Untersuchungen über isotonische Koeffizienten und ihren Nutzen für Permeabilitätsbestimmungen[1]).

Von

H. Fitting.

Einleitung.

Vor einiger Zeit habe ich (1915) über Versuche berichtet, die plasmolytische Methode wesentlich zu verbessern. Es gelang damit nun endlich, zu beweisen, daß Salze, wofür sich das Plasma durchlässig gezeigt hatte, in Konzentrationen, die den plasmolytischen Grenzkonzentrationen nahe sind, die Durchlässigkeit der Plasmahaut für sie selbst in wenigen Stunden sehr stark herabzusetzen, wenn nicht schließlich so gut wie völlig aufzuheben vermögen, längst ehe das Konzentrationsgleichgewicht erreicht ist, mögen die Zellen nun plasmolysiert worden sein oder nicht[2]). Auch war es nun

1) Da ich seit Kriegsbeginn im Heeresdienste tätig gewesen bin, wird es mir jetzt erst möglich, diese Arbeit, die im Sommer 1914 im wesentlichen abgeschlossen wurde, zu veröffentlichen.

2) In dieser Weise dürften wohl auch Beobachtungen in einer seitdem erschienenen Arbeit Ruhlands (1915, S. 459) zu deuten sein. Ruhland sagt dort, Versuche mit *Statice Gmelini* hätten ihn in der Annahme bestärkt, daß das Plasma in plasmolytischem Zustande weniger durchlässig ist als sonst und zwar „vor allem auf Grund des Vergleiches solcher plasmolytischer Messungen mit Versuchen, bei denen ich die Aufnahme von Salz durch unplasmolysierte Zellen analytisch-chemisch verfolgte". Für meine Versuchspflanze, *Rhoeo discolor*, konnte ich zeigen (1915, S. 26 ff.), daß das Salz, nicht die Plasmolysierung, in erster Linie schuld an der Permeabilitätsverminderung ist. Besondere Versuche wären aber notwendig, um festzustellen, ob gleiches für *Statice* gilt. Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, auf eine gewisse Unklarheit in meiner Arbeit hinzuweisen. Auf S. 27 heißt es da, aus meinen Versuchen folge, daß die Plasmolyse keinen deutlichen Einfluß auf die Durchlässigkeit habe. Ich wollte aber nur ausdrücken, daß die Plasmolyse den Einfluß des Salzes nicht verstärkt und daß nicht erst die Plasmolyse, sondern bereits das Salz, auch in nicht plasmolysierender Konzentration, die Permeabilität herabsetzt. Ob nicht auch die Plasmolyse als solche einen gewissen, ungefähr dem des Salzes entsprechenden Einfluß auf die Durchlässigkeit der Plasmahaut

möglich, mit dieser Methode die Permeabilitätsänderungen des Plasma für die Salze ziemlich genau quantitativ zeitlich zu verfolgen. So konnte ich z. B. feststellen, daß von Kalisalpeter in der Zeit zwischen den ersten beiden Ablesungen, d. h. 15 Minuten und 30 Minuten nach Versuchsbeginn, also in 15 Minuten etwa 0,0025 GM, in der darauf folgenden halben Stunde 0,0025 – 0,005 GM Salz in die permeabelsten Zellen von *Rhoeo discolor* eindringt[1]).

Nur für die erste Versuchsviertelstunde nach Übertragung der Zellen in die Salzlösungen vermochte die Methode keinen Aufschluß über die aufgenommene Salzmenge zu geben. So entstand die Frage, ob man vielleicht auf andere Weise, z. B. aus den isotonischen Koeffizienten, Rückschlüsse darauf machen könnte, wie es bekanntlich u. a. Lepeschkin (1908, 1909a u. b, 1911) und Tröndle (1910) versucht haben. Daß es mit den Verbesserungen der plasmolytischen Methode gelingen müßte, diese Koeffizienten des osmotischen Druckes viel genauer zu bestimmen, als es bisher geschehen, war jedenfalls von vornherein klar. Hatte doch z. B. De Vries (1884, 1888, 1889), dem wir die ersten bahnbrechenden Untersuchungen in dieser Hinsicht verdanken, die Zellen frühestens erst 2 Stunden, meist sogar erst 4--5 Stunden nach der Übertragung in die Salzlösungen untersucht, also nach Ablauf einer Zeit, die vollauf genügte, um nach meinen Beobachtungen die Plasmolyse in den Alkalisalzen wenigstens während der guten Jahreszeit, in der die Zellen für die Salze leicht durchlässig sind, stark zurückgehen zu lassen. Auch waren, wie ich zeigen konnte, die Konzentrationsdifferenzen zwischen den Lösungen zu groß, als daß es damit möglich gewesen wäre, die Grenzlösungen mit hinreichender Sicherheit zu bestimmen. Zudem konnte bei so langer

für Salze hat, ist ja durch meine Versuche noch nicht entschieden, aber auch nicht durch die Ruhlands.

1) Selbstverständlich sind diese Mengen auf das Volum der Zellflüssigkeit zu beziehen. Wie außerordentlich geringe Salzmengen durch die plasmolytische Methode noch bestimmt werden können, geht aus folgender Berechnung hervor: Meine Salzlösungen unterschieden sich um 0,0025 GM Kalisalpeter, d. h. um 5 mg Salz auf 20 ccm Flüssigkeit (vgl. 1915, S. 7). Angenommen die Schnitte entsprächen ungefähr 1 cmm Flüssigkeit, so bedeutet Aufnahme von 0,0025 GM Salz 0,00025 mg für den ganzen Schnitt, wenn das Salz in alle Zellen gleichmäßig eingedrungen ist. Auf eine jede Epidermiszelle kommen davon natürlich nur winzige Bruchteile. Das Volum einer solchen Zelle beträgt etwa 0,0003—0,0007 cmm; dem entspräche eine Salzaufnahme von ungefähr 0,000000025 bis 0,000000175 mg Salz!

Versuchsdauer die von mir nicht selten beobachtete Exosmose bei den *Rhoeo*-Zellen störend in Betracht kommen, wenn man nicht für besondere Vorsichtsmaßregeln sorgt. Schließlich habe ich festgestellt, daß wir auch bezüglich der Plasmolyse in Rohrzucker noch nicht klar sehen, so daß einige Autoren, wie z. B. Tröndle, in den Fehler verfallen zu sein scheinen, die Plasmolyse viel eher als beendet zu betrachten, als es tatsächlich der Fall ist. So hielt ich es zunächst einmal für nötig, die plasmolytische Methode auch für eine möglichst genaue Bestimmung der isotonischen Koeffizienten weiter auszubauen. Das machte keinerlei Schwierigkeiten mehr, wenn auch die genaue Bestimmung der Koeffizienten viel mühsamer ist, als man bisher wohl gemeint hat.

Vertieft man sich nun aber in die Frage, welche Schlüsse aus den Koeffizienten auf die Permeabilitätsverhältnisse gezogen werden können, so sieht man bald, daß sie längst nicht so einfach zu lösen ist, wie es nach dem Vorgehen der genannten Autoren scheinen könnte. Man muß zunächst über die Lehrbücher der physikalischen Chemie hinaus den gegenwärtigen Stand der Theorie der Lösungen überblicken, um sich eines Teiles der Schwierigkeiten klar bewußt zu werden, die hier bestehen. Ein anderer Teil hat darin seinen Grund, daß außer der Permeabilität für das Salz noch andere Faktoren Einfluß auf die Koeffizienten haben können. So muß sich notwendig mit der neuen Bestimmung der isotonischen Koeffizienten eine eingehende Kritik der Bemühungen verbinden, diese Werte für Permeabilitätsfragen nutzbar zu machen. Es wird sich dabei zeigen, daß man zurzeit nur recht wenig sichere Schlüsse aus ihnen in dieser Hinsicht ziehen kann, worauf ich ja in meiner früheren Arbeit bereits hingewiesen habe (1915, S. 29 u. 56). Wenn ich also mit dieser Arbeit auf diesem Wege kaum etwas zur Lösung der eigentlichen Fragestellung beizutragen vermag, so schien es mir doch zur Verhütung zweckloser Untersuchungen nicht ganz unangebracht, einmal nachdrücklich auf die sehr engen Grenzen hinzuweisen, die der Verwendung der isotonischen Koeffizienten für die Bestimmung der Plasmadurchlässigkeit leider gezogen sind, und zu zeigen, aus welchen Gründen viele der bisher plasmolytisch ermittelten Koeffizienten wenig Vertrauen verdienen.

Die Frage ist nicht unberechtigt, ob es denn unter solchen Umständen weiterhin überhaupt Sinn hat, Zeit an eine genaue Bestimmung dieser Koeffizienten zu wenden. Ich glaube sie doch nicht mit nein beantworten zu können. Schon immer hat man es

als unangenehm empfunden, daß die osmotischen Druckwerte der Lösungen nicht mit genügender Genauigkeit direkt bestimmt werden konnten. Man denke an die jahrzehntelange Arbeit, die es von den ersten bahnbrechenden Messungen Pfeffers bis zu den, scheint es, recht genauen Messungen des Amerikaners Morse gekostet hat, auch nur für einen Körper, nämlich Rohrzucker, den Druck einigermaßen richtig zu ermitteln! Für die meisten anderen wässerigen Lösungen scheitert bekanntlich die Messung an der nicht genügenden Semipermeabilität der Niederschlagsmembranen. Hier vermöchten nun vielleicht wesentlich verbesserte isotonische Koeffizienten sehr gute Dienste zu leisten, wie sie künftighin mit der plasmolytischen Methode vielleicht werden bestimmt werden können. Wenn man den osmotischen Druck von Rohrzucker durch direkte Messung für eine bestimmte Temperatur kennt und wenn man für dieselbe Temperatur dann auf plasmolytischem Wege die isotonischen Koeffizienten für Salze hinreichend genau ermittelt hat, so weiß man zum mindesten, welche Salz- und Zuckerlösungen bei der Versuchstemperatur gleichen osmotischen Druck haben. Vorbedingung dafür wäre freilich, daß die Plasmahäute für die benutzten Lösungen während der zur Bestimmung nötigen Zeit nicht wesentlich permeabel sind und andere Fehlerquellen ausgeschaltet werden können. Diese Schwierigkeit zu überwinden, ist bei Zucker und bei manchen Salzen vielleicht bloß eine Frage der Zeit und beharrlich darauf gerichteter Bemühungen. Konnte ich doch in der schon öfters erwähnten Abhandlung zeigen, daß die Permeabilität, abgesehen von der ersten Versuchsviertelstunde, für die wir die Permeabilität noch nicht kennen, selbst für stark permeable Salze sehr, zumal jahreszeitlich, verschieden, im Winter nahezu gleich Null ist. Wenn wir erst die Außenfaktoren kennen, von denen die Variabilität der Durchlässigkeit abhängig ist, was gewiß nun bald der Fall sein wird, so dürften wir bei gewissen Versuchsobjekten in der Lage sein, die isotonischen Koeffizienten plasmolytisch mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Wenn auch dann diese verbesserten Werte vielleicht nicht, wie früher die ersten annähernd ermittelten, für die Theorie der Lösungen von Bedeutung sein werden, so könnten sie doch der Physiologie möglicherweise zu neuen wertvollen Einsichten verhelfen. Würde man z. B. solche Koeffizienten als Vergleichswerte zugrunde legen, so könnte man sie bei genügender Umsicht vielleicht zu gewissen Rückschlüssen für Permeabilitätsfragen verwenden. Außerdem ist

ja auch für die Physiologie die möglichst genaue Kenntnis der osmotischen Druckwerte der Salze von großer Wichtigkeit.

Meine Versuche beziehen sich wieder sämtlich auf die Blätter von *Rhoeo discolor*. Vielleicht gelingt es später, für die besonderen Bedürfnisse, die bei der Messung der isotonischen Koeffizienten sich einstellen, noch geeignetere Objekte zu finden. Alles, was ich über meine Versuchspflanze in meiner früheren Arbeit gesagt habe, gilt auch hier. Über die verwendete Methodik und über die dabei zu berücksichtigenden Fehlerquellen und -grenzen orientiert ebenfalls das an jener Stelle Gesagte. Ein großer Vorzug der von mir benutzten Methode, die mit sehr feinen Abstufungen der Konzentrationen arbeitet, besteht darin, daß sich eine jede Einzelmessung nicht bloß auf eine einzige Salzlösung und die entsprechende Zuckerlösung erstreckt, sondern daß zu gleicher Zeit an anderen nahe benachbarten Zellen, die in ein wenig schwächere und stärkere Salzlösungen übertragen wurden, die Richtigkeit einer jeden Messung an mehreren Schnitten kontrolliert werden kann (vgl. die Versuche 5—7). Mit ganz besonderer Sorgfalt und Genauigkeit habe ich die Bestimmung der Koeffizienten für Kalisalpeter ausgeführt, womit ich ja auch früher am meisten gearbeitet hatte.

Abschnitt I.

Die isotonischen Koeffizienten für Kalisalpeter und Rohrzucker.

Der Bestimmung mußte eine genauere Untersuchung darüber vorausgehen, wie die Plasmolyse in Rohrzucker verläuft. Das ist bisher, soweit ich sehe, niemals hinreichend genau festgestellt worden. Selbstverständlich war dabei sehr sorgfältig auf die möglichen Fehler durch Exosmose (vgl. 1915, S. 10 ff.) zu achten. Deshalb habe ich für die Versuche hauptsächlich Schnitte benutzt, die zuvor längere Zeit in Wasser gelegen hatten. Ich will mich mit der Mitteilung einiger Versuche begnügen, da alle übereinstimmend verliefen.

Versuch 1. 16. 9. 1913. Bonn. 2 Stunden in H_2O, dann in

	0,16	0,167	0,173	0,18	0,187 GM Zucker
nach 15 Min.	0	0	v—$^1/_3$	$^3/_4$	pl
„ 15 „	0	0	$^1/_2$—$^3/_4$	∞	pl
„ 30 „	0	0	pl	pl	pl
„ 60 „	0	gv	pl	pl	pl
„ 90 „	0	gv	pl	pl	pl

die entsprechenden Schnitte der parallelen Längsreihe 6 Stunden in H_2O, danach in:

	0,167	0,173	0,18	0,187	0,193	0,2 GM Zucker
nach 15 Min.	0	0	v	0	v	pl
„ 15 „	0	0	$^1/_2$—$^3/_4$	v—$^1/_2$	∞	pl
„ 30 „	0	gv	∞	pl	pl	pl
„ 60 „	0	v—$^1/_3$	∞	pl	pl	pl
„ 60 „	0	v—$^1/_3$	∞	pl	pl	pl
„ 11 Stdn.	0	0	∞	pl	pl	pl

Versuch 2. 17. 9. 1913. Bonn. 12 Stunden in H_2O, danach in Zucker:

	0,16	0,167	0,173	0,18	0,187	0,193	0,2	0,207 GM
nach 15 Min.	0	0	0	v	gv	∞	$^1/_3$—$^1/_2$	pl
„ 15 „	0	gv	0	$^1/_3$	∞	pl	pl	pl
„ 30 „	0	$^1/_3$	v	$^3/_4$	∞	pl	pl	pl
„ 15 „	0	$^1/_2$	v	$^3/_4$	∞	pl	pl	pl
„ 45 „	0	$^3/_4$	v—$^1/_3$	∞	pl	pl	pl	pl
„ 60 „	0	$^3/_4$	v—$^1/_3$	∞	pl	pl	pl	pl
„ 60 „	0	$^3/_4$	v—$^1/_3$	∞	pl	pl	pl	pl

die Plättchen der parallelen Längsreihe 21 Stunden in H_2O, dann in Zucker:

	0,153	0,16	0,167	0,173	0,18	0,187	0,193 GM
nach 30 Min.	0	0	$^1/_2$—$^3/_4$	$^3/_4$	pl	pl	pl
„ 30 „	0	0	$^3/_4$	$^3/_4$	pl	pl	pl
„ 60 „	0	0	pl	pl	pl	pl	pl
„ 60 „	0	0	pl	pl	pl	pl	pl
„ 12 Stdn.	0	0	0	0	0	pl	pl

Versuch 3. 17. 9. 1913. Bonn. Die Plättchen einer Längsreihe abwechselnd direkt in die Zuckerlösung und für 13 Stunden in H_2O übertragen.

a) Direkt in Zucker plasmolysiert:

	0,18	0,187	0,193	0,2	0,207	0,213	0,22 GM
nach 30 Min.	0	0	gv	v	∞	pl	pl
„ 30 „	0	0	v	$^3/_4$	pl	pl	pl
„ 60 „	0	0	v	$^3/_4$	pl	pl	pl
„ 60 „	0	0	v	$^3/_4$	pl	pl	pl
„ 22 Stdn.	0	0	0	0	gv	v	∞

b) 13 Stunden in H_2O, dann in Zucker:

	0,18	0,187	0,193	0,2	0,207 GM
nach 30 Min.	0	0	gv	∞	∞
„ 30 „	0	0	v	pl	pl
„ 60 „	0	0	v—$^1/_3$	pl	pl
„ 120 „	0	0	v—$^1/_3$	pl	pl

Versuch 4. 17. 9. 1913. Bonn. Wie im vorigen Versuche.

a) Direkt in Zucker plasmolysiert:

	0,187	0,193	0,2	0,207	0,213 GM
nach 90 Min.	0	0	$^1/_3$—$^1/_2$	∞	pl
„ 30 „	0	0	$^1/_2$	∞	pl
„ 90 „	0	0	$^3/_4$	∞	pl
„ 105 „	0	gv	$^3/_4$—∞	∞	pl

b) 5 Stunden in H_2O, dann in Zucker:

	0,173	0,18	0,187	0,193	0,2 GM
nach 45 Min.	0	0	$^1/_2$	∞	pl
„ 75 „	0	gv	$^3/_4$	∞	pl
„ 90 „	0	gv	$^3/_4$	∞	pl

Die Versuche zeigen, daß das plasmolytische Gleichgewicht nicht vor ein $1^1/_2$—2 Stunden erreicht wird. Da die Permeabilität für Rohrzucker sehr gering zu sein scheint, so tut man jedenfalls gut, erst die Beobachtung nach zwei Stunden als die entscheidende anzusehen. Auch im Winter ist diese Zeit ausreichend. Der letzte Versuch zeigt ferner, daß in der Tat die Exosmose sich störend geltend machen kann, wie notwendig es also unter Umständen ist, die Plättchen zuvor genügend lange zu wässern. Schließlich geht aus den Versuchen hervor, daß die Durchlässigkeit der Protoplasten für Zucker, wenigstens nach Ablauf der ersten Versuchsstunde, offenbar nur ganz außerordentlich gering ist, wenn sich auch bei genügend langer Dauer der Versuche schließlich ein geringer Rückgang der Plasmolyse bemerkbar macht, der aber auch in anderer Weise gedeutet werden könnte.

Daß das plasmolytische Gleichgewicht in Kalisalpeter so sehr viel schneller als in Rohrzucker erreicht wird (im Sommer gewöhnlich schon nach einer Viertelstunde, im Winter meist nach einer halben Stunde), ist nicht weiter auffallend, wenn man z. B. daran denkt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Zuckers viel geringer ist als die des Salpeters: So ist der Diffusionskoeffizient für eine 0,3 Mol. Rohrzuckerlösung bei 18,5° C 0,31 (Thovert nach Landolt-Börnstein, 1912, S. 54b), für eine 0,25molige bei 20° C 0,368 (nach Oeholm, ebenda, S. 54b); dagegen für eine 0,02 GM Kalisalpeterlösung bei 17,6° C 1,28 (Thovert, ebenda, S. 54a), für eine 0,3 GM bei 17,6° C 1,26 (Thovert). Sonach würden sich die Diffusionsgeschwindigkeiten der in Betracht kommenden Lösungen, etwa für H_2O, verhalten wie 0,368 : 1,27 = 0,3 : 1; d. h. der Zucker

diffundiert etwa $^1/_3$ so schnell wie das Salz. Ob nicht außerdem die Zellulosemembranen der Diffusion des Zuckers in den Zellraum größere Widerstände als dem Salze entgegensetzen, darüber wissen wir überhaupt noch gar nichts, von anderen in Betracht kommenden Möglichkeiten ganz abzusehen.

