht, ist bei niedrigeren Konzentrationen die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten recht gut, die Gefrierpunktsbestimmungen von Morse und die Druckmessungen der beiden englischen Autoren bestätigen einander also gegenseitig. Wenn bei höheren Konzentrationen die Abweichung beträchtlich wird, so erklärt sich das vielleicht aus Anomalien des Dampfdruckes. Der isotonische Koeffizient des Traubenzuckers bleibt aber immer kleiner als der des Rohrzuckers; 3,49 GM Glukose im Liter Wasser geben einen Druck von 87,87 Atmosphären, 3,29 GM Rohrzucker einen Druck von 100,78 Atmosphären (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 5.

g Glukose im Liter Lösung	ccm Wasser im Liter Lösung	GM Glukose im Liter Lösung	GM Glukose im Liter Wasser	Osm. Druck in Atmosphären	
				berechnet	beobachtet
99,8	936	0,554	0,592	13,68	13,21
199,5	874	1,108	1,268	29,29	29,17
319,2	797	1,773	2,224	51,37	53,19
448,6	714	2,492	3,490	80,62	87,87
548,6	651	3,048	4,682	108,15	121,18

Aus der Literatur über plasmolytische Studien mag erst ein Befund von Overton (1895, p. 170) an den revidierten Gesetzen geprüft werden. Overton fand bei Versuchen mit *Spirogyra* isosmotisch 6 % Rohrzucker und 3,3 % Traubenzucker, d. h. Lösungen, die 6 g bezw. 3,3 g Zucker in 100 ccm Flüssigkeit enthielten. Unter der Voraussetzung, dass der osmotische Druck der räumlichen Konzentration proportional sei und dass die beiden Zucker gleiche isotonische Koeffizienten haben, war die theoretisch geforderte Konzentration des Traubenzuckers die von 3,15 %. Die folgende Tabelle gibt nun die Berechnung nach den neuen Regeln. Spezifische Gewichte u. s. w. wie vorher. Das Verhältnis der isotonischen Koeffizienten ist als 1,018 : 1 angenommen, entsprechend den Gefrierpunktserniedrigungen von 0,2 GM (0,393° bei Rohrzucker, 0,386° bei Glukose); der Wert 0,185 in der letzten Kolumne ist also gewonnen als Produkt von 0,182 und 1,018.

Tabelle 6.

	g in 1000 ccm Lösung	GM in 1000 ccm Lösung	GM in 1000 g Wasser	
			beobachtet	berechnet
Rohrzucker	60	0,175	0,182	
Traubenzucker	33	0,183	0,187	0,185

Die Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Wert würde der Leistungsfähigkeit der plasmolytischen Methode ein glänzendes Zeugnis ausstellen, wenn es nur sicher wäre, dass das Plasma des Versuchsobjektes für die beiden Zucker vollkommen impermeabel oder in gleichem Maße permeabel war. Es haben nämlich auch Tröndle (1910) und Ruhland (1911) für verschiedene Objekte die Grenzkonzentrationen von Rohrzucker und von Glukose festgestellt, und dabei glauben sie eine beträchtliche Permeabilität des Plasmas für Glukose gefunden zu haben. Ich greife bei Ruhland ein p. 229 gegebenes Beispiel heraus, in dem 0,80 Mol Rohrzucker und 0,90 Mol Glukose an Palisadenzellen von *Beta vulgaris* denselben Grad der Plasmolyse hervorrufen; die Lösungen enthielten die betreffenden Zuckermengen in 1000 ccm Wasser, wie Herr Prof. Ruhland mir freundlich mitgeteilt hat. Aus dem Material, das Tröndle gibt, sei das p. 251 mitgeteilte Experiment ausgewählt, in dem am beleuchteten Blatt von *Tilia cordata* die Grenzkonzentration von Glukose bei 1,125 Mol, von Rohrzucker bei 0,937 Mol liegt, während für das verdunkelte Blatt die betreffenden Werte 1,050 Mol und 0,975 Mol sind; hier handelt es sich um die üblichen volumnormalen Lösungen, ebenfalls nach persönlicher Mitteilung des Autors. In der folgenden Tabelle ist für die beiden an erster Stelle stehenden Tröndle'schen Versuche die Volumnormalität in Gewichtsnormalität umgerechnet und zudem sind, auch für den Versuch von Ruhland, die isotonischen Koeffizienten, wie sie sich aus der Gefrierpunktserniedrigung der betreffenden Lösungen berechnen, in folgender Weise berücksichtigt: Für die Rohrzuckerlösung ist aus den Daten der Tabelle 2 (Kolumne 2) die Gefrierpunktserniedrigung Δ entnommen bezw. durch Interpolation bestimmt. Die Gewichtsnormalität der isotonischen Glukoselösung erhält man dann, indem man Δ durch 1,92 (die molekulare Depression von Glukose) dividiert.