Für die Bestimmung der isotonischen Koeffizienten ergeben sich aus allen meinen Beobachtungen folgende Forderungen: man muß die Schnitte in dem Salze bereits eine Viertelstunde nach der Übertragung in die Lösungen und vorsichtshalber dann noch zweimal nach je einer Viertelstunde untersuchen, weil die Plasmolyse in wenig durchlässigen Zellen meist auch noch während der zweiten Viertelstunde verstärkt wird (vgl. Fitting, 1915, S. 15), die Schnitte in den Rohrzuckerlösungen dagegen erst nach $1^1/_2$—2 Stunden.

Das Molekulargewicht des Kalisalpeters habe ich zu 101,12, das des Rohrzuckers zu 342,18 genommen. Die Versuche fanden in der Weise statt, daß zunächst der isotonische Koeffizient ungefähr (1,6) ermittelt wurde, wonach die Schnitte einer Längsreihe ihrer Aufeinanderfolge entsprechend abwechselnd in die annähernd als isosmotisch ermittelten Kalisalpeter- und Zuckerlösungen übertragen wurden, nach so langer Wässerung in dest. Wasser, daß die Exosmose als beendigt angesehen werden konnte. Wenn auch erfahrungsgemäß der osmotische Druck in den Zellen der Blattmittelrippe nicht überall ganz gleich ist, so sind die Unterschiede zwischen den Zellen nahe benachbarter Schnitte einer Längshälfte der Rippe doch meist nur sehr klein (vgl. Fitting, 1915, S. 9ff.).

Zur Beurteilung der Versuche ist es noch notwendig, sich über die Genauigkeit klar zu werden, mit der nach meiner Methode die einzelnen Messungen möglich sind.

Als Stammlösung diente stets eine Lösung von $^1/_3$ GM Rohrzucker. Bei den Konzentrationsunterschieden richtete ich mich nach den Salpeterlösungen. Allerdings war es unmöglich, die Zucker- und Salpeterlösungen ganz genau gleich zu machen. Es entsprechen nämlich

KNO_3	0,1	0,1025	0,105	0,1075	0,11	0,1125	usw. GM.,
Rohrz.	0,16	0,164	0,168	0,172	0,176	0,18	

d. h. ich müßte meine Stammlösung in folgender Weise verdünnen:

	9,6	9,84	10,08	10,32	10,56	10,8	ccm Zucker,
+	10,4	10,16	9,92	9,68	9,44	9,2	„ H_2O.

Da meine Büretten so feine Ablesungen nicht erlauben, so habe ich diese Zahlen auf die erste Dezimale oder auf die Zahl 5 der zweiten abgerundet, also genommen:

	9,6	9,85	10,1	10,3	10,55	10,8	ccm	usw. Zucker,
+	10,4	10,15	9,9	9,7	9,45	9,2	„	„ H_2O.

Die möglichen Fehler der Bürettenablesungen sind auch hier wieder $\pm$ n/800 = 0,00042 GM. Jene Fehler durch die Abrundung sind in maximo gleich $\pm$ 0,00033 GM. Die möglichen Fehler in der Genauigkeit der Zuckerkonzentrationen betragen also im ganzen 0,00042 + 0,00033 = $\pm$ 0,00075 GM, bei den Salpeterlösungen $\pm$ 0,0003125 GM. Daraus aber folgt, daß die Lösungen eine Ungenauigkeit der aus den Einzelmessungen berechneten isotonischen Koeffizienten um $\pm$ 0,01 bedingen können. Ist also 0,1 GM KNO_3 isosmotisch gefunden mit 0,16 GM Zucker, so ist i = 1,6 $\pm$ 0,01. Dazu können aber noch die Fehler bei der Schätzung der Plasmolyse kommen. Ich habe bei allen Bestimmungen wieder wie früher die Kalisalpeterlösungen um 0,0025 GM verschieden genommen. Es ist wichtig, zu beurteilen, wie die isotonischen Koeffizienten sich ändern, wenn eine Zuckerlösung nicht genau einer Salpeterlösung in der plasmolysierenden Wirkung entspricht. Ich betrachte, um darüber Klarheit zu schaffen, folgende Lösungen:

KNO_3	0,0975	0,1	0,1025	0,105	0,1075	0,11	usw. GM,
Zucker	0,156	0,16	0,164	0,168	0,172	0,176	„ „ .

Entspricht an plasmolysierender Wirkung 0,1 GM KNO_3 = 0,16 GM Zucker, so ist i = 0,16 $\pm$ 0,01; würde dagegen 0,1 GM gleich sein 0,164 GM, so würde sich der isotonische Koeffizient natürlich von 1,6 $\pm$ 0,01 zu 1,64 $\pm$ 0,01 ändern. Solche Verschiedenheiten sind direkt ablesbar. Sehr häufig kommt es nun aber bei Schnittserien vor, daß die Wirkung einer Salpeterlösung nicht genau einer Zuckerlösung entspricht, sondern stärker ist als die eine, aber schwächer als die folgende, konzentriertere Zuckerlösung. Dann bleibt nichts Anderes übrig, wie das Mittel zwischen den beiden Lösungen als die „richtige“ Lösung anzunehmen, da eine genauere Schätzung unmöglich ist. Da die geschätzten Werte aber auch dichter an den anderen liegen können, so wächst bei ihnen die Unsicherheit um mindestens $\pm$ 0,01, also auf mindestens $\pm$ 0,02. Bedenkt man schließlich, daß ganz geringe Verschiedenheiten im osmotischen Drucke der Zellen benachbarter Schnitte

vorkommen können, so wird man die möglichen Fehler der Meßmethode, wie sie sich aus allen Umständen ergeben, sogar zu ± 0,02 bis 0,04 einschätzen müssen. Eine größere Genauigkeit der Bestimmung ist also selbst bei dieser ungewöhnlich günstigen Versuchspflanze nicht möglich, wird sich aller Voraussicht nach durch weitere Vervollkommnung der Meßmethoden auch kaum erzielen lassen. Solche Bemühungen erscheinen auch deshalb unnötig, weil in dem aus sehr vielen Einzelwerten berechneten Mittelwerte solche Fehler sich gegenseitig aufheben müssen.

Um einen Einblick in den Verlauf der Einzelmessungen zu geben, möchte ich zunächst ein paar Versuche ausführlich mitteilen.

Versuch 5. *Rhoeo discolor.* 24. Oktober 1913. Bonn.

Vom 23. 10. 10^{h} pm bis 24. 10. 9^{10h} am (= 11 Stunden) in Wasser. Danach die Schnitte einer Längshälfte der Mittelrippe ihrer Reihenfolge entsprechend abwechselnd in KNO_3 und die jeweils darunter vermerkten Zuckerlösungen:

	0,1025	0,105	0,1075	0,11	0,1125	0,115	0,1175 GM KNO_3
nach 15 Min.	0	0	$^1/_2$	$^3/_4$	∞	pl	pl
„ 15 „	0	0	$^1/_3$	$^1/_2$—$^3/_4$	∞	∞	pl
	0,168	0,1717	0,1758	0,18	0,1842	0,1883	0,1917 GM Zucker
„ 2 Stdn.	0	gv	$^1/_2$	∞	pl	pl	pl

Demnach sind isotonisch ungefähr

0,1075 GM KNO_3 = 0,1758 GM Zucker,

und i ist 1,635.

Versuch 6. *Rhoeo discolor.* 24. Oktober 1913. Bonn.

Vom 23. 10. 10^{h} pm bis 24. 10. 12^{55h} pm (= 15 Stunden) in Wasser. Dann wie bei vorigem Versuche in

	0,1075	0,11	0,1125	0,115	0,1175	0,12 GM KNO_3
nach 15 Min.	0	gv	v	$^1/_2$	$^3/_4$	∞
„ 15 „	0	v	v—$^1/_3$	$^3/_4$	∞	pl
„ 15 „	0	v	v	$^3/_4$	∞	pl
	0,1758	0,18	0,1842	0,1883	0,1917	0,1958 GM Zucker
„ 2 Stdn.	0	0	gv	$^3/_4$	∞	pl

Isotonisch sind 0,115 GM KNO_3 und 0,1883 GM Zucker, also ist i = 1,64.

Versuch 7. *Rhoeo discolor.* 10. November 1913. Bonn.

Vom 8. 11. 9^{50h} pm bis 10. 11. 9^{20h} am (= $35^1/_2$ Stunden) in Wasser. Dann in

	0,12	0,1225	0,125	0,1275	0,13	0,1325	0,135 GM KNO_3
nach 15 Min	0	0	0	gv	$^1/_3$	$^1/_2$	$^3/_4$
„ 15 „	0	gv	$^1/_3$	$^3/_4$	∞	pl	pl
„ 30 „	0	gv	$^1/_3$	$^3/_4$	∞	pl	pl
	0,1958	0,2	0,2042	0,2083	0,2117	0,2158 GM Zucker	
„ 2 Stdn.	0	0	$^1/_3$	$^3/_4$	∞	pl	

Isotonisch sind 0,1275 GM KNO_3 und 0,2083 GM Zucker, also ist i gleich 1,634.

Zur Beurteilung der Verschiedenheiten zwischen den isotonischen Koeffizienten möge die folgende Zusammenstellung dienen:

Versuch	Datum		In Wasser	Isotonische Lösungen KNO_3		Zucker	i
8	25. 6. 1912	Hamburg	18 Stdn.	0,12 GM	=	0,1958 GM	1,63
9	25. 6. 1912	„	18 „	0,1 „	=	0,1641 „	1,64
10	23. 2. 1912	„	21 „	0,13 „	=	zw. 0,2158 u. 0,22 „	1,68
11	24. 9. 1913	Bonn	20 „	0,1 „	=	0,1641 „	1,64
12	24. 9. 1913	„	11 „	0,1 „	=	0,1641 „	1,64
13	24. 9. 1913	„	11 „	0,1 „	=	0,1641 „	1,64
14	24. 9. 1913	„	11 „	0,1 „	=	0,1641 „	1,64
15	26. 9. 1913	„	14 „	0,12 „	=	0,2 „	1,67
16	26. 9. 1913	„	12 „	0,1 „	=	0,1641 „	1,64
17	26. 9. 1913	„	20 „	0,12 „	=	0,1883 „	1,57
18	23. 10. 1913	„	5 „	0,12 „	=	zw. 0,1917 u. 0,196 „	1,62
19	4. 11. 1913	„	6 „	0,11 „	=	zw. 0,1758 u. 0,18 „	1,62
20	7. 11. 1913	„	8 „	0,09 „	=	0,16 „	1,77
21	24. 10. 1913	„	11 „	0,11 „	=	0,18 „	1,64
22	23. 10. 1913	„	13 „	0,11 „	=	0,18 „	1,64
23	24. 10. 1913	„	14 „	0,12 „	=	0,1958 „	1,63
24	24. 10. 1913	„	11 „	0,11 „	=	zw. 0,1758 u. 0,18 „	1,62
25	25. 10. 1913	„	21 „	0,11 „	=	zw. 0,1717 u. 0,1758 „	1,58
26	25. 10. 1913	„	24 „	0,12 „	=	0,1958 „	1,63

Abgesehen von einigen wenigen Versuchen (4), wobei der isotonische Koeffizient größer als 1,7 gefunden wurde, und abgesehen von einigen, worin ohne zuvorige Wässerung starke Exosmose stattgefunden hatte, erhalte ich als Mittelwert des isotonischen Koeffizienten aus meinen 30 besonders sorgfältigen Messungen an entsprechend vielen Blättern für Salpeter, Zucker gleich 1 gesetzt, *1,64* für 0,09 bis 0,12 GM KNO_3.

Wenn während der Messung als Folge ungenügender Wässerung nachweisbar stärkere Exosmose statthat, so wird dadurch, wie leicht einzusehen, der isotonische Koeffizient gedrückt, also kleiner gefunden (so in einem Versuche, vor dem die Schnitte überhaupt nicht gewässert worden waren, zu 1,57, in einem zweiten desgleichen zu 1,56). Beachtenswerter sind die vier Versuche, bei denen der Koeffizient größer als 1,7 war. Als Koeffizienten bekam ich da 1,7, 1,71, 1,77, 1,78. Welche Umstände daran schuld sind,

kann ich nicht sagen. Die Annahme, daß kleine Verschiedenheiten des osmotischen Druckes in den aufeinander folgenden Schnitten dabei in Betracht kommen, ist sicher nicht richtig; denn die Isotonie wurde, wie bei allen Versuchen, nicht nur an einem Plättchen, sondern an mehreren aufeinander folgenden beurteilt. Ich möchte die beiden Einzelmessungen, die die letzten besonders abweichenden Koeffizienten geliefert haben, hier ausführlich mitteilen.

Versuch 27. *Rhoeo discolor*. 7. November 1913. Bonn.

Schnitte von 10^h am bis 6^{15h} pm (= 8 Stunden) in Wasser. Dann in

	0,0925	0,095	0,0975	0,1	0,1025	0,105	0,1075 GM KNO_3
nach 15 Min.	0	$^1/_3$	$^1/_2$—$^3/_4$	∞	pl	pl	pl
„ 15 „	0	$^1/_3$	$^1/_2$—$^3/_4$	∞	pl	pl	pl
„ 30 „	0	$^1/_3$	$^1/_2$—$^3/_4$	∞	pl	pl	pl
	0,1517	0,1558	0,16	0,164	0,168	0,1717	0,1758 GM Zucker
„ 2 Stdn.	0	0	0	0	$^1/_3$	$^3/_4$	pl

Also ist isotonisch 0,095 GM KNO_3 und 0,168 GM Zucker und i ist 1,77.

Versuch 28. *Rhoeo discolor*. 29. Oktober 1913. Bonn.

Nur von 6^{15h} bis 6^{25} pm (= 10 Minuten) in Wasser. Dann in

	0,1025	0,105	0,1075	0,11	0,1125	0,115	0,1175	0,12	0,1225
					GM KNO_3				
nach 15 Min.	gv	v	$^1/_2$	$^1/_2$—$^3/_4$	$^3/_4$	∞	∞	pl	pl
„ 15 „	0	gv	v—$^1/_3$	$^1/_3$	$^1/_2$	$^3/_4$	$^3/_4$	pl	pl
„ 30 „	0	0	0	0	0	gv	0	$^1/_2$	$^3/_4$
	0,168	0,1717	0,1758	0,18	0,1842	0,1883	0,1917	0,1958	0,2
					GM Zucker				
nach 2 Stdn.	0	0	0	gv	gv	gv	$^1/_2$	∞	pl

Also ist isotonisch 0,1075 GM KNO_3 und 0,1917 GM Zucker und i ist 1,783.

Ich bemerke ausdrücklich, daß zu diesen Versuchen die gleichen Lösungen gedient hatten, womit bei anderen Blättern der isotonische Koeffizient zu 1,64 gefunden worden war. Übrigens habe ich bei einer nochmaligen Bestimmung der Koeffizienten im März 1916 wiederum vereinzelt derartig abnorm große Werte erhalten (vgl. Versuche 30 u. 35 auf S. 585). Sonst aber waren bei allen Einzelmessungen die Koeffizienten von ähnlicher Größenordnung wie bei den oben mitgeteilten. Zur Beurteilung meiner Messungen ist es nicht unwichtig, zu beachten, daß meine Salz- und Zuckerlösungen derartig abgestuft sind, daß der Koeffizient sich ungefähr um 0,04 verschiebt, wenn für einen Schnitt eine Salpeterlösung nicht der zugeordneten, sondern der folgenden oder vorausgehenden

Zuckerlösung „isosmotisch“ ist. Mit anderen Worten: Differenzen von 0,04 kann ich mit meinen Lösungen direkt ablesen. Wenn ich also i nicht gleich 1,64, sondern etwa gleich 1,78 gefunden habe, so heißt das, die Salpeterlösung war nicht der isotonisch, die dem i-Werte 0,164 entsprechen würde, sondern ungefähr der vierten darauf folgenden.

De Vries (1884, S. 453) hat den Koeffizienten bei *Rhoeo* nur in einem Versuche direkt bestimmt, und zwar nach 4 Stunden Aufenthalt der Schnitte in den Lösungen zu 1,615, bezogen auf Zucker gleich 1. In derselben Arbeit hat er später i für Rohrzucker als Mittel aus den Messungen mit verschiedenen Methoden zu 1,88, bezogen auf Kalisalpeter gleich 3, also für Salpeter, bezogen auf Zucker gleich 1, zu 1,596 angegeben[1]). Lepeschkin (1911, S. 352) hat als Mittel aus 12 Messungen für *Rhoeo* i gleich 1,577 (Zucker gleich 1) gefunden. Beide Autoren haben also für Konzentrationen, die den meinigen ungefähr entsprechen, zu kleine isotonische Koeffizienten erhalten.

Abschnitt II. Die Verwendung der isotonischen Koeffizienten für Permeabilitätsmessungen.

Wie weit lassen sich nun aus den isotonischen Koeffizienten Rückschlüsse auf die Permeabilität des Plasma für das Salz machen? Bekanntlich haben Lepeschkin (1908, S. 206; 1909a; 1909b, S. 326 ff.; 1911, S. 351) und Tröndle (1910, S. 183), ihnen folgend auch Ruhland (1909, S. 762; 1913; 1915, S. 460 ff.), diese Koeffizienten dazu benutzt, „Permeabilitätskoeffizienten“ zu berechnen, die der Ausdruck für die Permeabilität sein sollen. Der Grundgedanke ihrer Methode ist folgender: Die durch die Plasmolyse ermittelten isotonischen Koeffizienten geben das umgekehrte Verhältnis der Konzentrationen, in räumlicher Konzentration berechnet, an, in dem zwei Lösungen von gleichem osmotischen Druck zueinander stehen. Nach van't Hoffs Theorie der Lösungen kann man die Koeffizienten, die nach dieser Theorie zugleich zeigen, in welchem Verhältnisse die osmotischen Drucke zweier räumlich gleich konzentrierter Lösungen zueinander stehen, bekanntlich auf ganz

1) In einer späteren Arbeit (1888, S. 425) setzt er i für Rohrzucker gleich 1,81, für Salpeter gleich 3, woraus folgen würde für Salpeter 1,66, bezogen auf Zucker gleich 1. In den Wert 1,81 muß sich aber wohl ein Druckfehler eingeschlichen haben; gemeint ist, wie aus der Tabelle auf S. 427 hervorgeht, auch hier 1,88.

verschiedene Weise erhalten, z. B. aus den osmotischen Drucken, aus den Gefrierpunktserniedrigungen, aus den Dampfdrucken, aus den Siedepunktserhöhungen, aus den elektrischen Leitfähigkeiten. Lepeschkin und Tröndle und, soweit ich sehe, auch die Autoren, die ihnen folgen, sind nun ohne weiteres der Meinung, daß etwaige Unterschiede zwischen den plasmolytisch bestimmten und den auf physikalisch-chemischen Wegen ermittelten „isotonischen" Koeffizienten eben nur auf der Permeabilität des Plasma für das Salz beruhen und zu ihrer Bestimmung dienen können.

Gegen dieses Vorgehen erheben sich aber sehr wichtige Bedenken physiologischer und physikalisch-chemischer Art.