Tabelle 7.

	GM Zucker im Liter Lösung	GM Zucker im Liter Wasser	Gefrierpunkts-erniedrigung Δ	$\Delta : 1{,}92 =$ GM berechnet
Rohrzucker	0,937	1,171	2,445°	
Traubenzucker . . .	1,125	**1,292**		**1,273**
Rohrzucker	0,975	1,223	2,560°	
Traubenzucker . . .	1,050	**1,193**		**1,333**
Rohrzucker		0,80	1,621°	
Traubenzucker . . .		**0,90**		**0,844**

Wenn Tröndle aus seinen plasmolytischen Bestimmungen den Schluss zieht, dass die Permeabilität des Plasmas für Glukose im

Licht höher ist als im Dunkeln, so bleibt die Berechtigung dieses Schlusses wohl bestehen. Aber der absolute Wert der Permeabilität dürfte niedriger zu veranschlagen sein als es Tröndle tut. In dem zweiten der oben angeführten Versuche wäre sogar nach dem Ergebnis der plasmolytischen Bestimmung die Permeabilität für Rohrzucker größer als für Glukose[7]). Denn die mit 1,223 GM Rohrzucker isotonische Glukoselösung enthält, nach Morse's Erfahrungen berechnet, 1,333 GM Glukose im Liter, während Tröndle schon 1,193 GM Glukose isotonisch fand. Eher lässt sich aus den Zahlen des mitgeteilten Versuchs von Ruhland entnehmen, dass Traubenzucker leichter permeiert als Rohrzucker.

Von Elektrolyten sind die osmotischen Drucke neuerdings nicht wieder direkt gemessen worden. Berechnet wurden sie gewöhnlich nach dem van t'Hoff'schen Gesetz unter Berücksichtigung des aus der elektrischen Leitfähigkeit bestimmten Disassoziationsgrades. Im folgenden soll das für volumnormale Kalisalpeter- und Kochsalzlösungen geschehen, unter Anwendung des nach Morse modifizierten van t'Hoff'schen Gesetzes, und zur Probe soll auch die Berechnung aus der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt werden.

Wenn 1 GM oder 101 g KNO_3 zum Liter gelöst werden, hat die Lösung die Dichte 1,059, das Liter wiegt also 1059 g. Auf Salpeter treffen davon 101 g, auf Wasser 958 g (nicht 952 g, was der Fall wäre, wenn keine Kontraktion stattfände; denn das spezifische Gewicht des Salpeters ist 2,1, also das Volumen von 101 g : 48 ccm). Auf 1000 g Wasser einer solchen Lösung kommen $\frac{1000}{958} \cdot 101$ g Salpeter. Allgemein berechnet sich die Gewichtsnormalität einer Lösung, deren Volumnormalität und Dichte bekannt sind, nach der Formel

$$\frac{1000\,m}{1000\,s - m \cdot M}.$$

Darin bedeutet s das spezifische Gewicht der Lösung, M das Äquivalentgewicht (bezw. Molekulargewicht) des gelösten Körpers,

---

7) Ähnlich liegen die Verhältnisse in den Fällen, wo Tröndle aus seinen Versuchen eine geringe Permeabilität für Kochsalz folgert. Nach längerem Aufenthalt der Buchsblätter im Dunkeln waren z. B., wie p. 188 am Schluss von Versuch 10 mitgeteilt wird, isotonisch 0,705 Mol NaCl und 1,012 Mol Rohrzucker. Wenn das Molekulargewicht von NaCl zu 58,5 angenommen wird, die Dichte der 0,705 Mol-Lösung zu 1,028, dann enthält die Lösung auf 1000 g Wasser 0,714 Mol NaCl. Die Rohrzuckerlösung enthält auf 1000 g Wasser 1,29 Mol. Der Dissoziationsgrad der Kochsalzlösung ist etwa 0,72, die mit 1,29 Mol Rohrzucker isotonische Lösung müsste also 1,29 : 1,72 = 0,750 Mol NaCl auf 1000 g Wasser enthalten. Noch ungünstiger wird das Verhältnis, wenn man die Gefrierpunktserniedrigungen der isotonisch gefundenen Lösungen ins Auge fasst. Für 0,705 Mol NaCl ist $\Delta = 2{,}4°$, für 1,012 Mol Rohrzucker ist $\Delta = 2{,}7°$. Die osmotische Konzentration der Zuckerlösung wäre danach 1,125mal so groß als die der Salzlösung.