1. Physiologische Bedenken. Solche treffen das Verfahren dieser Autoren vielleicht mehr als die Methode an sich und lassen sich künftighin, z. T. wenigstens, wohl ausschalten. Sie beziehen sich nämlich auf die wenig genaue Art, wie die Koeffizienten von ihnen bestimmt worden sind. Nach meinen Erfahrungen kann nur eine sehr eingehende Kenntnis der Versuchsobjekte vor groben Fehlern schützen. Was man durch die Plasmolyse in den isotonischen Koeffizienten ermittelt, ist ja nur irgend ein Verhältnis zwischen zwei Lösungen, z. B. Salz und Rohrzucker, und zwar mittels eines sehr verwickelt gebauten, unsicheren Meßinstrumentes, nämlich der Zelle. Ohne vorausgegangene genauere Untersuchungen wissen wir zunächst nichts darüber, in welchem Grade das Plasma für eine jede von ihnen durchlässig ist. Daß der Rohrzucker während der Versuchszeit nicht permeiert, ist schon eine unbewiesene Annahme, die man freilich noch am ehesten machen kann. Wir wissen ferner nicht, in welchem Maße jede der Verbindungen während dieser Zeit die Permeabilität des Plasma für ihre eigenen Moleküle verändert, ob während des Versuches nicht irgendwelche Stoffe aus den Zellen exosmieren und wie diese Exosmose durch das Salz und durch den Zucker beeinflußt wird, oder ob nicht durch die verschiedenen Lösungen die Bildung osmotisch wirksamer Substanzen in den Zellen ungleich angeregt wird. Ferner hat man bei den bisherigen Bestimmungen meist nicht berücksichtigt, daß der Höhepunkt der Plasmolyse zu ganz verschiedenen Zeiten für das Salz und für den Zucker erreicht werden kann und daß man also völlig außerstande ist abzuschätzen, was sich während dieser verschiedenen Versuchszeiten in den Zellen abgespielt hat. Ein lehrreiches Beispiel in dieser Hinsicht sind die Abweichungen, die ich vom Mittel 1,64 bei der Bestimmung der iso-

tonischen Koeffizienten für Zucker und Salpeter gefunden habe. Während ich es sehr wahrscheinlich machen kann, daß die zu kleinen Werte (1,56—1,6) auf Exosmose beruhen, habe ich zunächst keinerlei Anhaltspunkte dafür, worauf sich die zu hohen Zahlen (1,7—1,78!) zurückführen lassen.

Wenn Tröndle (1910 S. 183) die Plasmolyse auch für Rohrzucker in seinen Versuchen nach 25 Minuten beurteilt hat, so war die Kontraktion des Plasma in der Salzlösung voraussichtlich beendigt; nach meinen Versuchen mit Rhoeo zu urteilen, die übrigens durch Tröndles eigene Angaben für seine Versuchsobjekte völlig bestätigt werden, für Rohrzucker aber jedenfalls noch lange nicht. Beobachtete doch Tröndle (1910, S. 176 ff.) in den wenigen ausführlich mitgeteilten Versuchen eine Zunahme der Plasmolyse in Zucker noch 45 (Vers. 3), 65 (Vers. 7), ja selbst 165 (Vers. 5) Minuten (liegt in diesem Versuche Exosmose vor?) nach Versuchsbeginn! Denkt man nun an die Möglichkeit, daß die Plasmolyse, ebenfalls wie bei *Rhoeo*, vermutlich infolge Verschiedenheiten in der Permeabilität des Plasma für Wasser, in manchen Schnitten schneller, in manchen weniger schnell zunimmt und daß auf die Geschwindigkeit der Zunahme, vor allem bei dem langsam diffundierenden Zucker, auch die Dicke der Schnitte zweifellos einen gewissen Einfluß hat, so dürfte es klar werden, wie anfechtbar Tröndles Messungen sind. Aus Lepeschkins Arbeiten will ich nur die Versuche mit *Rhoeo* (1909, S. 329 ff. und 1911, S. 352) herausgreifen. Hier wird zwar auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Plasmolyse in der Salz- und in der Zuckerlösung zu verschiedenen Zeiten zu beurteilen; wenn der Verf. dann aber sagt, die Bestimmung in Salpeter verlange 50—60 Minuten, die in Zucker gewöhnlich 30—45 Minuten, so genügt wohl ein Blick auf meine Messungen, um ein Urteil über die Genauigkeit seiner Zahlen zu gewinnen[1]. Ruhland schließlich beurteilte für verschiedene Zucker (1911, S. 229) die Plasmolyse nach einer Stunde. Er dürfte dabei

1) Lepeschkin (1911, S. 352 ff.) fand den isotonischen Koeffizienten für Zucker und KNO_3, bezogen auf Zucker gleich 1, bei 12 Schnitten, die zuvor 20—30 Minuten in Wasser gelegen hatten, im Mittel zu 1,577, bei 6 Schnitten, die sich 20—30 Minuten in Chloroformwasser befunden hatten, im Mittel zu 1,615, bei 6 Schnitten, in gleicher Weise mit Äther behandelt, zu 1,666. Nimmt man das Mittel aus den beiden letzten Werten, so findet man 1,64, also genau denselben Koeffizienten, den ich erhalten habe, ohne die Zellen zu narkotisieren! Ob man danach mit Lepeschkin noch annehmen kann, daß die Narkotisierung die Durchlässigkeit für den Salpeter herabsetzt?

zu richtigeren Zahlen gelangt sein, desgl. in seiner neuesten Arbeit (1915, S. 459), in der er bei *Statice* nach derselben Zeit die Plasmolyse sowohl für Kochsalz als auch für Zucker maß. An die Möglichkeit einer Exosmose oder gar an die einer verschieden starken Exosmose ist in allen diesen Versuchen nicht gedacht. Daß die Fehler, die hierdurch entstehen können, besonders groß sein müssen, wenn der Höhepunkt der Plasmolyse in den verwendeten Lösungen zu sehr verschiedenen Zeiten eintritt, ist selbstverständlich.

Die Methode der plasmolytischen Bestimmung der isotonischen Koeffizienten wird also bloß nach sehr eingehenden Voruntersuchungen Ergebnisse liefern können, die auch nur einigermaßen für Permeabilitätsbestimmungen brauchbar wären. Dafür wird die Analyse meiner Versuche mit *Rhoeo* noch weitere Beweise erbringen.

2. Physikalisch-chemische Bedenken. Viel schwerwiegender noch sind aber die Bedenken, die sich, selbst angenommen, die Messungen Lepeschkins und Tröndles seien einwandfrei, theoretisch gegen ihren Versuch erheben, die auf plasmolytischem Wege ermittelten isotonischen Koeffizienten mit den physikalisch-chemisch errechneten zu vergleichen. Dieser Vergleich setzt nämlich als selbstverständlich voraus, 1. daß die plasmolytisch bestimmten Koeffizienten das wahre Verhältnis der räumlichen Konzentrationen der Salz- und der Zuckerlösung angeben, deren osmotische Drucke als gleich erkannt worden sind (oder, was dasselbe sagt, daß sie das genaue Verhältnis der osmotischen Drucke für räumlich oder auch numerisch gleich konzentrierte Lösungen ausdrücken) und zugleich 2. daß in gleicher Weise die durch physikalisch-chemische Methoden bestimmten Koeffizienten auch wirklich das Verhältnis der osmotischen Drucke gleich konzentrierter Lösungen richtig wiedergeben; mit anderen Worten, er setzt voraus, daß van't Hoffs Theorie der Lösungen für die Lösungen, die hier in Betracht kommen, gültig ist. Wenn auch die Lehrbücher der physikalischen Chemie die Theorie der Lösungen, übrigens mit guten Gründen, vielfach vorwiegend in van't Hoffs Sinne behandeln, so weiß doch jeder physikalische Chemiker, daß das durchaus nicht der Fall ist. Die van't Hoffschen Gesetze und ebenso der Satz von Arrhenius: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ gelten vielmehr nur für den Grenzfall der unendlich ver-

dünnten Lösungen, für Konzentrationen von 0,01—0,1 normal aber schon längst nicht mehr genau[1]). Darauf ist schon sehr oft in der physikalisch-chemischen Literatur hingewiesen worden (vgl. außer vielen anderen Arbeiten z. B. Planck, 1902, S. 219 und 221; Nernst, 1901, S. 487 ff. u. 1913, S. 571; Drucker, 1905, z. B. S. 33; Jahn, 1905, S. 153; Overton, 1907, S. 782 ff.; Washburn, 1908/09; Arrhenius, 1910, S. 58, 156 ff.; Findlay, 1914, S. 33, 55); seit langem gehen ja die Bestrebungen der Physiko-Chemiker dahin, die van't Hoffschen Gesetze durch umfassendere zu ersetzen, die auch für die „realen" Lösungen gelten. Gewiß sind im Grunde genommen die Abweichungen solcher Konzentrationen, wie sie der Physiologe bei seinen meisten Untersuchungen verwendet, von der van't Hoffschen Theorie noch so klein, daß er sie bei seinen meisten Untersuchungen vernachlässigen kann (so Nernst 1913, S. 571, siehe auch Findlay, 1914, S. 11). Dieses Vorrecht hört aber auf, wenn er ohne weiteres die Zahlenwerte der isotonischen Koeffizienten als einen auch nur einigermaßen genauen Ausdruck des Verhältnisses der osmotischen Drucke betrachtet. Gerade die Unstimmigkeiten zwischen diesen, auf verschiedenen Wegen bestimmten isotonischen Koeffizienten sind es ja vornehmlich gewesen, die auf die eng begrenzte Richtigkeit der van't Hoffschen Theorie so deutlich hingewiesen haben; übrigens war diese Theorie von ihrem Begründer ja auch ausschließlich für den Grenzfall der unendlichen Verdünnung ausgesprochen worden. Ich muß darauf bei der Wichtigkeit der Sache für unsere Fragestellung etwas näher eingehen. Diese Unstimmigkeiten sind nämlich nicht so klein, daß man sie unbeachtet lassen könnte. Sie beruhen im wesentlichen, doch nicht ausschließlich, darauf, daß wir infolge der Lösungsanomalien, die durch Auflösung von Elektrolyten oder vielen Nichtelektrolyten in Wasser entstehen, weder bei den plasmolytischen Versuchen, noch bei einer der physikalisch-chemischen Methoden, mit denen wir isotonische Koeffizienten bestimmen, überhaupt imstande sind, ohne weiteres anzugeben, mit was für wahren Konzentrationen wir wirklich gearbeitet haben. Infolgedessen können die isotonischen Koeffizienten nicht ganz genau richtig sein und

1) Ja, nach Flügel (1912, S. 590) erweist sich das Massenwirkungsgesetz, „in der üblichen Form angewandt", „für verdünnte Lösungen bis zu 0,001 normal herab als ungültig, sowohl für die aus den Gefrierpunktsmessungen als auch die aus den Leitvermögen berechneten Konzentrationen". Vgl. auch Snethlage, 1915, S. 173 und die dort zit. Lit.

auch nicht völlig übereinstimmen, selbst wenn man bei ihrem Vergleiche Fehler vermeidet, die z. B. von Tröndle und Lepeschkin gemacht worden sind.

Tröndle (1910, S. 183), Lepeschkin (1908, S. 204; 1909b, S. 326, 331; 1911, S. 352) und Ruhland (1915, S. 458 ff.) benutzen zum Vergleiche mit ihren plasmolytischen isotonischen Koeffizienten die Koeffizienten, die sich aus den Leitfähigkeiten berechnen lassen, also die Koeffizienten nach einer Methode ermittelt, die nicht, wie die Gefrierpunkts- oder Dampfdruckmessung, den ganzen osmotischen Effekt, sondern nur die Konzentrationen des dissoziierten Anteils, also der Ionen, berücksichtigt[1]). Sieht man davon ab, daß insofern noch eine gewisse Unsicherheit über die Genauigkeit besteht, mit der sich der Dissoziationsgrad α und damit der isotonische Koeffizient $i = 1 + (n - 1)\,\alpha$ auf diesem Wege ermitteln läßt, als in der Formel $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ Λ_∞ nicht gemessen werden kann, sondern graphisch oder arithmetisch extrapoliert werden muß (vgl. z. B. Drucker, 1905, S. 16 ff., 27; Heydweiller, 1915, S. 281 und die einschlägigen Arbeiten von Kohlrausch, 1911), so ist vor allem zu bedenken, daß diese i-Werte bekanntlich oft ganz und gar nicht befriedigend mit den i-Werten übereinstimmen, die man z. B. aus kryoskopischen Daten berechnet, indem man die molekulare Gefrierpunktserniedrigung E einer Konzentration zu der des Wassers ($E_w = 1{,}86$) in Beziehung setzt $\left(i = \frac{E}{1{,}86}\right)$. Die Differenzen übersteigen oft weit die Versuchsfehler, so daß man nicht weiß, welcher i-Wert und ob überhaupt einer zur Berechnung des osmotischen Druckes sowie zum Vergleiche mit dem plasmolytischen i verwendet werden kann (vgl. z. Calame, 1898, S. 401 ff.; Jahn, 1900, S. 545 ff.; 1901a, S. 457; 1901b, S. 490 ff.; 1902, S. 257 ff.; 1905, S. 154, 159; Steele, 1902, S. 725; Smits, 1902, S. 430; Biltz, 1902, S. 219; Planck, 1902, S. 221; Drucker, 1905, S. 15 ff.; Washburn, 1909b, S. 513 ff.; Kohlrausch, 1893, S. 389; 1907, S. 333 ff., 343 ff.; Kohlrausch und Maltby, 1900, S. 225, 211; Riesenfeld und Reinhold, 1909, S. 674; Ostwald, 1909, S. 457; Goebel, 1912, S. 244 ff.; Flügel, 1912, S. 590; Nernst, 1913, S. 539). Zum Beispiel zeigen sich bei KNO_3 und $NaNO_3$ bedenkliche Unterschiede zwischen den aus Δ und Λ errechneten Koeffizienten, die außerhalb der Versuchsfehler

1) Auch Renner rechnet einmal nach diesen Werten (1912, S. 499).

liegen (Jahn, 1901b, S. 490 ff.); der Satz von Arrhenius $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ gilt eben für die Lösungen nicht, sofern sie nicht unendlich verdünnt sind! Aus einer Arbeit von Jahn (1905, S. 151 ff.), worin zum Vergleiche die i-Werte mitgeteilt sind, die aus den Gefrierpunktserniedrigungen und aus den Leitfähigkeiten bestimmt wurden, möchte ich folgende Sätze als besonders lehrreich anführen: „Für die Chloride des Natriums und des Kaliums ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Zahlenreihen eine sehr befriedigende; für Lithiumchlorid ergibt das Leitvermögen kleinere, für Cäsiumchlorid und Kaliumbromid hingegen größere Ionenkonzentrationen als die Gefrierpunktserniedrigung. Es ist nun aber ein großer Irrtum, wenn man aus der nahezu vollständigen Übereinstimmung zwischen den aus den Leitvermögen und den aus der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Ionenkonzentrationen, die sich für das Kaliumchlorid ergibt, auf die Gültigkeit der einfachen Gesetze für dieses Salz schließen wollte, wie es unbegreiflicherweise neuerdings wieder geschehen ist. Denn die Ionenkonzentrationen sind aus der Gefrierpunktserniedrigung unter der Voraussetzung berechnet worden, daß jedes Salzmolekül in zwei Ionen zerfällt.“ S. 153: „Es kann . . . keinem Zweifel unterliegen, daß die einfachen Gesetze in den von mir untersuchten Konzentrationen (0,1—0,01 normal) noch nicht zutreffen, daß also die mit diesen Gesetzen berechneten Ionenkonzentrationen jedenfalls unrichtig sind. Damit ist aber auch das Leitvermögen als Maß für den Dissoziationsgrad gerichtet, da die mit demselben berechneten Ionenkonzentrationen sehr angenähert mit den notorisch falschen Werten übereinstimmen, welche das einfache van't Hoffsche Gesetz liefert. Dieser zuerst von Nernst gezogene Schluß ist unwiderleglich.“

Dazu kommt aber noch ein Zweites. Die auf plasmolytischem Wege ermittelten isotonischen Koeffizienten sind überhaupt gar nicht das Verhältnis des osmotischen Druckes der Salzlösung gegenüber dem eines „idealen“ Körpers, d. h. eines solchen, der keinerlei Anomalien in wässeriger Lösung zeigt, sondern gegenüber Rohrzuckerlösung, die selbst wie das Salz, aber aus anderen Ursachen, der van't Hoffschen Theorie ganz und gar nicht folgt, während der i-Wert, den man aus der Leitfähigkeit erhält, das Verhältnis des Salzes zu einem Körper ausdrückt, der streng der einfachen Theorie der Lösungen unterworfen ist! Schon Raoult (1898, S. 653) stellte mittels der kryoskopischen Methode Anomalien

der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen für den Rohrzucker fest. Findlay (1914, S. 30) gibt nach Messungen von Morse eine Tabelle, zu der er bemerkt (S. 31): „Ein Blick auf die Zahlen dieser Tabelle zeigt sofort, daß selbst bei zehntelnormalen Zuckerlösungen der experimentell bestimmte Wert des osmotischen Druckes merklich größer ist als der nach der van't Hoffschen Theorie berechnete; bei zunehmender Konzentration werden die Abweichungen von den berechneten Werten noch stärker.“ Bei 0,1 Gew.-normaler Zuckerlösung wurde von Morse ein osmotischer Druck von 2,59 Atm. beobachtet; nach van't Hoff berechnet sollten es nur 2,34 Atm. sein! Also kann schon deshalb der physiologisch bestimmte i-Wert mit dem aus der Leitfähigkeit errechneten überhaupt gar nicht vergleichbar sein.

In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß die Berechnung der osmotischen Drucke von Salzlösungen durch die Untersuchungen Morses an Rohrzucker auch noch nicht auf so zuverlässige Basis gestellt wird, wie es nach Renners lehrreicher Arbeit (1912, S. 486 ff.) scheinen könnte. Renner schließt sich hier Morse an, daß der osmotische Druck (von Rohrzucker!) den Gasgesetzen folgt, wenn man die Konzentrationen auf gleiche Mengen des Lösungsmittels bei 4° bezieht, also nach einer Formel rechnet, die Morse entsprechend aufgestellt hat. Findlay hat indessen darauf hingewiesen, daß die Formel von Morse den Druck immer noch nicht richtig wiedergibt, wie die nachstehende, aus Findlay (1914, S. 30) entlehnte Tabelle zeigt.

	Konzentr.:	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	GM
Osmot. Druck in Atm. bei 20° C.	gemessen von Morse	2,59	5,06	7,61	10,14	12,75	15,39	18,13	20,91	23,72	26,64	Atm.
	berechnet nach Morse	2,39	4,78	7,17	9,56	11,95	14,34	16,73	19,12	21,51	23,90	„
	berechnet n. van't Hoff	2,34	4,59	6,74	8,82	10,81	12,72	14,58	16,36	18,08	19,73	„

Bei Findlay findet man auch eine sehr interessante Erörterung darüber (vgl. auch Washburn, 1908, S. 493 und Callendar zit. bei Findlay, 1914, S. 51), worin die Abweichung begründet ist: Berechnet man für Rohrzucker die Drucke nach der allgemeinen thermodynamischen Gleichung für „ideale“ Lösungen, so erhält man Werte, die nahezu den von Morse errechneten entsprechen, weil nämlich die Morsesche Formel eine Näherungsgleichung für diese allgemeine thermodynamische Gleichung ist. Eine solche „ideale“ Lösung ist nun aber eben Rohrzucker nicht. Deshalb entsprechen die an ihm gemessenen osmotischen Drucke den auf diese oder jene Weise berechneten Drucken nicht. Eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung erhält man erst, wenn man annimmt, daß der Zucker in wässeriger Lösung ein Pentahydrat bildet.

Morse (und mit ihm Renner) schloß auf die Richtigkeit seiner Berechnungsweise daraus, daß die aus den Gefrierpunktserniedrigungen gewichtsnormaler Lösungen berechneten osmotischen Druckwerte völlig mit den direkt gemessenen übereinstimmen. Diese

Übereinstimmung ist aber nur Schein: Morse hat nämlich durchweg zu hohe Gefrierpunktserniedrigungen für Zucker gemessen, wie schon durch einen Vergleich seiner Zahlen mit den älteren von Raoult, Loomis u. a. (vgl. Landolt u. Börnstein, 1912, S. 821) wahrscheinlich ist, obwohl Jones u. Getman (1904, S. 328) ähnliche Werte gefunden haben. Die genauesten Messungen der Gefrierpunkte von Rohrzuckerlösungen dürften von Roth vorliegen (Landolt u. Börnstein, 1912, S. 821). Da sie anderweitig noch nicht veröffentlicht sind, so habe ich mich an Herrn Kollegen Roth mit der Bitte um nähere Auskunft gewendet. Ich möchte ihm auch hier meinen verbindlichsten Dank für seine wertvolle briefliche Mitteilung weiterer, bisher unveröffentlichter Zahlen sagen. Herr Kollege Roth hat gemessen:

Werte von Roth:			Zahlen von Morse (nach Renner, 1912, S. 491):		
Konz. GM in 1000 Wasser	Δ	Mol.-E	Konz. GM	Δ	Mol.-E
0,1051	0,1963	1,869	0,1	0,195	1,95
0,1889	0,3544	1,876			
0,2045	0,3882	1,898[1])	0,2	0,393	1,965
0,2877	0,5469	1,902[1])			
0,3056	0,5805	1,899	0,3	0,584	1,946
0,3447	0,6608	1,917			
0,3723	0,7160	1,924[1])			
0,4236	0,8152	1,924[1])	0,4	0,784	1,96
			0,5	0,983	1,966

Auch Herr Kollege Roth hält Morses Zahlen für zu groß. Nach Roth berechnet auf Gefriertemperatur wäre mit der Formel Druck = Δ · 12,05 Atm. für

	0,1 GM (E = 1,87)	0,3 GM
der Druck	2,253 Atm.	6,87 Atm.
Dagegen wurde der Druck gemessen von Morse bei 0° C zu	2,462 „	7,085 „ .

Die Übereinstimmung ist also tatsächlich viel geringer, als es nach Morses Zahlen scheint.

Zugleich sieht man aus diesen Zahlen, daß man die Drucke mit Hilfe der Gefrierpunktsmessungen nicht ohne weiteres richtig berechnen kann, weil eben van't Hoffs Gesetze nicht gelten.

Sehr bedenklich scheint nach alledem auch der Schluß Renners, daß das Morsesche Gesetz, das doch schon bei dem Zucker versagt, für die Berechnungsweise der Konzentrationen auch bei den Salzen gültig sei. Es kann für diese ebensowenig gelten, weil die Salze eben auch Lösungsanomalien, und zwar wieder andere wie der Zucker zeigen! So sind wir denn leider gegenwärtig noch nicht in der Lage, die osmotischen Drucke von Salzlösungen genau berechnen zu können.

Worauf die Abweichungen nicht dissoziierender und dissoziierender Verbindungen von der van't Hoffschen Lösungstheorie und

1) Hier liegen nach Roth kleine Messungsfehler vor.

worauf also die Unterschiede der i-Werte beruhen, die man aus Δ und aus Λ berechnet, ist für unsere Betrachtungen nicht unwichtig zu erörtern. Sie könnten, theoretisch betrachtet (vgl. z. B. Planck, 1902, S. 219; Drucker, 1905, S. 38 u. 58 ff.; Washburn, 1908; 1909; 1909b), 1. physikalische Ursachen haben (physikalische Wechselwirkungen der gelösten Moleküle oder Ionen oder beider) oder 2. chemische (Hydrolyse, Hydratbildung der Ionen[1]), der nicht dissoziierten Moleküle, Bildung von Doppelmolekülen[2]) oder komplexen Ionen[3]), Assoziation des Wassers und durch solche Umstände veränderte Konzentrationen). Die Physiko-Chemiker neigen meist dazu, mit der letzteren Gruppe von Ursachen, also mit chemischen. die Abweichungen der Lösungen von der van't Hoffschen Theorie zu erklären (z. B. auch Riesenfeld und Reinhold, 1909; Roth, 1912, S. 618 ff.; Findlay, 1914; Snethlage, 1915; Remy, 1915; Georgievics, 1915). Beim Rohrzucker z. B. würde sich, wie schon gesagt, sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den errechneten Werten, die man mittels der aus der Thermodynamik abgeleiteten allgemeinen Theorie der Lösungen erhält, mit der Annahme ergeben, daß der Rohrzucker im Wasser ein Pentahydrat bildet, ohne daß das Wasser assoziiert ist, während beim Traubenzucker nach Callendar (vgl. Findlay, 1914, S. 51) die Annahme eines Dihydrates zur Erklärung der Anomalien genügen würde. Daraus sieht man auch, daß die Abweichungen beider Zucker von der van't Hoffschen Theorie verschieden groß sind oder, was dasselbe heißt, daß in Molen sog. „gleich konzentrierte" Rohr- und Traubenzuckerlösungen nicht den gleichen osmotischen Druck entwickeln können, eben weil sie infolge verschiedener Hydratbildung überhaupt gar nicht gleich konzentriert sind, wie es durch direkte Messungen der Drucke beider Zucker von Morse auch gezeigt worden ist. Unterschiede, die man also in der plasmolytischen

1) Bei Hydratation der Ionen erhält man nicht die richtigen Überführungszahlen, weil auch Lösungsmittel überführt wird (z. B. Washburn, 1909b, S. 513 ff.; Riesenfeld und Reinhold, 1909). Wie sehr bei der Annahme, die Anomalien beruhten auf einer Ionenhydratation, die Berechnung des Dissoziationsgrades α sich ändert, geht aus Zahlen Roths für $NaNO_3$ hervor (1912, S. 619). Ohne Hydratation berechnet sich nach dem einfachen Massenwirkungsgesetz α aus Δ für 0,09078 GM zu $0{,}84_1$, mit Annahme der Hydratation (96 Mole H_2O auf das Mol dissoziiertes Salz) zu $0{,}65_3$!

2) Bildung von Doppelmolekülen kommt z. B. vor bei Na_2SO_4, K_2SO_4, selbst schon in 0,1 Mol Lösung (Goebel, 1912, S. 250); ferner bei den Jodiden und Nitraten des Cs, Rb und K, aber nicht des Na (Roth, 1912, S. 607).

3) Auch dadurch müssen Anomalien der Leitfähigkeit entstehen.

Wirkung selbst zwischen „gleich konzentrierten“ Lösungen nichtdissoziierender Verbindungen findet, sind noch nicht ein Ausdruck dafür, daß das Plasma für beide verschieden permeabel ist (so auf Grund der direkten Messungen Morses auch Renner, 1912, S. 493 u. 499). Und wenn wir in Plasmolyseversuchen finden, daß x GM Rohrzucker denselben osmotischen Druck wie y GM Traubenzucker ausüben, so ist i für Traubenzucker $= \frac{x}{y}$ zwar empirisch, aber nicht theoretisch der „richtige“ isotonische Koeffizient, da wir die „wahren“ Konzentrationen der beiden Zuckerlösungen eben nicht zur Berechnung verwendet haben.

Zieht man alles das in Betracht, so kann man sich also nicht weiter darüber wundern, wenn die isotonischen Koeffizienten aus Plasmolyseversuchen mit den aus der Leitfähigkeit errechneten gar nicht zusammenstimmen wollen. Aus den Abweichungen ohne weiteres Rückschlüsse auf die Permeabilitätsverhältnisse machen zu wollen oder gar Permeabilitätskoeffizienten daraus zu berechnen, wäre mehr als bedenklich!

Immerhin will ich für Kalisalpeter den i-Wert einmal berechnen. Nach den Formeln $i = 1 + (n - 1)\alpha$, worin α der Dissoziationsgrad, n die Zahl der Ionen ist, in die (theoretisch!) das Molekül zerfällt, und $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$, worin Λ die molekulare Leitfähigkeit der Lösung für räumliche Konzentrationen bei der betr. Temperatur und Λ_∞ diese Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist, berechnet mit den Zahlen, die Landolt und Börnstein (1912, S. 1102) für das Äquivalentleitvermögen und S. 1124 für die Ionenbeweglichkeiten von K und NO_3 geben, ist der isotonische Koeffizient von $0{,}1_{vn}$ GM Kalisalpeter[1]) $i_{vn} = 1{,}829$. Dieser Wert stimmt also in der Tat sehr schlecht zu meinem durch Plasmolyse bestimmten i-Wert für $0{,}1_{vn}$ GM KNO_3 gleich 1,64. —

Einwandfreier erscheint zweifellos der Vergleich der plasmolytisch bestimmten Koeffizienten mit solchen, die nach Methoden berechnet sind, welche den osmotischen Effekt berücksichtigen, also etwa nach der kryoskopischen oder nach der Methode der Dampfdruckmessungen, von denen jene bisher nur für Rohrzucker und Traubenzucker von Renner (1912, S. 497 ff.), diese von

1) Zur Vermeidung von Verwechselungen möchte ich vorschlagen, räumliche Konzentrationen mit dem Index vn, gewichtsnormale mit dem Index gn zu versehen, desgleichen die i-Werte.

Lepeschkin (1908, S. 206; 1909a, S. 140) zur Ermittelung der Permeabilitätsverhältnisse herangezogen worden ist. Ein solcher Vergleich ist schon deshalb berechtigter, weil man hier nicht genötigt ist, sich bei der Berechnung von i auf einen „idealen" Körper zu beziehen, sondern dabei Zahlen verwenden kann, die man einerseits für das Salz, andererseits für den Rohrzucker gemessen hat. In der Tat geht die Ansicht der physikalischen Chemiker, ob mit Recht (wie nach der Ansicht fast aller Physiko-Chemiker wahrscheinlich) oder Unrecht kann hier nicht erörtert werden, dahin, daß theoretisch, gleiche Temperaturen vorausgesetzt, trotz allen noch unbekannten Abweichungen der Lösungen von der van't Hoffschen Theorie, wie sie durch Hydratation der Ionen, Bildung komplexer Ionen, Assoziation des Wassers usw. bedingt sind, Lösungen von gleichen osmotischen Drucken auch gleiche Gefrierpunktserniedrigungen oder Dampfdrucke zeigen werden (vgl. z. B. Roth, 1902, S. 541; Drucker, 1905, S. 36), vorausgesetzt, daß die Bestimmungen der Drucke, der Gefrierpunkte und der Dampfdrucke bei den gleichen Temperaturen vorgenommen werden. Würden wir also z. B. für zwei Lösungen, die wir bei Gefriertemperaturen plasmolytisch isosmotisch gefunden haben, die Gefrierpunkte bestimmen, so müßten sie danach gleich sein, wenn die Zelle für beide Lösungen impermeabel wäre und andere Einflüsse sich nicht geltend machen würden; während Unterschiede auf eine Permeabilität hindeuten könnten. Da sich dieses Verfahren aber nicht durchführen läßt, so sind wir auf die Gefrierpunktsmessungen der Physiko-Chemiker bei anderen Konzentrationen angewiesen, aus denen wir indirekt die Gefrierpunkte unserer Konzentrationen unter Berücksichtigung der bekannten Tatsache errechnen müssen, daß Gefrierpunkte (und Dampfdrucke) für Bruchteile von gewichtsnormalen Konzentrationen bestimmt zu werden pflegen, während wir die Plasmolyseversuche mit volumnormalen Lösungen ausgeführt haben. Für jene Berechnung legen wir nun aber wieder die van't Hoffschen Formeln zugrunde, machen also stillschweigend von neuem die Annahme, daß die van't Hoffsche Theorie der Lösungen in ihrer einfachen Form auch für unsere Lösungen gilt. Das ist aber eben, wie wir sahen, gar nicht der Fall[1]). Infolgedessen kann ich z. B. in der Kryoskopie mit der

1) Auf dasselbe würde es hinauslaufen, wenn wir nicht erst die Δ-Werte (Δ = Em), sondern sofort die i-Werte aus den kryoskopischen Daten berechnen und diese mit

Größe E, die durch die Beziehung $E = \frac{\Delta}{m}$ definiert ist, worin Δ der Gefrierpunkt, m die gewichtsnormale Konzentration, E die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, nicht sicher rechnen; in der Tat, was wissen wir von der wirklichen (theoretischen) Konzentration, wenn wir eine Lösung vom Gehalte m_{gn} GM empirisch hergestellt haben, da doch die Anomalien der Lösung auf chemischen Bindungen von Wassermolekülen an die gelösten Moleküle oder Ionen oder gar an beide und auf wechselseitigen Bindungen dieser zu beruhen scheinen? Und diese Fehler werden sich dadurch vergrößern, daß wir sie in verschiedenem Maße bei den beiden Berechnungen, einmal für das Salz, dann für den Zucker machen. Sie werden freilich für unsere Bedürfnisse um so kleiner sein, je näher die empirische Konzentration, aus der der E-Wert berechnet ist, der empirischen Konzentration entsprechend genommen werden kann, für die wir den Gefrierpunkt berechnen wollen, und je kleiner diese Konzentration ist. Da wir oft über solche Konzentrationen verfügen können, so wäre also, Impermeabilität der Zelle für beide Lösungen vorausgesetzt, auf diesem Wege nahezu eine Übereinstimmung zwischen denjenigen i-Werten zu erwarten, die wir aus den Plasmolyseversuchen und aus den kryoskopischen Messungen erhalten können, falls die oben erwähnten theoretischen Voraussetzungen über die Beziehungen zwischen osmotischen Drucken und Gefrierpunktserniedrigungen wirklich richtig sind und andere Faktoren den Versuch nicht störend beeinflussen. Klar muß man sich aber darüber sein, daß der errechnete i-Wert ebensowenig etwas über die wahre Dissoziation der Lösung aussagen kann, wie der plasmolytisch bestimmte. Das ist übrigens für uns gleichgültig.

Nun haben wir aber die Plasmolyse gar nicht bei Gefriertemperatur, sondern bei Zimmertemperatur ausgeführt. Dadurch

---

den plasmolytisch ermittelten i-Werten vergleichen würden. Nach van't Hoffs Theorie ist $i = \frac{E}{E_z}$; $E_z = \frac{\Delta_z}{m_z}$; $E = \frac{\Delta}{m}$, wobei E die molekulare Erniedrigung des Salzes, E_z des Zuckers, m die gewichtsnormale Konzentration, Δ der Gefrierpunkt ist. Auf jeden Fall müssen wir mit dem Faktor E (der molekularen Erniedrigung) rechnen und den kennen wir eben nicht genau bei Lösungen, für die van't Hoffs Theorie nicht gilt. Entsprechend sagt Nernst (1901, S. 487 ff.): Da die Gasgesetze für stark dissoziierende Elektrolyte (aber auch für Zucker! Fg.) nicht gelten, so kann man ohne Korrektionen auch die Dissoziationsgrade (die in i zum Ausdrucke kommen, entsprechend $i = 1 + (n - 1)\alpha$, worin α der Dissoziationsgrad ist) aus den Gefriermessungen nicht errechnen (siehe auch Jahn, 1902, S. 259).

aber wird ein Vergleich der aus E errechneten i-Werte mit den plasmolytischen wieder ganz außerordentlich erschwert (vgl. z. B. Smits, 1902, S. 423 ff.). Denn der osmotische Druck ist nicht der absoluten Temperatur proportional; er hängt auch ab von der Verdünnungswärme (Nernst, 1913, S. 144), von der Änderung der Verdünnungswärme mit der Temperatur und ferner „auch von allen Änderungen . . ., welche entweder bei der Assoziation des Lösungsmittels oder bei der Zusammensetzung des Hydrates oder der Hydrate, deren Existenz angenommen wurde, auftreten können" (Findlay, 1914, S. 53). Und alle diese Einflüsse lassen sich rechnerisch, zum mindesten bei den verschiedenen Salzen, entweder überhaupt noch nicht oder doch nur teilweise und noch dazu nur sehr schwer erfassen. Immerhin werden auch die hierdurch bei der Kryoskopie entstehenden Fehler für so stark verdünnte Lösungen, wie die, die wir verwenden, wohl nur sehr gering sein. Jedenfalls dürften sie viel kleiner sein als die, die bei der Berechnung von i aus den Gefrierpunkten sich daraus ergeben, daß die meisten kryoskopischen Messungen der Physiko-Chemiker weit davon entfernt sind, ganz sicher zu sein, oder daraus, daß wir bei unseren Rechnungen außerdem fast immer auf Interpolationen angewiesen sind. Für den Rohrzucker wurde darauf ja oben schon (S. 573) hingewiesen.

Günstiger würde die Sache mit den Dampfdrucken liegen, weil wir sie ja bei Zimmertemperatur messen können (siehe auch Washburn, 1908, S. 513). Doch kommen solche Unsicherheiten der Messung leider bei den Dampfdruckbestimmungen in so hohem Grade vor, daß man daraus überhaupt keine irgendwie zuverlässigen Werte für i errechnen kann[1]). Das liegt hier an methodischen Schwierigkeiten (vgl. dazu z. B. Drucker, 1905, S. 10 ff.; Smits,

1) Zur Beurteilung der Berechnungen, die Lepeschkin mit den Dampfdruckdepressionen anstellt, ist es noch wichtig, darauf hinzuweisen, daß ihm auch dabei Fehler untergelaufen sind. Er hat nicht daran gedacht, daß die Dampfdrucke für gewichtsnormale, nicht für volumnormale Konzentrationen gemessen worden sind. Außerdem hat er als isotonischen Koeffizienten für Rohrzucker 1,88 (nach De Vries) zugrunde gelegt (bezogen auf KNO_3 = 3). Da bekanntlich De Vries seine isotonischen Koeffizienten auf Kalisalpeter bezogen hat, die *Rhoeo*-Zellen aber für Salpeter ziemlich durchlässig sind, so ist es nicht angängig, dem De Vriesschen Koeffizienten ohne weiteres allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben, wie es Lepeschkin tut. Die Berechnungen Lepeschkins beweisen also gar nichts für die Durchlässigkeitsverhältnisse der untersuchten Zellen! Eine Umrechnung seiner und Tröndles Zahlen lohnt sich übrigens nicht, da beider Messungen nicht einwandfrei sind.

1905, S. 37 ff.; Biltz, 1902, S. 185 ff.; Jellinek, 1915, S. 753). Lehrreich sind die Bemerkungen von Dieterici (1899), S. 864: Die empfindlichen Druckmesser sind kaum auf 1 % mm Hg sicher. S. 865: „Solange es sich nur um qualitative Schlüsse handelt, kommt eine solche, alle Beobachtungen in gleichem Maße beeinflussende Unsicherheit ebensowenig in Betracht, wie die Unsicherheit des Gradwertes der Thermometer bei den Beobachtungen der Gefrierpunktsdepression. Will man aber aus der Dampfdruckverminderung die Gefrierpunktsdepression berechnen oder umgekehrt, so kommen natürlich diese constanten Fehler in Betracht.“ S. 868: „Die molekulare Dampfdruckerniedrigung hat . . ., je nach der Concentration, aus welcher sie berechnet wird, einen bis 10 % ansteigenden Fehler.“ Auch Smits, der neuerdings (1905) sich sorgfältigen Dampfdruckmessungen gewidmet hat, findet große Unterschiede in den molekularen Depressionen bei verschiedenen Messungen (z. B. 1905, S. 37: bei $0{,}1073_{gn}$ GM NaCl für 0^0 pm = 0,151, daraus i = 1,81; bei $0{,}1077_{gn}$ GM NaCl für dieselbe Temperatur pm = 0,143, daraus i = 1,72!)[1]).

Die ziemlich rohe Kapillarmethode Bargers (1904a, namentlich S. 293, S. 296 ff.; 1904b; vgl. auch Halket, 1913, S. 170 ff., S. 176) ist nicht dazu berufen, die anderen Methoden der Dampfdruckmessungen zu ersetzen. Nach Halket (vgl. auch Ruhland, 1915, S. 439 ff.) lassen sich damit höchstens Lösungen bis zu einer Genauigkeit von 0,01 GM pro Liter vergleichen. Gerade auf einen genauen Vergleich der Lösungen geringerer Konzentrationsunterschiede käme es aber erst an. Das sieht man sofort, wenn man einmal berechnet, welchen großen Einfluß auf die isotonischen Koeffizienten eine Differenz von 0,01 GM hat. —

Für die Salze, wofür genügend sichere Messungen vorliegen, werden wir bei mangelnder oder nur sehr geringer Permeabilität des Plasma also die isotonischen Koeffizienten aus Plasmolyse- und kryoskopischen Versuchen vielleicht nur wenig verschieden finden, ohne daß wir aber vorläufig sagen können, ein wie großer Betrag dieser Verschiedenheiten physiologischen Faktoren zur Last zu legen ist. Solche genügend genauen Messungen scheinen nun für Rohrzucker und Kalisalpeter vorzuliegen. Ich will die Rechnung

---

1) Über genauere Bestimmungsmethoden vgl. außer der Literatur bei Jellinek, 1915, S. 753 ff. Maier (1909) und Seiferheld (1911), die trotzdem untereinander und auch von den bekannten Zahlen Dietericis abweichende Werte erhalten haben; ferner Frazer und Lovelace (1915).

dafür also durchführen und die erhaltenen Zahlen mit meinen isotonischen Koeffizienten für *Rhoeo* vergleichen.