m die Anzahl der Grammäquivalente (bezw. der Grammoleküle) im Liter Lösung. Für die Berechnung des osmotischen Druckes muß natürlich noch der Dissoziationsgrad α und die Zahl k der Ionen, in die ein dissoziiertes Molekül zerfällt, bekannt sein. Der osmotische Druck einer Lösung, die m GM im Liter enthält, ist dann bei der Temperatur t°

$$P = 22{,}4 \cdot (1 + \frac{t}{273}) \cdot \frac{m[1 + (k-1)\alpha] \cdot 1000}{1000\,s - m\,M} \text{ Atmosphären.}$$

Die Berechnung aus der Gefriertemperatur geschieht nach der oben (p. 492) angegebenen Formel. Die Dissoziation ändert sich nicht mit der Temperatur.

Nach diesen Formeln berechnen sich für Kalisalpeter (M = 101) und für die Temperatur 18°, wobei $22{,}4 \cdot (1 + \frac{t}{273}) = 23{,}88$ ist, die folgenden Werte.

m = 0,1.
s = 1,006; α = 0,828. Daraus P = 4,38 Atm.
Δ = 0,3314°. Daraus P = 4,26 Atm.

m = 1,0.
s = 1,059; α = 0,636. Daraus P = 40,79 Atm.
Δ = 2,656°. Daraus P = 34,43 Atm.[8]).

Für Natriumchlorid (M = 58,5) ist, wenn m = 0,7:
s = 1,027; α = 0,715. Daraus P = 29,13 Atm.
Δ = 2,399°. Daraus P = 31,07 Atm.

Wie man sieht, stimmen die aus α und die aus Δ berechneten Werte gar nicht gut überein, besonders schlecht bei der Mollösung von Kalisalpeter. Wie das zu erklären ist und auf welchem Weg man zu zuverlässigen Berechnungen des osmotischen Druckes dieser Lösungen kommt, darüber hat mir Herr Dr. O. Stern in Breslau, dem ich hierfür wie für seinen Rat in einigen anderen Fragen zu großem Dank verpflichtet bin, in der liebenswürdigsten Weise Aufschluss gegeben. Nach seiner Mitteilung gibt die Berechnung aus α falsche Werte, weil α aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleitet

---

8) Für die hochkonzentrierten Salpeterlösungen, mit denen Fitting (1911, p. 237) gearbeitet hat, nämlich 2 und 3 GM im Liter, finde ich in der Literatur keine Bestimmungen der Gefriertemperatur.

Im Vorübergehen mag darauf hingewiesen sein, dass mit Hilfe der Kryoskopie schon von Cavara (1905) bei Halophyten ähnliche osmotische Konzentrationen festgestellt worden sind, wie sie Fitting mit der plasmolytischen Methode bei Wüstenpflanzen gefunden hat. Die Arbeit Cavaras ist wenig bekannt geworden, deshalb gibt Bottazzi (1908, p. 224—244) in dankenswerter Weise einen ausführlichen Auszug. Danach ist die beträchtlichste Gefrierpunktserniedrigung bei *Halocnemum strobilaceum* zu 8,50° ermittelt worden (Bottazzi, p. 236). Das entspricht schon bei der Gefriertemperatur einem osmotischen Druck von 102 Atmosphären, und bei 18° erhöht sich dieser Wert auf 112 Atmosphären.

ist und die Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration sich ändert. Aus Δ ist der osmotische Druck für die Gefriertemperatur der Lösung wohl immer genau zu berechnen, aber für höhere Temperaturen können die Werte falsch werden, wenn man annimmt, dass der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional ist. Diese Proportionalität gilt für Körper, deren Lösungen beim Verdünnen keine Wärmetönung zeigen, also z. B. für Rohrzucker, aber sie gilt nicht genau für Salze. Der osmotische Druck steigt nämlich stärker als die absolute Temperatur, falls beim Verdünnen der Lösung Wärme aufgenommen wird, wie es bei Kalisalpeter und Kochsalz geschieht.

Herr Dr. Stern hat für Lösungen, die 1 Mol Kalisalpeter bezw. Kochsalz in 1000 g Wasser (also Konzentration nach Raoult und Morse) enthalten, die Korrektionsgrößen aus der Verdünnungswärme berechnet. Die Berechnung ist so umständlich und kompliziert, dass ich nur das Ergebnis wiedergeben will.

1 GM KNO_3 in 1000 g Wasser. $\Delta = 2{,}56^0$. Osmotischer Druck bei der Gefriertemperatur 30,8 Atm., bei 18^0 ohne Korrektion 33,2 Atm., korrigiert $33{,}2 + 2{,}4 = 35{,}6$ Atm.

1 GM NaCl in 1000 g Wasser. $\Delta = 3{,}424^0$. Osmotischer Druck bei der Gefriertemperatur 41,26 Atm., bei 18^0 ohne Korrektion 44,5 Atm., korrigiert $44{,}5 + 0{,}98 = 45{,}5$ Atm.

Wie oben auseinandergesetzt, sind für plasmolytische Arbeiten die alten volumnormalen Lösungen bequemer zu handhaben. Für 1 Mol KNO_3 im Liter dürfte nun der Druck bei 18^0 zu 34,4 (s. oben) $+ 2{,}4$ Atm. oder rund 37 Atm. zu veranschlagen sein. 0,1 Mol KNO_3 gibt einen Druck von etwa 4,3 Atm. (s. oben). Für Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 Mol ist es wohl für physiologische Zwecke gestattet, die osmotischen Drucke durch geradlinige Interpolation abzuleiten. Danach würde eine Lösung, die 0,5 Mol Kalisalpeter im Liter enthält, einen Druck von 20 Atmosphären entwickeln.

Kochsalz gibt höhere Drucke. Für 0,1081 Mol NaCl im Liter ist $\Delta = 0{,}3756^0$, also für 0,1 Mol etwa $0{,}348^0$; der osmotische Druck bei 18^0 (unkorrigiert) 4,5 Atm. 0,7 Mol: $P = 31{,}07$ Atm. (s. oben); korrigiert zwischen 31 und 32 Atm. Die Lösung, die 1 Mol NaCl (58,5 g) in 1000 g Wasser enthält, ist $5{,}53\,^0/_0$ig (Gewichtsprozente); eine $5{,}5\,^0/_0$ige Lösung hat (bei 15^0) das spezifische Gewicht 1,039, was zugleich die Dichte der volumnormalen Lösung ist (Landolt-Börnstein, p. 322 und 343); die gewichtsnormale Lösung wird also infolge der Kontraktion etwas konzentrierter als die durch Auffüllen gewonnene volumnormale Lösung, und der letzteren dürfen wir deshalb einen osmotischen Druck von rund 45 Atm. (korrigiert) geben. Beim Kochsalz ist also der osmotische Druck proportional der auf das Liter Lösung bezogenen molaren Konzentration; für

0,7 Mol z. B. berechnet sich der Druck zu $7 \cdot 4{,}5 = 31{,}5$ Atm., was zu dem oben aus A abgeleiteten Wert sehr gut stimmt.

Am mangelhaftesten ist die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und „Konzentration" der Lösung, wenn der Gehalt an gelöster Substanz in Gewichtsprozenten der Lösung angegeben wird. Overton berichtet z. B. (1907, p. 798): „Während eine 6,7 %ige Rohrzuckerlösung nur etwa den gleichen Dampfdruck wie eine gleich temperierte 0,67 %ige Kochsalzlösung ausübt, besitzt eine 67 %ige Rohrzuckerlösung fast denselben Dampfdruck wie eine $18^1/_2$ %ige Kochsalzlösung von gleicher Temperatur." Das Verhältnis der gewichtsprozentischen Konzentrationen ist also bei diesen isotonischen Lösungen im ersten Fall 10 : 1, im zweiten nur 3,6 : 1. Es fragt sich, ob die „osmotischen Konzentrationen" (im Sinne Hamburger's, aber auf 1000 g Wasser bezogen), in jedem Lösungspaar einander entsprechen.

Dichte von Rohrzuckerlösungen bei 15° nach Landolt-Börnstein, p. 364. 6 %: 1,02287; 7 %: 1,02692. Daraus interpoliert: 6,7 %: 1,0257. 67 %: 1,33109.

Dichte von Kochsalzlösungen bei 15° nach Gmelin-Kraut:

1 %: 1,00725; 18 %: 1,135; 19 %: 1,143. Daraus interpoliert: 0,67 %: 1,0047; 18,5 %: 1,139.