Ich hatte als isotonischen Koeffizienten auf plasmolytischem Wege gefunden $i_{vn} = 1{,}64$; d. h. es wäre $0{,}1_{vn}$ GM KNO_3 isosmotisch einer Zuckerlösung von $0{,}164_{vn}$ GM. Beide Konzentrationen sind zunächst in gewichtsnormale umzurechnen. Dazu bediene ich mich der Formeln, die Renner (1912, S. 494 u. S. 499) angegeben hat[1]). Nach diesen Formeln und nach den Dichten der Salzlösung (vgl. Grüneisen, zit. bei Landolt und Börnstein, 1912, S. 285) ist

$$0{,}1_{vn}\ \text{GM}\ KNO_3 = 0{,}1005_{gn}\ \text{GM}\ KNO_3$$

und

$$0{,}164_{vn}\ \text{GM Zucker} = 0{,}17_{gn}\ \text{GM}.$$

Demnach ist für die gewichtsnormalen Lösungen berechnet:

$$i_{gn} = 1{,}69_2.$$

Nach den kryoskopischen Präzisionsmessungen von Roth (1912, S. 605) ist nun die molekulare Depression für $0{,}1_{gn}$ KNO_3 interpoliert[2]) etwa $E = 3{,}33_5$ (nach früheren Messungen von Loomis, zit. ebenda, S. 607, $E = 3{,}3$). Für Rohrzucker kann man aus den bereits mitgeteilten Messungen von Roth interpolieren für $0{,}17_{gn}$ GM $E = 1{,}875$. Nach diesen Zahlen wäre also für $0{,}1_{gn}$ GM KNO_3

$$i_{gn} = 1{,}779.$$

---

1) Für Zucker ist

$$m_{gn} = \frac{m_{vn} \cdot 1000}{1000 - 213{,}75\ m_{vn}},$$

Renner hat statt 213,75 etwas weniger genau 214 genommen.

Für die Salzlösungen ist

$$m_{gn} = \frac{m_{vn} \cdot 1000}{1000 \cdot d - m_{vn} \cdot M},$$

worin M das Molekulargewicht und d die Dichte bei der Konzentration m_{vn} ist, aber wohl zu beachten, reduziert auf Wasser von 4° C, also $d\,{}^{18^0}_{4^0}$, nicht $d\,{}^{18^0}_{18^0}$, worauf bei Renner nicht hingewiesen ist (vgl. Findlay, 1914, S. 21, 31 ff., 46).

2) Roth gibt für die Mittelwerte

0,08595 GM KNO_3	$E = 3{,}37$
0,1088 „ „	$E = 3{,}31$
0,1239 „ „	$E = 3{,}25_5$.

Da bei der Verdünnung der Salpeterlösungen bekanntlich Wärme aufgenommen wird, so wächst ihr osmotischer Druck mit der Zunahme der Temperatur etwas stärker als in den Zuckerlösungen. Allein danach würde der Wert i der osmotischen Drucke für 18—20° ganz wenig größer sein, als er hier aus den Gefriertemperaturen errechnet ist. Umgekehrt wirkt die Temperatur auf den Druck infolge ihres Einflusses auf die Assoziation des Lösungsmittels und auf die Dissoziation des ev. vorhandenen gelösten Hydrates (vgl. Findlay, 1914, S. 53); ob stärker auf die Zuckerlösung oder auf die Salzlösung, wissen wir aber nicht[1]).

Folgende i-Werte stehen nun einander gegenüber:

i_{gn} aus Plasmolyse = 1,69 $\quad$ i_{gn} aus Δ = 1,779

i_{vn} „ „ = 1,64 $\quad$ [i_{vn} „ Δ = 1,829].

Daraus sieht man, daß das Mittel für i aus den Plasmolyseversuchen auch von den aus Δ errechneten i-Werten stark abweicht.

Sind diese Abweichungen nun physiologisch oder physikalisch oder teils physiologisch, teils physikalisch bedingt? Darauf läßt sich ohne weiteres nicht antworten. Die Abweichungen, die ich von dem Mittel beobachtet habe (i_{vn} = 1,56 bis 1,78 oder i_{gn} = 1,61 bis 1,85), müssen ja natürlich physiologische Ursachen haben. Beachtenswert ist, daß der obere Grenzwert 1,85 größer ist als der kryoskopische. Der „rein physikalische“ i-Wert für den osmotischen Druck bei den Plasmolyseversuchen könnte natürlich ebensogut kleiner wie größer sein, als der aus den kryoskopischen Messungen errechnete. Ist also eine Entscheidung ohne weiteres vorläufig nicht zu treffen, wieviel von der Differenz zwischen dem plasmolytisch und dem kryoskopisch bestimmten i-Wert auf physiologische Einflüsse, z. B. die Permeabilität für Kalisalpeter, entfällt, so ist es doch sehr lehrreich, einmal zu berechnen, wieviel Salz permeiert sein würde bei der Annahme, daß tatsächlich allein die Durchlässigkeit für das Salz daran schuld ist und daß der kryoskopische i-Wert dem physikalischen für die osmotischen Drucke bei Zimmertemperatur ungefähr entspricht. Mit dem Koeffizienten i_{gn} = 1,779 wären isotonisch $0{,}1779_{gn}$ GM Zucker mit $0{,}1_{gn}$ GM KNO_3, sowie $0{,}1788_{gn}$ GM Zucker mit $0{,}1005_{gn}$ GM KNO_3. Eine Zuckerlösung

1) Nach Findlay (1914, S. 52) hat die Temperatur bei solchen Konzentrationen, wie sie hier in Betracht kommen, in den Rohrzuckerlösungen bis 25° C keine Wirkung durch solche Einflüsse.

von 164_{vn} GM müßte an plasmolytischer Wirkung gleich sein der Salpeterlösung $0{,}0952_{vn}$ GM, nicht $0{,}1_{vn}$ GM. Danach wären also in der ersten Versuchsviertelstunde permeiert 0,1 — 0,0952 GM = $0{,}0048_{vn}$ GM KNO_3, d. h. etwa doppelt so viel Salz wie in die permeabelsten Zellen während der zweiten Viertelstunde ($0{,}0025_{vn}$ GM), was durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegen würde. Wäre in der ersten Viertelstunde wie in der zweiten nur 0,0025 GM Salz eingedrungen, so würde allein dadurch i_{gn} gleich 1,734 werden.

Sehr auffällig und hier besonders hervorzuheben ist nun die Tatsache, daß der isotonische Koeffizient bei solchen Blättern, die im Winter für Salpeter, nach meiner Methode beurteilt, sehr wenig durchlässig waren, im Mittel etwa ebenso groß ist wie im Sommer. Ich habe vor Mitte März 1916 noch einmal zwölf Blätter darauf untersucht und bei ihnen trotz fast völliger Impermeabilität für das Salz, abgesehen von zwei abnorm großen i_{vn}-Werten (1,73 u. 1,75), als Mittel aus den zehn übrigen Messungen (von 1,6 bis 1,68 schwankend) wieder $1{,}64_{vn}$ gefunden (vgl. die Zusammenstellung der Versuche auf S. 585). Macht man die nächstliegende Annahme, daß der erschwerten Durchlässigkeit auch eine entsprechende Impermeabilität in der ersten Versuchsviertelstunde entspricht, so würde aus dieser Übereinstimmung zwischen den Koeffizienten bei den Sommer- und den Winterblättern hervorgehen, daß im Sommer während der ersten Viertelstunde in die permeabelsten Zellen höchstens so viel und jedenfalls nicht viel mehr Salz eindringen kann wie in der zweiten. Würde nämlich 0,0025 GM Salz eindringen, so müßte der isotonische Koeffizient der Sommer- und der wenig durchlässigen Winterblätter sich um 0,04 (ceteris paribus) unterscheiden: im Winter etwa $1{,}68_{vn}$ (oder auch 1,66; 1,64), im Sommer $1{,}64_{vn}$ (oder 1,62; 1,6) sein. Würde dagegen im Sommer, wie man aus den kryoskopischen Daten zu folgern geneigt sein könnte, doppelt so viel permeieren wie eben angenommen, so wäre bei den Winterblättern als Mittelwert des Koeffizienten $1{,}72_{vn}$ (gegenüber 1,64 im Sommer) zu erwarten. Diese Differenz ist so groß, daß sie sich schon bei wenigen Einzelmessungen geltend machen müßte. Jener Unterschied dagegen (0,04) ist so klein, daß er deutlich wohl erst bei sehr zahlreichen (hunderten) Einzelmessungen hervortreten würde. Solche Überlegungen haben mir denn schon in meiner früheren Arbeit (1915, S. 52) Anlaß zu der Bemerkung gegeben, „daß Gründe für die Annahme sprechen, es werde in der ersten Versuchsviertelstunde

nicht wesentlich mehr, sondern etwa ebensoviel Salpeter aufgenommen, wie in der zweiten (0,0025 GM).“ Die Übereinstimmung der isotonischen Koeffizienten bei Winter- und Sommerblättern könnte natürlich auch darauf hindeuten, daß während der ersten Versuchsviertelstunde im Sommer wesentlich weniger Salz als in der zweiten aufgenommen wird: das Salz braucht ja doch Zeit, um an die Protoplasten heranzukommen. Eine dieser Annahmen, die sich also nicht aus einem Vergleiche der plasmolytischen mit anderen isotonischen Koeffizienten ergeben, sondern aus einem Vergleich der plasmolytischen untereinander, scheint mir in der Tat bei weitem am wahrscheinlichsten zu sein. Allerdings ist es nicht als ganz sicher anzusehen, daß im Winter wie in der zweiten, so auch in der ersten Viertelstunde so gut wie kein Salz eindringt; möglich wäre es ja auch, daß die Durchlässigkeit für das Salz anfangs in Winter- und Sommerblättern gleich groß ist, im Winter aber schon während der ersten Viertelstunde auf Null herabgesetzt wird, im Sommer dagegen längere Zeit größer bleibt.

Setzen wir nun den Vergleich der plasmolytischen mit den kryoskopischen isotonischen Koeffizienten fort, so ist vor allem darauf hinzuweisen, daß die einfachste Annahme, von physiologischen Faktoren komme allein die Permeabilität der Zellen für das Salz in Betracht, überhaupt nicht richtig zu sein braucht. Es könnten nämlich auch noch andere physiologische Faktoren Einfluß auf i haben, die wir nicht ohne weiteres beiseite lassen dürfen. Als solche sind vor allem in Betracht zu ziehen: die Durchlässigkeit für Zucker, die Exosmose von Stoffen aus den Zellen, die Bildung von osmotisch wirksamen Stoffen in diesen. In welchem Sinne Verschiedenheiten solcher Art unter dem Einflusse des Salzes und des Zuckers auf die theoretischen (d. h. physikalisch-chemisch richtigen) isotonischen Koeffizienten wirken würden, lehrt das Schema auf der nächsten Seite.

Natürlich könnte durch solche Einflüsse der i-Wert auch über den physikalischen Koeffizienten hinaus vergrößert werden. Leicht einzusehen ist, daß Unterschiede, die etwa in der Permeabilität der Zellhäute oder des Plasma für Wasser oder in der Durchlässigkeit der Zellhäute für die gelösten Stoffe bestehen, wohl zeitlich das Ergebnis, aber nicht den i-Wert beeinflussen könnten.

Alle meine Beobachtungen sprechen von vornherein dafür, daß die mit einem Stern versehenen Möglichkeiten wahrscheinlicher sind

als die übrigen: Die Durchlässigkeit der Protoplasten für KNO_3 scheint doch ganz entschieden größer zu sein, als die für Zucker (wenn wir auch nicht wissen, was sich in der Zuckerlösung während der ersten Stunde abspielt); dagegen dürfte eine etwaige Exosmose in den Zuckerlösungen stärker sein als in denen des Kalisalpeters, schon wegen der längeren Versuchsdauer in Zucker. Die Exosmose habe ich nach Möglichkeit durch zuvorige Wässerung der Schnitte auszuschalten gesucht; ausgeschlossen wäre es aber natürlich nicht, daß nach Übertragung der Schnitte in die Zuckerlösungen von neuem eine Exosmose beginnt. Mit einer gewissen Bildung osmotisch wirksamer Substanzen wäre eher im Zucker, als in den Salpeterlösungen zu rechnen, schon weil der Aufenthalt dafür im Salpeter (15—30 Minuten) zu kurz sein dürfte. Alles in allem dürften Faktoren vorherrschen, die auf eine Verkleinerung der isotonischen Koeffizienten hinwirken. Entsprechend ist der Mittelwert des Koeffizienten kleiner als der kryoskopische Koeffizient.

Differenzen in der Permeabilität	Größere Durchlässigkeit für KNO_3* Geringere oder keine D. für Zucker	verkleinert i
	Größere Durchlässigkeit für Zucker Geringere D. für KNO_3	vergrößert i
Differenzen in der Exosmose	Stärkere Exosmose in Zucker* Geringere E. in KNO_3 oder H_2O	verkleinert i
	Stärkere Exosmose in KNO_3 oder H_2O Geringere E. in Zucker	vergrößert i
Differenzen in der Bildung osmot. wirksamer Stoffe	Stärkere Bildung in KNO_3 Geringere B. in Zucker	verkleinert i
	Stärkere Bildung in Zucker* Geringere B. in KNO_3	vergrößert i

Um womöglich einen Einblick in die hier angeschnittenen Probleme zu gewinnen, habe ich Versuche folgender Art gemacht: Schnitte einer Längsreihe, die genügend lange gewässert worden waren, wurden abwechselnd, wie gewöhnlich, in Salpeter- und Zuckerlösungen steigender Konzentration übertragen und dabei an ihnen die isotonischen Koeffizienten bestimmt (A). Nachdem die

Plasmolyse in Zucker sicher ihren Höhepunkt erreicht hatte (nach zwei Stunden), übertrug ich die Schnitte ebensolange Zeit in Wasser, darauf in die gleichen Salpeterlösungen wie die anderen Schnitte, um nun die isotonischen Koeffizienten von neuem zu ermitteln (B). Hier die Ergebnisse für 12 Blätter.

Versuch	Datum	A				B			
		KNO_3		Zucker	i_{vn}	KNO_3		Zucker	i_{vn}
29	12. 3. 1916	0,09	=	0,1517	1,68	0,09	=	0,1517	1,68
30	12. 3. 1916	0,09	=	0,1558	1,73	0,09	=	0,1558	1,73
31	13. 3. 1916	0,1	=	0,1642	1,64	0,1	=	0,1642	1,64
32	13. 3. 1916	0,095	=	0,1558 bis 0,16	1,64 bis 1,68	0,095	=	0,16	1,68
33	11. 3. 1916	zw. 0,9 u. 0,0925	=	0,1483	1,62	0,09	=	0,1483 zurück in Zucker	1,64 1,68
34	11. 3. 1916	0,095	=	0,1558	1,64	0,09	=	0,156 zurück in Zucker	1,73 1,64
35	11. 3. 1916	0,0825	=	0,1442	1,75	0,0825 bis 0,085	=	0,1483	1,75 bis 1,8
36	12. 3. 1916	0,1	=	0,1642	1,64	0,0975	=	0,1042	1,68
37	13. 3. 1916	0,1	=	0,168	1,68	0,0975	=	0,168	1,72
38	13. 3. 1916	0,105	=	0,168	1,6	0,1025	=	0,168 bis 0,1717	1,64 bis 1,675
39	12. 3. 1916	0,1	=	0,1642	1,64	0,0975	=	0,1642	1,68
40	11. 3. 1916	0,0925	=	0,1517	1,64	0,0875	=	zw. 0,1483 u. 0,1517	1,71

In etwa 5—6 Blättern (Vers. 29—33, 35) war kein Einfluß des Zuckers auf die isotonischen Koeffizienten zu bemerken: die Koeffizienten blieben gleich. In den 6 anderen Blättern waren die Koeffizienten nach dem Aufenthalte in den Zuckerlösungen etwas, wenn auch nur ganz wenig, größer geworden (um 0,02 bis 0,04) und zwar dadurch, daß die Schnitte nun durch Salpeter etwas stärker plasmolysiert wurden als ohne Aufenthalt in Zucker: die Zellen zeigten also gewissermaßen etwas geringeren osmotischen Druck als ohne Behandlung mit dem Zucker. Daraus könnte man geneigt sein, zu schließen, daß osmotisch wirksame Substanzen in Zucker nicht entstanden sein dürften, daß aber vielleicht eine gewisse Exosmose in die Zuckerlösungen stattgefunden hätte. Die Unbrauchbarkeit der Methode der isotonischen Koeffizienten zur Entscheidung solcher Fragen geht aber aus dem Hinweis hervor, die Unterschiede könnten auch dadurch bedingt sein, daß die Zellen durch den Aufenthalt im Zucker nun gegenüber dem Salze sich anders wie vorher verhalten. Einen Fingerzeig in

dieser Richtung gibt vielleicht das eine Blatt, in dessen Zellen der osmotische Druck ganz besonders zurückgegangen war (Vers. 34): In Zucker zurück übertragen war der isotonische Koeffizient $1{,}64_{vn}$, d. h. auch in Zucker hatte nun der osmotische Druck ganz ebenso wie in dem Salze abgenommen. Das spricht doch wohl dafür, daß durch die an die Plasmolyse in Zucker sich anschließende Behandlung der Zellen eine gewisse Exosmose von irgendwelchen Zellsaftstoffen stattgefunden hatte. Sonach können derartige Versuche eine klare Entscheidung nicht bringen, weshalb ich sie nicht weiter fortgesetzt, sondern mich anderen, vielleicht aussichtsreicheren zugewendet habe.

Bei allen in Betracht zu ziehenden physiologischen Faktoren, die die theoretisch richtigen isotonischen Koeffizienten beeinflussen könnten, handelt es sich, wie ein Blick auf das Schema zeigt, immer um die Alternative: Ist allein das Salz oder auch der Zucker für etwaige Abweichungen der plasmolytisch ermittelten i-Werte von den physikalisch richtigen verantwortlich zu machen?

Darauf könnten vielleicht am ehesten die plasmolytisch bestimmten isotonischen Koeffizienten anderer Salze eine Antwort geben. Von besonderem Interesse ist in dieser Hinsicht die Beantwortung der Frage, wie groß diese Koeffizienten einerseits bei den Salzen sind, für die, wie bei Kalisalpeter, eine große Durchlässigkeit von mir festgestellt werden konnte, andererseits bei denen, für die die Protoplasten so gut wie undurchlässig zu sein scheinen. Hätte der Zucker einen Einfluß auf die Koeffizienten, so müßte er sich auch hier in gleichem Sinne wie beim Kalisalpeter geltend machen. Ich habe solche neuen Bestimmungen der isotonischen Koeffizienten ausgeführt, allerdings nicht so eingehend wie beim Salpeter. Meine Versuche dürften aber doch schon die Koeffizienten für meine Zwecke genügend richtig geliefert haben.

Abschnitt III.

Die isotonischen Koeffizienten für andere Salze und Rohrzucker.

Die Methodik war die gleiche wie für Kalisalpeter. Zu jedem Einzelversuche wurde ein neues Blatt verwendet. Eine Reduktion der Gewichte auf den leeren Raum habe ich bei den Wägungen, ebenso wie für KNO_3, nicht vorgenommen; die Differenzen bleiben innerhalb der Gesamtfehlergrenzen.

1. Kaliumsalze.

a) Kaliumchlorid.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM KCl (Molekulargew. 74,6). Konzentrationsdifferenzen zwischen den Lösungen 0,0025 GM.

Die Permeabilitätsverhältnisse sind wie bei Salpeter: das Salz dringt sehr schnell in die Zellen ein, so daß die Plasmolyse bereits nach 15 Minuten zurückzugehen beginnt.

A. Versuche nach längerem Aufenthalte der Plättchen in destill. Wasser:

Versuch	Datum	H_2O Aufenthalt	Isotonische Lösungen KCl		Zucker	i
41	21. 6. 12	17 Stunden	0,11	=	0,1867	1,7
42	19. 6. 12	23 „	0,105	=	0,173	1,65
43	17. 6. 12	20 „	0,11	=	0,1867	1,7
44	21. 6. 12	17 „	0,1125	=	0,1917	1,7
45	17. 6. 12	17 „	0,135	=	0,23	1,7
46	18. 6. 12	6 „	0,1025	=	0,17	1,66
						Mittel 1,685

B. Versuche ohne zuvorige Wässerung der Plättchen:

47	20. 6. 12		0,1175	=	0,2	1,7
48	20. 6. 12		0,13	=	0,2167	1,67
49	20. 6. 12		0,1175	=	0,195	1,66
50	18. 6. 12		0,11	=	0,1867	1,7
51	18. 6. 12		0,11	=	0,1833	1,67
52	18. 6. 12		0,11	=	0,185	1,68
						Mittel 1,68

Da alle Kaliumchloridlösungen, für die ich i bestimmt habe, der Konzentration $0{,}1_{vn}$ GM nahe liegen, so wird man mit genügender Genauigkeit sagen können, daß auch für diese Konzentration der plasmolytische i_{vn}-Wert etwa gleich 1,685 sein würde. Nach Grüneisen (Landolt u. Börnstein, 1912, S. 285) ist die Dichte von $0{,}1_{vn}$ GM KCl $d\,{}^{18^0}_{4^0} = 1{,}0034$. Daraus folgt mit den Formeln von Renner $0{,}1_{vn}$ GM KCl = $0{,}1004_{gn}$ GM und $0{,}1685_{vn}$ GM Zucker = $0{,}1748_{gn}$ GM. Demnach ist

$$i_{gn} = 1{,}74.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., 1912, S. 822) ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung E für $0{,}1_{gn}$ GM KCl = 3,451. Nach Roths Zahlen für Zucker kann man für $0{,}17_{gn}$ GM Zucker E = 1,875 setzen. Danach ist

$$i_{gn} = 1{,}84.$$

Nach Kohlrausch und Maltby (Landolt usw., 1912, S. 1102) ist für 18° und $0{,}1_{vn}$ GM KCl $\Lambda = 11{,}03$. Die Ionenbeweglichkeiten sind nach Kohlrausch bei 18° für K = 64,6; für Cl = 65,5, also ist $\Lambda_\infty = 130{,}1$. Demnach ist für $0{,}1_{vn}$ GM KCl

$$i = 1{,}86.$$

b) Kaliumbromid.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM KBr (Molekulargew. 119,02). Konzentrationsdifferenzen der Lösungen $0{,}0025_{vn}$ GM.

Die Durchlässigkeitsverhältnisse sind ganz so wie bei KNO_3 und KCl. Die Plasmolyse beginnt schon nach 15 Minuten zurückzugehen. In die permeabelsten Zellen wird in der ersten Stunde etwa 0,0075—0,01 GM aufgenommen.

Versuch	Datum	H_2O-Aufenthalt	Isotonische Lösungen KBr		Zucker	i
53	4. 7. 12	21 Stunden	0,14	=	0.235	1,68
54	4. 7. 12	21 „	0,115	=	0,1967	1,71
55	2. 7. 12	4 „	0,12	=	0,2017	1,68
56	3. 7. 12	1 Stunde	0,115	=	0,1966	1,7
57	4. 7. 12	2 Stunden	0,11	=	0,185	1,68
58	4. 7. 12	—	0,11	=	0,1867	1,69
59	3. 7. 12	—	0,12	=	0,2017	1,68
60	3. 7. 12	—	0,12	=	0,2017	1,68
					Mittel	1,69.

Die Umrechnung in Gewichtsnormalität kann ich nur angenähert durchführen; denn es fehlen mir Angaben über die Dichten der betr. Lösungen. Da aber, ebenso wie bei KNO_3 und KCl, die gewichtsnormalen Lösungen nur ganz wenig von den volumnormalen abweichen werden, so ist eine hinreichend genaue Berechnung von i doch möglich. $0{,}169_{vn}$ GM Zucker ist $0{,}17533_{gn}$ GM, also ist

$$i_{gn} = 1{,}74 \text{ bis } 1{,}75.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., 1912, S. 822) ist für $0{,}1_{gn}$ GM KBr E = 3,455. Mit Roths Zahlen für Zucker erhalte ich

$$i_{gn} = 1{,}84.$$

Aus den Leitfähigkeitsmessungen von Grüneisen und Steinwehr (1911) folgt für $0{,}1_{vn}$ GM $\Lambda = 114{,}22$. Λ_∞ ist nach den Zahlen Kohlrauschs für die Ionenbeweglichkeiten 131,6. Daraus folgt

$$i = 1{,}87.$$

c) Kaliumchlorat.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM $KClO_3$ (Molekulargew. 122,56). Konzentrationsdifferenzen der verwendeten Lösungen $0{,}0025_{vn}$ GM.

Die Permeabilitätsverhältnisse sind wie bei den früher behandelten Kaliumsalzen: die Plasmolyse geht bei den permeabelsten Zellen schon nach einer Viertelstunde zurück; in der ersten Stunde dringen etwa 0,0075 bis 0,005 GM Salz ein. Die Durchlässigkeit nimmt ganz ebenso wie bei den anderen Salzen ab.

Versuch	Datum	H_2O-Aufenthalt	Isotonische Lösungen $KClO_3$		Zucker	i
61	6. 7. 12	16 Stunden	0,11	=	0,1833	1,67
62	5. 7. 12	17 „	0,12	=	0,2	1,67
63	5. 7. 12	12 „	0,135	=	0,2233	1,65
64	5. 7. 12	12 „	0,115	=	0,1916	1,67
					Mittel	1,665.

Nach Ranken (Landolt usw., 1912, S. 285) interpoliert ist für $0{,}125_{vn}$ GM Salz die Dichte $d\,{}^{18^0}_{4^0} = 1{,}008$. Also ist $0{,}125_{vn}\,GM = 0{,}1259_{gn}\,GM$. Isosmotisch mit $0{,}125_{vn}$ GM ist $0{,}2081_{vn}$ GM oder $0{,}2178_{gn}$ GM Zucker. Demnach ist

$$i_{gn} = 1{,}73.$$

Nach Jahn (Landolt usw., 1912, S. 806) ist für $0{,}1256_{gn}$ GM Salz die molekulare Depression E = 3,317. Aus Roths Zahlen für Zucker folgt

$$i_{gn} = 1{,}75.$$

Nach Grüneisen und Steinwehr (1911) ist für $0{,}1_{vn}$ GM $\Lambda = 99{,}19$ und interpoliert für $0{,}125_{vn}$ GM Λ ungefähr gleich 97. Nach Kohlrausch ist $\Lambda_\infty = 119{,}6$. Also ist für $0{,}125_{vn}$ GM Salz

$$i = 1{,}81.$$

d) Kaliumsulfat.

Ausgangslösung $0{,}125_{vn}$ GM K_2SO_4 (Molekulargew. 174,36). Konzentrationsdifferenzen der verwendeten Lösungen: 0,0025 oder 0,00125 GM.

Auch für dieses Salz besteht eine gewisse Durchlässigkeit, doch ist sie geringer als für die bisher besprochenen Kaliumsalze. Der Rückgang der Plasmolyse beginnt nach 15—30 Minuten und die Permeabilität nimmt allmählich ab. Längere Wässerung der Plättchen setzt sehr häufig, doch nicht immer, die Durchlässigkeit für das Salz stark herab: es kommt dann nicht selten vor, daß die Zellen wohl noch für Kalisalpeter, nicht mehr aber für das Sulfat durchlässig sind.

Versuch	Datum	H_2O-Aufenthalt	Isotonische Lösungen K_2SO_4		Zucker	i
65	14. 6. 12	15 Stunden	0,07875	=	0,17375	2,21
66	13 6. 12	29 „	0,07625	=	0,1675	2,2
67	14. 6. 12	16 „	0,075	=	0,165	2,2
68	13. 6. 12	12 „	0,0825	=	0,18125	2,2
69	12. 6. 12	6 „	0,0725	=	0,15875	2,19
					Mittel	2,2.

Nach Grüneisen (1905, S. 245) und den Zahlen bei Landolt usw. (1912, S. 256) interpoliert ist die Dichte $d\,{}^{18^0}_{4^0}$ von $0{,}075_{vn}$ GM = 1,009. Daraus erhält man $0{,}075_{vn}$ GM = $0{,}07531_{gn}$ GM. Ferner ist $0{,}165_{vn}$ GM Zucker (die mit $0{,}075_{vn}$ GM isotonische Lösung) gleich $0{,}171_{gn}$ GM. Demnach ist

$$i_{gn} = 2{,}27.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., S. 822) sind die wahrscheinlichsten Werte E für K_2SO_4:

GM		G-Äquiv.	E
0,025	=	0,05	4,776
0,05	=	0,1	4,568
0,1	=	0,2	4,324
0,15	=	0,3	4,162
0,2	=	0,4	4,044.

Durch graphische Interpolation erhalte ich aus diesen Zahlen E für $0{,}075_{gn}$ GM = 4,434, also kann man für $0{,}07521_{gn}$ E gleich 4,43 setzen.

Mit Roths Werten für Zucker (E = 1,875) bekommt man:

$$i_{gn} = 2{,}36.$$

Nach Grüneisen und Steinwehr (1911) ist für

GM		G-Äquiv.	Λ	α berechnet mit $\Lambda_\infty = 132{,}6$	i
0,05	=	0,1	94,93	0,7159	2,4318
0,1	=	0,2	87,76	0,6618	2,3236

Daraus folgt durch Interpolation für $0{,}075_{vn}$ GM

$$i = 2{,}38.$$

2. Natriumsalze.

a) Natriumnitrat.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM $NaNO_3$ (Molekulargew. 85,01). Konzentrationsdifferenzen der Lösungen $0{,}0025_{vn}$ GM.

Auch für dieses Salz sind die Zellen permeabel, doch, scheint's, ein wenig geringer als für Kaliumnitrat: in der ersten Stunde wurde bei den durchlässigsten etwa 0,0025 bis 0,005 GM Salz durchgelassen. Nur bei diesen begann der Rückgang der Plasmolyse nach meinen Beobachtungen schon nach 15 Minuten, sonst erst etwas später. Bei längerer Fortsetzung der Versuche nahm die Durchlässigkeit nach einiger Zeit ab, nach ähnlicher Kurve wie bei den Kalisalzen.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $NaNO_3$		Zucker	i
70	9. 7. 12	19 Stunden	0,11	=	0,182	1,65
71	10. 7. 12	18 „	0,11	=	0,182	1,65
72	9. 7. 12	22 „	0,115	=	0,1883	1,64
73	9. 7. 12	12 „	0,1175	=	0,1967	1,67
					Mittel	1,65.

Nach Grüneisen (Landolt usw., 1912, S. 285) ist die Dichte einer $0{,}1_{vn}$ GM Lösung $d\,{}^{18^0}_{4^0} = 1{,}0045$. Mit Hilfe dieses Wertes findet man, daß $0{,}1_{vn}$ GM $NaNO_3$ gleich ist $0{,}1004_{gn}$ GM. Ferner ist $0{,}165_{vn}$ GM Zucker $= 0{,}171_{gn}$ GM, also

$$i_{gn} = 1{,}7.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., 1912, S. 822) ist der wahrscheinlichste Wert von E für $0{,}1_{gn}$ GM $= 3{,}393$. Nach Roths Zahlen für Zucker wäre also

$$i_{gn} = 1{,}8.$$

Nach Roth (1912, S. 609) ist freilich E für $0{,}1_{gn}$ GM $NaNO_3 = 3{,}415$; danach wäre

$$i_{gn} = 1{,}82.$$

Nach Kohlrausch und Maltby (Landolt usw., 1912, S. 1102) ist für $0{,}1_{gn}$ GM $\Lambda = 87{,}24$. Λ_∞ ist 105,2, also ist

$$i = 1{,}83.$$

b) Chlornatrium.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM (Molekulargew. 58,46). Konzentrationsdifferenzen der Lösungen $0{,}0025_{vn}$ GM.

Die Permeabilitätsverhältnisse entsprechen in allen Stücken fast völlig denen für Kalisalpeter. In der ersten Stunde permeieren etwa 0,005 bis 0,0075 GM Salz, also, scheint's, etwas weniger als bei diesem. Auch Wässerung beeinflußt wie bei Salpeter.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen NaCl		Zucker	i
74	9. 7. 12	22 Stunden	0,115	=	0,1883	1,64
75	10. 7. 12	18 „	0,11	=	0,182	1,65
76	10. 7. 12	19 „	0,11	=	0,182	1,65
					Mittel	1,65.

Es ist $0{,}12_{vn}$ GM NaCl $= 0{,}12038$ GM und $0{,}198_{vn}$ GM Zucker (isotonisch mit $0{,}12_{vn}$ GM NaCl) $= 0{,}2061_{gn}$ GM, also ist

$$i_{gn} = 1{,}71.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., 1912, S. 822) ist E für $0{,}1_{gn}$ GM = 3,478 und für $0{,}2_{gn}$ = 3,424, daraus folgt durch Interpolation für $0{,}12038_{gn}$ GM E = 3,458. Nach Roth ist E für Zucker 1,88, also

$$i_{gn} = 1{,}84.$$

Nach Kohlrausch und Maltby (Landolt usw., 1912, S. 1102) ist für $0{,}1_{vn}$ GM NaCl Λ = 92,02, für $0{,}2_{vn}$ GM Λ = 87,73. Λ_∞ ist gleich 109, also ist i für $0{,}1_{vn}$ GM = 1,844 und für $0{,}2_{vn}$ GM = 1,8. Daraus ergibt sich für $0{,}12_{vn}$

$$i = 1{,}83.$$

3. Lithiumsalze.

a) Lithiumnitrat.

Ausgangslösung $0{,}0025_{vn}$ GM (Molekulargew. 69,01). Konzentrationsdifferenzen der Lösungen $0{,}0025_{vn}$ GM. Zur Prüfung diente das Präparat $LiNO_3$ „entwässert Kahlbaum".

Auch für dieses Salz sind die Zellen permeabel, doch wesentlich weniger als für Salpeter. In der ersten Stunde permeieren etwa 0,0025 GM Salz. Die Plasmolyse ging entweder schon 15 Minuten nach Versuchsbeginn zurück oder wurde auch noch während der zweiten Versuchsviertelstunde verstärkt. Aufenthalt der Plättchen in Wasser setzte die Durchlässigkeit nur sehr wenig herab. Die Durchlässigkeit auch für dieses Salz scheint nach einiger Zeit abzunehmen, doch habe ich das nicht näher verfolgt.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $LiNO_3$		Zucker	i
77	10. 8. 12	16 Stunden	0,115	=	0,203	1,77
78	10. 8. 12	6 „	0,1325	=	0,23	1,74
79	12. 8. 12	10 „	0,12	=	0,2083	1,74
80	12. 8. 12	10 „	0,14	=	0,2417	1,73
81	10. 8. 12	—	0,13	=	0,225	1,73
82	9. 8. 12	—	0,12	=	0,2117	1,76
83	10. 8. 12	—	0,13	=	0,23	1,77
84	10. 8. 12	—	0,145	=	0,2567	1,77
					Mittel	1,75.

Nach Grüneisen (Landolt usw., 1912, S. 285) ist die Dichte für $0{,}1_{vn}$ GM Salz d $\frac{18^0}{4^0}$ = 1,0028. Nach den Dichten für andere Konzentrationen, ebenda, S. 274, wird man die für 0,12 GM mit genügender Genauigkeit etwa zu 1,0035 annehmen dürfen. Sonach wäre $0{,}12_{vn}$ GM $LiNO_3$ = $0{,}1206_{gn}$ GM. Da weiter die mit $0{,}12_{vn}$ GM $LiNO_3$ isotonische Zuckerlösung $0{,}21_{vn}$ GM = $0{,}22_{gn}$ GM ist, so folgt

$$i_{gn} = 1{,}83.$$

Für die molekularen Depressionen verfüge ich nicht über ganz genaue Angaben. Nach Landolt usw. (1912, S. 810) wird man E von $0{,}1206_{gn}$ GM etwa zu 3,35 oder ein wenig größer, aber kleiner als 3,4 annehmen müssen. Mit Roths Zahlen für Zucker (E = 1,89) würde folgen

$$i_{gn} = 1{,}77 \text{ bis } 1{,}8.$$

Nach Kohlrausch und Maltby (Landolt usw., 1912, S. 810) ist für $0{,}1_{vn}$ GM Salz $\Lambda = 79{,}19$, für 0,2 GM = 75,01. Λ_∞ ist 95,1; also ist für $0{,}12_{vn}$ GM ungefähr

$$i = 1{,}82.$$

b) Lithiumchlorid.

Alles wie bei dem Nitrat (Molekulargew. 42,46). Falls Unterschiede in der Durchlässigkeit zwischen beiden Salzen vorkommen, so sind sie von so kleiner Größenordnung, daß sie nur durch einen sehr genauen Vergleich beider Salze untereinander zu erkennen sein werden.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen LiCl	Zucker	i
85	7. 8. 12	18 Stunden	0,13	= 0,225	1,73
86	8. 8. 12	22 „	0,145	= 0,255	1,76
87	9. 8. 12	22 „	0,12	= 0,2083	1,73
88	8. 8. 12	10 „	0,12	= 0,203	1,7
89	7. 8. 12	10 „	0,15	= 0,26	1,73
90	6. 8. 12	10 „	0,14	= 0,2417	1,73
91	6. 8. 12	10 „	0,11325	= 0,23	1,73
				Mittel	1,73.

Nach Grüneisen (1905, S. 246) ist die Dichte von $0{,}1_{vn}$ GM $d\,{}^{18^0}_{4^0} = 1{,}0012$. Die Dichte von 0,12 GM wird man zu 1,002 annehmen können. Also würde $0{,}12_{vn}$ GM = $0{,}12037_{gn}$ GM LiCl sein. Die 0,12 GM Salz entsprechende Zuckerlösung ($0{,}2076_{vn}$ GM) ist $0{,}2172_{gn}$ GM, also

$$i_{gn} = 1{,}8.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., 1912, S. 822) ist für $0{,}1_{gn}$ GM LiCl die molekulare Erniedrigung = 3,525. Die ebenda (S. 809) für verschiedene Konzentrationen bestimmten E-Werte stimmen nicht sehr gut zusammen. Man wird für 0,1202 GM E gleich 3,5 bis 3,53 setzen müssen. Mit Roths Wert für Zucker (E = 1,88) ist

$$i_{gn} = 1{,}85 \text{ bis } 1{,}87.$$

Nach Kohlrausch und Maltby (Landolt usw., 1912, S. 1102) ist für $0{,}1_{vn}$ GM LiCl $\Lambda = 82{,}42$ und für 0,2 $\Lambda = 77{,}93$. Λ_∞ ist gleich 98,9; also ist für $0{,}12_{vn}$ GM

$$i = 1{,}81 \text{ bis } 1{,}82.$$

4. Magnesiumsalze.

a) Magnesiumsulfat.

Ausgangslösung $0{,}333_{vn}$ GM $MgSO_4$ (Molekulargew. 120,4). Konzentrationsdifferenzen der Lösungen $0{,}00333_{vn}$ GM.

Eine Durchlässigkeit, auch nur in ganz geringem Maße, habe ich bei meinen Versuchen mit diesem Salze und den verwendeten, den plasmolytischen Grenzkonzentrationen nahe liegenden Lösungen niemals feststellen können. Das plasmolytische Gleichgewicht wird, wie bei allen geprüften Magnesiumsalzen, erst 30—40 Minuten nach Versuchsbeginn erreicht.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $MgSO_4$		Zucker	i
92	18. 4. 12	23 Stunden	0,19	=	0,193	1,02
93	18. 4. 12	24 „	0,19	=	0,193	1,02
94	19. 4. 12	10 „	0,19	=	0,193	1,02
95	19. 4. 12	17 „	0,23	=	0,23	1,0
96	4. 5. 12	23 „	0,203	=	0,203	1,0
						Mittel 1,01.