Die Gehalte der Lösungen in g Substanz pro 100 ccm Lösung werden dann erhalten durch Multiplikation der Gewichtsprozente mit dem spezifischen Gewicht.

Das Molekulargewicht von NaCl ist zu 58,5 angenommen.

Der Dissoziationsgrad α von Kochsalzlösungen bei 18° ist nach Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie II. 1. (1908), p. 231:

Mole im Liter:	0,1	0,2	0,5	1	2	5
α:	0,844	0,805	0,743	0,682	0,595	0,392.

Daraus sind durch graphische Interpolation die für die Berechnung verwendeten Werte abgeleitet; bei 0,115 Mol im Liter ergibt sich für α etwa 0,83, bei 3,6 Mol etwa 0,50.

Die wichtigsten Daten für die Berechnung der osmotischen Konzentrationen unserer Lösungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 8.

	Gewichtsprozent	g in 1000 ccm Lösung	GM in 1000 ccm Lösung	$1 + \alpha$	GM in 1000 g Wasser	GM $(1 + \alpha)$
) Rohrzucker . .	6,7	68,7	0,201		**0,210**	
) Kochsalz . . .	0,67	6,73	0,115	1,83	0,115	**0,210**
) Rohrzucker . .	67	891,77	2,607		**5,84**	
) Kochsalz . . .	18,5	210,7	3,6	1,50	3,88	**5,82**

Nach der früheren Rechnungsweise müsste die 18,5 %ige Kochsalzlösung einen viel höheren osmotischen Druck haben als die 67 %ige Rohrzuckerlösung. Denn die erste enthält 3,6 Mole zur Hälfte dissoziierter Substanz im Liter Lösung, die zweite nur 2,6 Mole nicht ionisierter Substanz. Die Wassermengen, in denen

diese Quantitäten gelöst sind, sind aber recht verschieden groß; das Salz ist in 928 g, der Zucker in 439 g Wasser aufgelöst. Wenn die molekularen Konzentrationen auf 1000 g Wasser bezogen werden, kehrt sich ihr Verhältnis um. Wird nun die Dissoziation der NaCl-Lösung berücksichtigt, so ergibt sich für die Molionen dieser Lösung fast dieselbe Zahl wie für die Moleküle der Zuckerlösung. Vollkommen gleich erscheint die osmotische Konzentration der beiden verdünnteren Lösungen.

In Zukunft wird es bei plasmolytischen Bestimmungen immer nötig sein, genau anzugeben, in welcher Weise die verwendeten Lösungen hergestellt worden sind[9]). Im Text wird man sich dann einer vereinfachten Bezeichnungsweise bedienen dürfen, wenn von Anfang an die Möglichkeit eines Missverständnisses ausgeschlossen wird. Es war bisher üblich, z. B. eine Lösung, die 10 g einer Substanz in 100 ccm enthält, als 10prozentig zu bezeichnen, und das wird der Kürze wegen wohl auch so bleiben. Genau besehen sind diese sogen. „Volumprozente" freilich ein Unding, sobald das spezifische Gewicht der Lösung vom Wert 1 abweicht. Es werden ja in dem Verhältnis 10 : 100 inkommensurable Größen, nämlich das Gewicht des gelösten Körpers und das Volumen der Lösung, aufeinander bezogen.

Ergebnis.

Für plasmolytische Bestimmungen ist unter einer Mollösung, d. h. einer Lösung, die den gleichen Druck entwickelt wie ein auf das Volumen von 1 Liter gebrachtes Mol Gas, eine Lösung zu verstehen, die 1 Mol Substanz in 1000 g Wasser aufgelöst enthält.

Damit ist die Übereinstimmung zwischen der plasmolytischen und der kryoskopischen Methode für die Berechnung des osmotischen Druckes hergestellt.

München, Pflanzenphysiologisches Institut.

Zitierte Literatur.

Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie. 1908.

Berkeley and Hartley, A method of measuring directly high osmotic pressures. Proceed. Roy. Soc. London 73, p. 436, 1904.

Dies. (1906a), The determination of the osmotic pressures of solutions by the measurement of their vapour pressures. Proceed. Roy. Soc. London, Series A, vol. 77, p. 156, 1906.

Dies. (1906b), On the osmotic pressures of some concentrated aqueous solutions. Transact. Roy. Soc. London, Series A, vol. 206, p. 481, 1906.