Nach Grüneisen (Landolt usw., 1912, S. 285) ist für

0,5 GM $d\,\frac{18^0}{4^0} = 1{,}0574$

0,25 „ „ $= 1{,}0286$

0,1 „ „ $= 1{,}0108$,

daraus folgt durch Interpolation mit genügender Genauigkeit für $0{,}2_{vn}$ GM $d\,\frac{18^0}{4^0} = 1{,}0227$. Mit diesem Wert erhält man für $0{,}2_{vn}$ GM Salz eine Gewichtsnormalität von $0{,}2003_{gn}$ GM. Dem entspricht umgerechnet $0{,}211_{gn}$ GM Zucker, also ist

$$i_{gn} = 1{,}05.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., 1912, S. 822) ist E für $0{,}2_{gn}$ etwa gleich 2,074. Unter Zugrundelegung von Roths Werten für E bei Zucker wäre

$$i_{gn} = 1{,}1.$$

Nach Grüneisen und Steinwehr (Landolt usw., 1912, S. 1103) ist für $0{,}1_{vn}$ GM $\Lambda = 43{,}2$, für $0{,}5_{vn}$ $\Lambda = 28{,}91$; daraus folgt durch Interpolation für $0{,}2_{vn}$ GM $\Lambda = 37{,}2$. Λ_∞ ist gleich 113, also ist für $0{,}2_{vn}$ GM

$$i = 1{,}329.$$

Dieser Wert stimmt also gar nicht mit den anderen i-Werten überein!

b) Magnesiumchlorid.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM (Molekulargew. 95,3). Verwendet wurde das kristallisierte Salz, natürlich unter Berücksichtigung des Kristallwassers. Konzentrationsdifferenzen der Lösungen $0{,}0025_{vn}$ GM.

Eine Durchlässigkeit für dieses Salz besteht für die benutzten Lösungen nicht.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $MgCl_2$	Zucker	i
97	24. 4. 12	21 Stunden	0,065	= 0,16	2,46
98	24. 4. 12	27 „	0,07	= 0,167	2,39
99	24. 4. 12	26 „	0,065	= 0,16	2,46
100	25. 4. 12	17 „	0,0725	= 0,167	2,3
101	25. 4. 12	16 „	0,075	= 0,18	2,4
102	25. 4. 12	16 „	0,085	= 0,2133	2,5
103	3. 5. 12	18 „	0,0825	= 0,1933	2,34
104	3. 5. 12	16 „	0,0825	= 0,195	2,36
105	3. 5. 12	16 „	0,08	= 0,1883	2,34
106	22. 4. 12	—	0,08	= 0,193	2,41
107	24. 4. 12	—	0,08	= 0,1867	2,33
108	25. 4. 12	—	0,0925	= 0,22	2,38
109	3. 5. 12	—	0,0975	= 0,23	2,36
				Mittel	2,39.

Nach Grüneisen (1905, S. 246) ist für $0{,}5_{vn}$ GM $d\,{}^{18^0}_{4^0} = 1{,}0373$, für 0,1 GM $d\,{}^{18^0}_{4^0} = 1{,}00666$ und für 0,0125 GM $d\,{}^{18^0}_{4^0} = 0{,}99971$. Man wird also für $0{,}075_{vn}$ GM interpolieren dürfen $d\,{}^{18^0}_{4^0} = 1{,}0047$. $0{,}075_{vn}$ GM $MgCl_2 = 0{,}07519_{gn}$ GM ist isosmotisch $0{,}17925_{vn}$ GM Zucker oder $0{,}1869_{gn}$ GM; also ist

$$i_{gn} = 2{,}49.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., 1912, S. 822) sind folgende molekularen Erniedrigungen die wahrscheinlichsten:

	für 0,025	0,05	0,1 GM
	E = 5,032	4,974	4,938

Durch graphische Interpolation erhalte ich für $0{,}075_{vn}$ GM E = 4,95. Mit Roth Zahlen für Zucker (E = 1,875) ist

$$i_{gn} = 2{,}64.$$

Nach Kohlrausch und Grüneisen (Landolt usw., 1912, S. 1103) ist für

	0,025	0,05	0,1 GM
Λ =	88,48	83,42	77,96
α =		0,755	0,7
i =		2,51	2,4;

demnach ist für $0{,}075_{vn}$ GM

$$i = 2{,}45.$$

c) Magnesiumnitrat.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM (Molekulargew. 148,44). Verwendet wurde teils das Präparat „pur. krist. Merck", teils eine $^1/_4$-Normallösung, die ich aus besonderen Gründen direkt von Kahlbaum bezogen habe. Konzentrationsdifferenzen der Lösungen $0{,}0025_{vn}$ GM.

Eine auch nur geringe Permeabilität habe ich nicht beobachtet.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $Mg(NO_3)_2$		Zucker	i
110	2. 5. 12	16 Stunden	0,0675	=	0,16	2,37
111	2. 5. 12	17 „	0,0825	=	0,2067	2,5
112	1. 5. 12	10 „	0,1025	=	0,2567	2,5
113	1. 5. 12	10 „	0,0975	=	0,243	2,49
114	1. 5. 12	10 „	0,1	=	0,253	2,53
115	7. 6. 12	10 „	0,1	=	0,24	2,4
116	8. 6. 12	6 „	0,09	=	0,2167	2,41
117	7. 6. 12	6 „	0,09	=	0,213	2,36
118	7. 6. 12	—	0,0925	=	0,23167	2,5
119	7. 6. 12	—	0,09	=	0,2167	2,41
					Mittel	2,42.

Die Dichte $d\,{}^{18^0}_{4^0}$ von $0{,}1_{vn}$ GM ist nach Landolt usw. (1912) gleich 1,0098, demnach ist $0{,}1_{vn}$ GM Salz $= 0{,}1005_{gn}$ GM. Die isotonische Zuckerlösung ist $0{,}242_{vn}$ GM oder $0{,}2552_{gn}$ GM; folglich ist

$$i_{gn} = 2{,}54.$$

Nach Landolt usw. (1912, S. 810) ist für $0{,}1_{vn}$ GM E etwa gleich 4,82. Also ist nach Roths E für Zucker (1,89)

$$i_{gn} = 2{,}55.$$

Ich finde bei Landolt usw. (1912, S. 1107) nach Heydweiller für $0{,}1_{vn}$ GM (= 0,2 G.-Äquiv.) $\Lambda = 76{,}3$; Λ_∞ ist gleich 106,7. Danach wäre

$$i = 2{,}43.$$

5. Strontiumsalze.

a) Strontiumnitrat.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM (Molekulargew. 211,68). Präparat Kahlbaum „wasserfrei". Konzentrationsdifferenzen der Lösungen 0,0025 GM. Das plasmolytische Gleichgewicht wird erst 30 bis 40 Minuten nach Versuchsbeginn erreicht.

Die Zellen sind für die verwendeten Lösungen, die den plasmolytischen Grenzkonzentrationen nahe liegen, völlig oder fast völlig

impermeabel! Nur zweimal sah ich bei meinen Versuchen einen ganz geringen Rückgang der Plasmolyse.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $Sr(NO_3)_2$		Zucker	i
120	4. 6. 12	5 Stunden	0,1175	=	0,265	2,25
121	22. 5. 12	5 „	0,1	=	0,23	2,3
122	23. 5. 12	5 „	0,1125	=	0,253	2,25
123	3. 6. 12	5 „	0,11	=	0,248	2,255
124	3. 6. 12	5 „	0,1225	=	0,2817	2,3
125	4. 6. 12	5 „	0,1225	=	0,275	2,24
126	4. 6. 12	5 „	0,12	=	0,27	2,25
127	5. 6. 12	5 „	0,13	=	0,2917	2,24
128	5. 6. 12	5 „	0,1175	=	0,258	2,2
						Mittel 2,25.

$0{,}225_{vn}$ GM Zucker ist $0{,}2362_{gn}$ GM. Die Dichte für die entsprechende Sr-Lösung finde ich in der Literatur nicht angegeben. Da sie aber sehr klein ist, so liegt $0{,}1_{vn}$ GM der gewichtsnormalen äußerst nahe. Sonach ist

$$i_{gn} = 2{,}35.$$

Bei Landolt usw. (1912, S. 814 nach Jones und Pearce, wohl etwas zu hoch!) finde ich einen Wert für E nur angegeben bei $0{,}075_{vn}$ GM zu 4,66. Eine genauere Berechnung ist also nicht möglich. Legt man für 0,1 GM den Wert 4,6 zugrunde, was der Wahrheit wohl ziemlich nahe kommt, so wäre nach Roth (E = 1,89 für Zucker)

$$i_{gn} = 2{,}43.$$

Nach Kohlrausch und Grüneisen (Landolt usw., 1912, S. 1104) ist für $0{,}1_{vn}$ GM $\Lambda = 73{,}8$. Λ_∞ ist gleich 112,7. Danach wäre

$$i = 2{,}31.$$

b) Strontiumchlorid.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM (Molekulargew. $+ 6\,H_2O = 266{,}596$). Konzentrationsdifferenzen der Lösungen 0,0025 GM. Die Plasmolyse kommt erst 30—40 Minuten nach Versuchsbeginn zum Stillstande.

Ich habe bei meinen Versuchen keine Permeabilität für die verwendeten Lösungen beobachtet.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $SrCl_2$		Zucker	i
129	20. 5. 12	6 Stunden	0,09	=	0,2167	2,41
130	21. 5. 12	4 „	0,085	=	0,2067	2,43
131	21. 5. 12	$1^1/_2$ „	0,095	=	0,223	2,35
132	20. 5. 12	—	0,1	=	0,2417	2,42
133	21. 5. 12	—	0,09	=	0,2167	2,41
134	21. 5. 12	—	0,105	=	0,253	2,41
						Mittel 2,405.

Nach den bei Landolt usw. (1912, S. 258 ff.) mitgeteilten Zahlen kann man $0{,}1_{vn}$ GM etwa gleich $0{,}1016_{gn}$ GM setzen. Man erhält für i

$$i_{gn} = 2{,}49.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., 1912, S. 822) ist für $0{,}1_{gn}$ GM E = 4,84; nach Roths Wert für Zucker (E = 1,895) ist

$$i_{gn} = 2{,}55.$$

Nach Kohlrausch und Grüneisen ist für 0,1 GM $\Lambda = 85{,}1$ (Landolt usw., 1912, S. 1104). Λ_∞ ist 116,5; also $\alpha = 0{,}73$ und

$$i = 2{,}46.$$

6. Kalziumsalze.

a) Kalziumchlorid.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM (Molekulargew. + 6 H_2O = 219,096, ohne H_2O = 111,01). Konzentrationsdifferenzen der Lösungen $0{,}0025_{vn}$ GM.

Ich habe keine Permeabilität für das Salz bei den verwendeten Konzentrationen wahrgenommen. Das plasmolytische Gleichgewicht wird erst 30—40 Minuten nach Versuchsbeginn erreicht.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $CaCl_2$		Zucker	i
135	13. 5. 12	46 Stunden	0,08	=	0,1883	2,35
136	13. 5. 12	41 „	0,08	=	0,1883	2,35
137	15. 5. 12	17 „	0,085	=	0,203	2,39
138	13. 5. 12	41 „	0,0775	=	0,183	2,36
139	15. 5. 12	16 „	0,085	=	0,203	2,39
140	6. 6. 12	16 „	0,0975	=	0,23	2,36
141	6. 6. 12	18 „	0,095	=	0,223	2,35
142	11. 5. 12	—	0,0975	=	0,23	2,36
143	13. 5. 12	—	0,0825	=	0,195	2,36
144	14. 5. 12	—	0,0875	=	0,21	2,4
145	15. 5. 12	—	0,0725	=	0,1717	2,37
146	14. 5. 12	—	0,0925	=	0,2217	2,4
					Mittel	2,37.

Nach den bei Landolt usw. (1912, S. 254 ff.) gegebenen Werten für die Dichte der Lösungen dieses Salzes kann man setzen $d\,{}^{18^0}_{4^0}$ für $0{,}08_{vn}$ GM = 1,007. Damit berechnet sich die Lösung $0{,}08_{vn}$ GM Salz zu $0{,}08015_{gn}$ GM. Die damit isotonische Rohrzuckerlösung $0{,}1896_{vn}$ GM ist gleich $0{,}1971_{gn}$ GM, demnach ist

$$i_{gn} = 2{,}46.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., 1912, S. 822) ist für $0{,}05_{gn}$ GM E = 4,886, für 0,1 GM E = 4,832; also durch Interpolation für $0{,}08_{gn}$ GM 4,85. Also ist nach Roths E für Zucker (1,875)

$$i_{gn} = 2{,}59.$$

Nach Grüneisen und Steinwehr (1911) ist für $0{,}05_{vn}$ GM Λ = 88,19, für $0{,}1_{vn}$ GM Λ = 82,79; Λ_∞ ist 116,5; also ist i = 2,514 resp. 2,4212. Interpoliert folgt für $0{,}08_{vn}$ GM

$$i_{vn} = 2{,}45 \text{ bis } 2{,}46.$$

b) Kalziumnitrat.

Alles wie beim Chlorid (Molekulargew. + 4 H_2O = 236,244, ohne H_2O = 164,11).

Permeabilität besteht nach meinen Beobachtungen nicht.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $Ca(NO_3)_2$		Zucker	i
147	16. 5. 12	18 Stunden	0,0775	=	0,183	2,36
148	16. 5. 12	18 „	0,08	=	0,183	2,29
149	16. 5. 12	17 „	0,08	=	0,1883	2,35
150	17. 5. 12	12 „	0,1	=	0,23	2,3
151	15. 5. 12	—	0,0925	=	0,21167	2,29
152	15. 5. 12	—	0,0875	=	0,2	2,29
153	17. 5. 12	—	0,0975	=	0,2267	2,3
154	6. 6. 12	—	0,0975	=	0,23	2,36
155	6. 6. 12	—	0,095	=	0,223	2,34
					Mittel	2,32.

Nach den Zahlen von Jones (Landolt usw., 1912, S. 286) ist die Dichte $d^{17,5^0}_{4,0^0}$ einer 0,1 GM-Lösung etwa zu 1,0128 anzunehmen. Dann ist $0{,}1_{vn}$ GM etwa gleich $0{,}10036_{gn}$ GM. Die isotonische Zuckerlösung $0{,}232_{vn}$ GM ist gleich $0{,}2442_{gn}$ GM. Demnach ist

$$i_{gn} = 2{,}43.$$

Nach Landolt usw. (1912, S. 804) ist die molekulare Erniedrigung für $0{,}121_{gn}$ GM = 4,55; nach Roth (E = 1,895 für Zucker) ist

$$i_{gn} = 2{,}4.$$

Nach Kohlrausch und Grüneisen (Landolt usw., 1912, S. 1104) ist für $0{,}1_{vn}$ GM Salz Λ = 75,94. Λ_∞ ist gleich 112,7; danach ist

$$i = 2{,}35.$$

7. Bariumsalze.

a) Bariumnitrat.

Ausgangslösung $0{,}25_{vn}$ GM (Molekulargew. 261,48). Konzentrationsdifferenzen der Lösungen $0{,}0025_{vn}$ GM.

Das Salz wird auch nur in geringer Menge bei den verwendeten Konzentrationen nicht durchgelassen, das plasmolytische Gleichgewicht bei den Bariumsalzen nicht vor 30—50 Minuten nach Versuchsbeginn angenommen. 1—1½ Stunden nach Versuchsbeginn fangen die Zellen an abzusterben, ohne daß die Permeabilität zuvor erhöht worden wäre.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $Ba(NO_3)_2$		Zucker	i
156	8. 5. 12	24 Stunden	0,0875	=	0,1867	2,113
157	8. 5. 12	24 „	0,0925	=	0,1867	2,02
158	8. 5. 12	22 „	0,095	=	0,2067	2,18
159	9. 5. 12	23 „	0,09	=	0,195	2,17
160	9. 5. 12	18 „	0,0925	=	0,2	2,16
161	10. 5. 12	16 „	0,1125	=	0,243	2,16
162	11. 5. 12	16 „	0,1175	=	0,253	2,15
163	9. 5. 12	—	0,095	=	0,205	2,16
					Mittel	2,14.

Nach Landolt usw. (1912, S. 254) ist die Dichte $d\,{}^{17,5^0}_{4,0^0}$ einer Lösung von 2 % = 1,0157, einer solchen von 3 % = 1,0241. Interpoliert folgt für 2,614 % (= $0{,}1_{vn}$ GM) = 1,02086. Daraus berechnet sich $0{,}1_{vn}$ GM zu $0{,}1004_{gn}$ GM. $0{,}214_{vn}$ GM Zucker sind $0{,}224_{gn}$ GM, also ist

$$i_{gn} = 2{,}23.$$

Nach Landolt usw. (1912, S. 803) ist für $0{,}075_{vn}$ GM E = 4,36, für $0{,}15_{vn}$ GM E = 3,996. Durch graphische Interpolation folgt für $0{,}1_{vn}$ GM E = 4,19. Daraus erhalte ich mit Roths E = 1,89 für Zucker

$$i_{gn} = 2{,}22.$$

Nach Grüneisen und Kohlrausch (Landolt usw., 1912, S. 1103) ist für $0{,}1_{vn}$ GM Λ = 70,18. Λ_∞ ist gleich 116,7. Demnach ist

$$i = 2{,}20.$$

b) Bariumchlorid.

Alles wie bei Bariumnitrat (Molekulargew. + $2\,H_2O$ = 244,332). Das Salz wirkt viel langsamer giftig als das Nitrat.

Auch für dieses Salz habe ich eine auch nur geringe Durchlässigkeit nicht beobachten können.

Versuch	Datum	In Wasser	Isotonische Lösungen $BaCl_2$		Zucker	i
164	7. 5. 12	17 Stunden	0,085	=	0,195	2,293
165	7. 5. 12	12 „	0,09	=	0,2067	2,3
166	8. 5. 12	16 „	0,085	=	0,195	2,294
167	8. 5. 12	12 „	0,1	=	0,23	2,3
168	6. 5. 12	—	0,1	=	0,235	2,35
169	6. 5. 12	—	0,0925	=	0,2133	2,31
170	6. 5. 12	—	0,105	=	0,245	2,33
					Mittel	2,31.

Nach Landolt usw. (1912, S. 254) interpoliert ist $d\,{}^{18^0}_{4^0}$ für 0,1 GM (= 2,08 %) 1,017. Mit diesem Werte berechnet sich $0{,}1_{vn}$ GM = $0{,}10024_{gn}$ GM. Die damit isotonische Zuckerlösung $0{,}2311_{vn}$ GM ist gleich $0{,}243_{gn}$ GM. Demnach ist

$$i_{gn} = 2{,}42.$$

Nach Noyes und Falk (Landolt usw., 1912, S. 822) ist der wahrscheinlichste Wert für E bei $0{,}1_{gn}$ GM 4,66. Nach Roths E für Zucker (E = 1,895) ist also

$$i_{gn} = 2{,}46.$$

Nach Kohlrausch und Grüneisen (Landolt usw., 1912, S. 1103) ist für $0{,}1_{vn}$ GM Salz Λ = 85,18. Λ_∞ ist gleich 120,5. Demnach ist

$$i = 2{,}414.$$

Ich habe alle von mir plasmolytisch gemessenen isotonischen Koeffizienten mit denen, die sich für die gleichen Konzentrationen aus den Gefrierpunktserniedrigungen (und aus den Leitfähigkeiten) berechnen lassen, in der folgenden Tabelle (S. 602) zusammengestellt[1]) und darin auch die von De Vries früher ermittelten Koeffizienten aufgenommen, die freilich, wie schon S. 554 u. 565 ausgeführt wurde, auf Genauigkeit keinen Anspruch machen und zudem auf einem recht unsicheren Wert für Rohrzucker (1884 für *Rhoeo* S. 453 1,86; S. 479 1,95; S. 479 u. S. 512 1,88?) sich gründen. Man sieht daraus:

1. Alle Salze, für die die Protoplasten nachweisbar durchlässig sind, geben bei Plasmolyseversuchen isotonische Koeffizienten, die kleiner sind als die aus Δ (und die aus Λ) errechneten. Die Unterschiede zwischen i aus Δ und i aus den Plasmolyseversuchen

1) Bei der Verwendung meiner plasmolytischen Koeffizienten ist natürlich stets zu beachten, daß sie nur für solche Salzkonzentrationen gelten, für die sie gemessen worden sind. Anderen Konzentrationen entsprechen selbstverständlich auch andere Koeffizienten, die nur durch direkte Messungen ermittelt werden können.