Bottazzi, Osmotischer Druck und elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeiten der einzelligen, pflanzlichen und tierischen Organismen. Ergebnisse der Physiologie, herausgeg. von Asher und Spiro, 7. Jahrg., p. 161, 1908.

---

9) In einer Arbeit „Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Wasserbewegung" (Flora, Neue Folge, 3. Bd., 1911) habe ich die Zuckerlösungen, von denen p. 239 die Rede ist, schon nach dem Morse'schen Rezept hergestellt; die Angaben über den osmotischen Druck brauchen also nicht korrigiert zu werden.

Cavara, Risultati di una serie di ricerche crioscopiche sui vegetali. Contribuzioni alla biologia vegetale. IV. 1905. (Zitiert nach Bottazzi, der einen Auszug gibt.)

Cohen und Commelin, Osmotische Untersuchungen. Erste Mitteilung. Zeitschr. f. Physikal. Chemie, 24, p. 1—52, 1908.

Dixon and Atkins, On osmotic pressure in plants; and on a thermoelectric method of determining freezing-points. Notes from the Botanical School of Trinity College, Dublin, vol. 2, p. 48, 1910.

Drucker, Umwandlung der Aggregatzustände. In Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 10. Aufl., 3. Bd., 1907, Braunschweig.

Errera, Sur la myriotonie comme unité dans les mesures osmotiques. Acad. roy. de Belgique. Bull. de la classe des sciences. 1901, p. 135.

Ders., Cours de physiologie moléculaire. Brüssel 1907.

Fitting, Die Wasserversorgung und die osmotischen Druckverhältnisse der Wüstenpflanzen. Zeitschr. f. Bot., 3, p. 209, 1911.

Gmelin-Kraut, Handbuch der Anorganischen Chemie.

Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften. Wiesbaden, I. Bd., 1902.

Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 3. Aufl., 1911.

Jost, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. 2. Aufl., 1909, Jena.

Keeble, Practical plant physiology. London 1911.

van Laar, Einige Bemerkungen über den osmotischen Druck. Zeitschr. f. physikal. Chemie, 64, p. 629—632, 1908.

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 3. Aufl., 1905.

Livingston, The rôle of diffusion and osmotic pressure in plants. Chicago 1903.

Morse and Frazer, The osmotic pressure and freezing points of solutions of cane sugar. Amer. chem. journal **34**, p. 1—99, 1905.

Weitere Arbeiten von Morse mit verschiedenen Mitarbeitern ibid. **36**, 1906, p. 1 u. 39. **37**, 1907, p. 324, 425, 558. **38**, 1907, p. 175. **39**, 1908, p. 667. **40**, 1908, p. 1, 194, 266, 325. **41**, 1909, p. 1, 92, 257. **45**, 1911, p. 91, 237, 383, 602.

Nernst, Theoretische Chemie. 5. Aufl., 1907. 6. Aufl., 1909.

Ostwald, Grundriss der Allgemeinen Chemie. 4. Aufl., Leipzig 1909.

Overton, E., Über die osmotischen Eigenschaften der lebenden Pflanzen- und Tierzelle. Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich, 40, 1895, p. 159—201.

Ders., Über den Mechanismus der Resorption und der Sekretion. Nagel's Handbuch der Physiologie des Menschen, II. Bd., 1907, p. 744—898.

Pantanelli, a) Zur Kenntnis der Turgorregulation bei Schimmelpilzen. Jahrb. f. wiss. Bot., 40, p. 303, 1904.

— b) Studi sull albinismo nel regno vegetale. Studio IV. Sul turgore delle cellule albicate. Malpighia, 18, p. 97, 1904.

Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

Ruhland, Untersuchungen über den Kohlehydratstoffwechsel von *Beta vulgaris*. Jahrb. f. wiss. Bot., 50, p. 200, 1911.

Spens, The relation between the osmotic pressure and the vapour pressure in a concentrated solution. Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, vol. 77, p. 234, 1906.

Tröndle, Der Einfluss des Lichtes auf die Permeabilität der Plasmahaut. Jahrb. f. wiss. Bot., 48, p. 171, 1910.

de Vries, Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. Jahrb. f. wiss. Bot. 14, 1884.

Walden, Über organische Lösungs- und Isolierungsmittel. Zeitschr. f. physikal. Chemie, 58, p. 479, 1907.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Biologisches Zentralblatt

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: 32

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

Artikel/Article: Über die Berechnung des osmotischen Druckes. 487-504