A. Salze, für die die *Rhoeo*-Zellen durchlässig sind:

Salz	aus Plasmolyse i_{vn}	aus Plasmolyse i_{gn}	aus Δ [1]) i_{gn}	[aus Λ [1])] i_{vn}	De Vries aus Plasmolyse (bestimmt KNO_3-Werte, dividiert durch 1,88) i_{vn}	
KNO_3 . . .	1,64	1,69	1,78	1,829	1,6 (1888)	1,6 (1884)
KCl . . .	1,68	1,74	1,84	1,86	1,64 (1889)	
KBr . . .	1,69	1,74 bis 1,75	1,84	1,87		
$KClO_3$ . .	1,67	1,73	1,75	1,81		
K_2SO_4 . .	2,2	2,27	2,36	2,38		
$NaNO_3$ . .	1,65	1,7	1,8 bis 1,82	1,83	1,6 (1888)	
NaCl . . .	1,65	1,71	1,84	1,83	1,6 (1888)	
$LiNO_3$ . .	1,75	1,83 (?)	1,77 bis 1,8	1,82		
LiCl . . .	1,73	1,8	1,85 bis 1,87	1,81 bis 1,82	1,73 (1889)	

B. Salze, für die ich auf plasmolytischem Wege eine Durchlässigkeit nicht beobachten konnte:

a)						
$MgSO_4$ . .	1,01	1,05	1,1	1,329	1,04 (1888)	1,13 (1889)
$Mg(NO_3)_2$.	2,42	2,54	2,55	2,43		
$Ca(NO_3)_2$ . .	2,32	2,43	2,4	2,35	2,24 (1889)	
$Ba(NO_3)_2$ . .	2,14	2,23	2,22	2,2		
b)						
$BaCl_2$ . . .	2,31	2,42	2,46	2,414		
$MgCl_2$ . . .	2,39	2,49	2,64	2,45	2,3 (1888)	2,52 (1889)
$Sr(NO_3)_2$ . .	2,25	2,35	2,43 (?)	2,31		
$SrCl_2$ . . .	2,405	2,49	2,55	2,46	2,44 (1889)	
$CaCl_2$ . . .	2,37	2,46	2,59	2,45 bis 2,46	2,3 (1888)	2,52 (1889)

1) Die i-Werte aus Δ und aus Λ, wie sie hier mitgeteilt sind, lassen sich untereinander natürlich nicht vergleichen, 1. weil ich bei der Berechnung aus Δ $\left(i = \frac{E}{E_z}\right)$ das Verhältnis der molekularen Erniedrigungen der Salz- und Rohrzuckerlösungen, nicht aber der molekularen Erniedrigungen der Salzlösungen zur molekularen Erniedrigung des Lösungsmittels ($E = 1{,}86$) genommen habe, und 2. weil bei den Leitfähigkeitsmessungen volumnormale, bei den Gefrierpunktsbestimmungen gewichtsnormale Lösungen verwendet worden sind.

sind bei allen diesen Salzen ungefähr von derselben Größenordnung; eine Ausnahme machen nur das Kaliumchlorat und das Lithiumnitrat. Bei dem letzteren Salze ist meine Bestimmung vielleicht nicht ganz einwandfrei, weil mit einem sog. „wasserfreien" Präparat gearbeitet wurde. Beim Kaliumchlorat ist der geringe Unterschied seltsam, weil die Zellen für dieses Salz so durchlässig sind wie für Kalisalpeter; ebenso auffällig ist übrigens die große Differenz bei dem Kaliumsulfat, da dieses Salz in viel geringerem Maße in die Protoplasten eindringt, als etwa Kalisalpeter oder Kaliumchlorat.

2. Sieht man sich nun die Salze an, für die ich mit der plasmolytischen Methode keine Durchlässigkeit habe beobachten können, so findet man andere Verhältnisse: Bei denen, die ich in der Tabelle unter a) zusammengestellt habe, stimmen die isotonischen Koeffizienten, die sich auf plasmolytischem und auf kryoskopischem Wege bestimmen lassen, so gut wie vollständig überein. Man könnte geneigt sein, daraus zu schließen, daß die Unterschiede bei den Alkalisalzen, für die die Protoplasten durchlässig sind, eben der Hauptsache nach auf die Durchlässigkeit für die Salze zurückzuführen seien. Denn wäre auch der Zucker dafür irgendwie verantwortlich zu machen, so sollte man meinen, daß sich auch bei den nicht permeablen Salzen Unterschiede zwischen den Koeffizienten geltend machen müßten. Dieser Schluß, der übrigens schon nach meinen Ausführungen im vorigen Abschnitte nicht ganz unbedenklich wäre, verliert aber vollends seine Berechtigung, wenn man nun die isotonischen Koeffizienten der unter b) zusammengefaßten Salze betrachtet: Obwohl ich auch hier eine Durchlässigkeit nicht beobachten konnte, sind doch die plasmolytisch und die kryoskopisch bestimmten Koeffizienten, abgesehen von $BaCl_2$, ganz ausgesprochen verschieden und zwar kaum weniger, ja bei Magnesiumchlorid und Kalziumchlorid eher noch mehr, als bei den permeierenden Alkalisalzen! Für die Chloride der zweiwertigen Erdalkalimetalle ist übrigens die abnorm große Gefrierpunktserniedrigung, der eine ähnlich abnorme Dampfdruckerniedrigung entspricht (Biltz, 1902, S. 191), schon seit langem ein Problem (vgl. z. B. Calame, 1898, S. 401 ff.; Biltz, 1902, S. 191), das, soweit ich sehen kann, auch heute noch ungelöst ist.

Leider werden wir aus diesen Tatsachen folgern müssen, daß auch die isotonischen Koeffizienten der Erdalkalisalze, für die auf plasmolytischem Wege eine Durchlässigkeit nicht festgestellt werden konnte, uns zurzeit keinen sicheren Anhalt dafür zu liefern ver-

mögen, ob die Unterschiede zwischen den Koeffizienten bei den leicht permeablen Alkalisalzen, soweit sie nicht bloß physikalisch bedingt sein sollten, allein auf die Salze oder außerdem auch auf den Zucker zurückgeführt werden müssen. Nur so viel läßt sich mit Sicherheit sagen, daß zweifellos zum mindesten ein Teil der Unterschiede auf der Durchlässigkeit für die Salze beruhen muß; doch können wir nach dem Vorstehenden diesen Schluß mit aller Sicherheit nicht aus den Differenzen zwischen den isotonischen Koeffizienten, sondern nur aus den Ergebnissen der Versuche in meiner früheren Arbeit (1915) ziehen. Ob die Durchlässigkeit aber in der ersten Versuchsviertelstunde geringer oder ebenso groß (nach der Gleichheit der plasmolytischen Koeffizienten im Sommer und Winter) oder etwas größer (nach den kryoskopischen i-Werten etwa doppelt so groß) ist als in der zweiten Viertelstunde, darüber erlauben die isotonischen Koeffizienten eben kein sicheres Urteil Könnte es doch sein, daß im Bereiche der Versuchstemperaturen die physikalisch für die Drucke geltenden Koeffizienten (bezogen auf Zucker) bei allen Alkalisalzen etwas kleiner wären, als sich aus den Gefrierpunktsmessungen schließen läßt. Ob übrigens wirklich allgemein der enge Parallelismus zwischen den osmotischen Drucken und den Gefrierpunktserniedrigungen besteht, wie in der physikalischen Chemie meist angenommen wird, daran könnten sich Zweifel regen, wenn man die großen Abweichungen der plasmolytisch bestimmten Koeffizienten von den kryoskopischen bei den Erdalkalichloriden ins Auge faßt, die sicher nicht bloß durch die Versuchsfehler vorgetäuscht werden[1]). Doch ist es nicht Sache des Botanikers, sondern des berufenen Fachmannes, in diesen

1) Übrigens ist auch die absolute Übereinstimmung von Dampfdruckmessungen mit den kryoskopisch bestimmten Werten nicht sehr vollkommen (vgl. Biltz, 1902, S. 209). Smits (1902, S. 428) hat darauf hingewiesen, wie schlecht z. B. für Kochsalz die isotonischen Koeffizienten, die man aus den kryoskopischen und aus den Dampfdruckmessungen bei 0° berechnet, zusammenstimmen (man beachte freilich meine Ausführungen auf S. 579)!

NaCl Konz.$_{gn}$ GM	i_{gn} nach Raoult aus Δ	i_{gn} nach Smits aus P bei 0°
0,0583	1,91	1,79
0,1179	1,86	1,72
0,2393	1,84	1,71
0,4887	1,840	1,70
1,000	1,838	1,723

äußerst schwierigen Fragen eine Entscheidung zu treffen und die zweifellos bestehenden Unstimmigkeiten aufzuklären.

So dürfte denn die Beweisführung für meine eingangs dieser Arbeit ausgesprochene Behauptung geschlossen sein, daß die isotonischen Koeffizienten allein uns vorläufig keine klaren Einblicke in die Permeabilitätsverhältnisse der Zellen erlauben. Die Permeabilitätskoeffizienten Lepeschkins und Tröndles führen irre. Nur direkte Bestimmungen der Durchlässigkeit, wie z. B. ich sie in meiner früheren Arbeit versucht habe, können hier zum Ziele führen, da es dabei leicht ist, die anderen störenden Faktoren zu berücksichtigen und auszuschalten, welche die mit Lösungen zweier Verbindungen arbeitende Methode der isotonischen Koeffizienten nicht oder nur schwer erfassen kann.

Von großer Wichtigkeit könnte es aber vielleicht, auch zur Bewertung der isotonischen Koeffizienten, werden, diese Koeffizienten für eine größere Anzahl von Versuchsobjekten plasmolytisch möglichst genau zu ermitteln. Möglicherweise lassen sich aus den Zahlen, die dann einmal zur Verfügung stehen, Schlüsse ziehen, wie viel von den Differenzen zwischen den plasmolytisch und den kryoskopisch bestimmten Koeffizienten physiologisch oder physikalisch bedingt ist. Vielleicht eröffnet sich alsdann auch ein Weg, durch einen Vergleich der plasmolytischen isotonischen Koeffizienten untereinander relative Permeabilitätsunterschiede für die Salze zu erschließen, indem man den Koeffizienten einer Pflanze oder eines Pflanzenteiles gewissermaßen als Vergleichswert ansieht. Stets bleibt aber bei solchen Versuchen zu bedenken, daß die Methode der Bestimmung isotonischer Koeffizienten immer nur vieldeutige Ergebnisse liefern kann und daß man also mit Sorgfalt alle Faktoren, die außer der Salzpermeabilität noch Einfluß auf die Koeffizienten haben können, berücksichtigen und womöglich ausschließen muß, will man sich vor Scheinergebnissen schützen. Und das dürfte in den meisten Fällen recht schwierig sein.

Abschnitt IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Nachdem ich in einer früheren Arbeit (1915) auf plasmolytischem Wege die Salzmengen bestimmt hatte, die nach Ablauf der ersten Viertelstunde weiterhin in die Protoplasten der Blattzellen von *Rhoeo discolor* eindringen, habe ich nun den Versuch gemacht, mit Hilfe der isotonischen Koeffizienten und auf andere

Weise die Frage zu entscheiden, wie viel Salz in der ersten Viertelstunde nach Übertragung der Schnitte in die Salzlösungen in das Plasma permeiert.

Dazu habe ich zunächst die isotonischen Koeffizienten unter Berücksichtigung der Erfahrungen bei meinen früheren Versuchen so genau wie möglich bestimmt. Plasmolyseversuche mit Rohrzuckerlösungen zeigten, daß der Höhepunkt der Plasmolyse auch bei solchen Zellen, die zuvor 24 – 48 Stunden gewässert worden waren, erst nach $1^1/_2$–2 Stunden eintritt. Zur Bestimmung der Koeffizienten muß man also die Zellen in den Zuckerlösungen zu anderen Zeiten (nach etwa 2 Stunden) auf den plasmolytischen Zustand untersuchen wie in den Salzlösungen (meist schon nach 15 Minuten!). Die Fehlergrenzen der Einzelmessungen sind von solcher Größenordnung, daß bei der Berechnung der Koeffizienten Werte mit einer Unsicherheit von etwa $\pm$ 0,02 bis 0,04 erhalten werden. Die Fehler werden sich auch kaum verkleinern lassen; doch kann man sie durch Bestimmung der Mittelwerte aus vielen Einzelmessungen zum größten Teile ausschließen.

Als Mittelwert des isotonischen Koeffizienten fand ich für Kalisalpeter, bezogen auf Rohrzucker gleich 1, aus 30 Einzelmessungen an ebenso vielen Blättern $1{,}64_{vn}$. In vier Blättern war der Koeffizient auffallend größer (1,7; 1,71; 1,77; 1,78); in einigen Fällen kleiner als 1,6, so besonders auffällig bei Schnitten, die ich vor den Messungen nicht gewässert hatte (1,56; 1,57), als nachweisbare Folge der Exosmose irgendwelcher Stoffe aus den Protoplasten.

Gegen die bisherigen plasmolytischen Bestimmungen der isotonischen Koeffizienten, namentlich so weit daraus Rückschlüsse auf Permeabilitätsverhältnisse gemacht worden sind, läßt sich nach meinen Erfahrungen vor allem einwenden: 1. Eine etwaige Exosmose aus den Zellen ist nicht berücksichtigt worden, 2. die Versuche wurden zu früh abgebrochen oder zu spät beendigt, d. h. die Plasmolyse wurde zu einer Zeit beurteilt, wo sie in den Zuckerlösungen noch nicht ihren Höhepunkt erreicht hatte oder wo sie in den Salzlösungen schon wieder z. T. zurückgegangen war, 3. die Salzlösungen wurden nicht fein genug abgestuft, 4. die Koeffizienten wurden mit Kalisalpeter, nicht mit Rohrzucker bestimmt (De Vries).

Der Verwertung der Koeffizienten für Permeabilitätsbestimmungen stehen nun aber große theoretische Bedenken entgegen. Die isotonischen Koeffizienten (oder van't Hoffschen Faktoren) der physikalischen Chemie sind unter der Annahme berechnet

worden, daß die van't Hoffschen Gesetze auch für wässerige Lösungen von endlicher Verdünnung gelten. Die entsprechenden Formeln haben aber nur für unendliche Verdünnung Gültigkeit. Daraus erklärt es sich, daß schon zwischen den i-Werten, wie sie nach verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden sich errechnen lassen (z. B. aus kryoskopischen, Dampfdruck-, Leitfähigkeitsmessungen), Unstimmigkeiten bestehen und daß man infolgedessen nicht weiß, welche i-Werte denn nun eigentlich das Verhältnis der Drucke (bei Salzen auch der Dissoziation) richtig wiedergeben; wahrscheinlich ist das bei keinem der Fall.

Von den Begründern der sog. Methode der Permeabilitätskoeffizienten und von anderer Seite wurden zum Vergleiche mit den plasmolytisch bestimmten isotonischen Koeffizienten mit Vorliebe die i-Werte aus den Leitfähigkeitsmessungen herangezogen. Ein solcher Vergleich ist aber, von allem anderen abgesehen, schon deshalb ganz unmöglich, weil die plasmolytischen Koeffizienten das Verhältnis zwischen einem Salz und Rohrzuckerlösungen angeben, die der Theorie schon von 0,1 GM Konzentration an nicht mehr folgen, die aus den Leitfähigkeiten berechneten aber das Verhältnis zu einem idealen und nicht dissoziierenden Körper sind, der der Theorie entspricht. So stimmen denn auch bei meiner Versuchspflanze die i-Werte aus den Plasmolyseversuchen (1,64) und aus den Leitfähigkeitsmessungen sehr schlecht zusammen (1.829). Irgendwelche Schlüsse lassen sich daraus auf die Durchlässigkeitsverhältnisse nicht ziehen.

Einwandfreier wäre ein Vergleich der plasmolytischen i-Werte mit solchen Koeffizienten, die man aus kryoskopischen oder Dampfdruckmessungen berechnet, weil man hier die i-Werte außer auf einen idealen Körper auch auf Rohrzucker beziehen kann und weil bei diesen Methoden der ganze osmotische Effekt in Betracht gezogen ist. Da man aber für die Berechnung auch hier die Formeln der van't Hoffschen Gesetze braucht, die für die in Betracht kommenden Konzentrationen nicht mehr streng gültig sind, da ferner die plasmolytischen Versuche bei ganz anderen Temperaturen als die kryoskopischen Messungen angestellt sind, die allein zum Vergleiche in Betracht kommen, und da die kryoskopischen Daten meist nicht völlig genau sind und bei der Rechnung Interpolationen sich nicht vermeiden lassen, so kann man auch bei solchen Vergleichen genaue Übereinstimmung zwischen den verschiedenen i-Werten bei

fehlender Permeabilität nicht erwarten. Immerhin dürften die physikalisch-chemischen Fehler im Bereiche der verwendeten Konzentrationen gering sein.

Diejenigen Unterschiede, die nun zwischen den plasmolytischen und den kryoskopischen i-Werten nicht auf physikalischen, sondern auf physiologischen Faktoren beruhen, brauchen aber noch nicht allein die Folge der Durchlässigkeit für das Salz zu sein. In gleichem Sinne (verkleinernd) würde auf die plasmolytischen Koeffizienten auch eine stärkere Exosmose aus den Zellen in die Zuckerlösungen als in die der Salze wirken. So läßt sich also aus dem Unterschiede zwischen dem plasmolytischen i-Wert für Kalisalpeter ($1{,}692_{gn}$) und dem kryoskopischen ($1{,}779_{gn}$) nicht sicher entscheiden, ob in der ersten Versuchsviertelstunde, wie es danach scheinen könnte, wirklich 0,0048 GM, also etwa doppelt so viel wie in der zweiten, oder (mehr oder) weniger Salz in die Zellen permeiert ist. Der Unterschied könnte ja eben, soweit er nicht physikalisch-chemisch bedingt ist, auch z. T. auf einen Einfluß des Zuckers zurückzuführen sein. Die auffallende Tatsache, daß der Mittelwert des isotonischen Koeffizienten für Salpeter und Zucker im Winter, wo die Zellen für den Salpeter, soweit die plasmolytische Methode ein Urteil erlaubt, sehr wenig durchlässig sind, etwa ebenso groß ist wie im Sommer, spricht jedenfalls entschieden mehr zugunsten der Annahme, daß in der ersten Versuchsviertelstunde nicht mehr, sondern weniger oder ungefähr ebensoviel Salz in die Zellen permeiert wie in der zweiten.

Um die Frage zu entscheiden, ob tatsächlich auch der Zucker Einfluß auf die Koeffizienten hat, habe ich neue Bestimmungen der isotonischen Koeffizienten nach meiner verbesserten Methode auch noch für viele andere Salze, aber immer nur bei *Rhoeo*, durchgeführt, und zwar sowohl für solche, die bei Plasmolyseversuchen nachweisbar permeieren, als auch für solche, für die ich eine Durchlässigkeit auf diesem Wege nicht habe nachweisen können. Alle geprüften Alkalisalze (die leicht permeieren) mit Ausnahme des Lithiumnitrats und des Kaliumchlorats zeigen annähernd ebenso große Differenzen zwischen den plasmolytischen und den kryoskopischen i-Werten wie Kalisalpeter. Unter den nicht permeierenden Erdalkalisalzen gibt es solche, bei denen diese Unterschiede nicht vorhanden sind (Magnesiumnitrat, Kalziumnitrat, Bariumnitrat, auch Magnesiumsulfat). Aus dieser Tatsache könnte man geneigt sein, zu schließen, daß der Zucker keinen Einfluß auf die Koeffizienten

hat, ständen diesen Salzen zweiwertiger Metalle nicht andere gegenüber, bei denen trotz fehlender Permeabilität die Unterschiede zwischen den Koeffizienten ebensogroß, ja eher noch größer sind als bei den permeierenden Alkalisalzen (vor allem die Chloride des Magnesium, Kalzium, Strontium). Worauf bei diesen Salzen die Unterschiede beruhen, ob physikalisch-chemische oder physiologische Faktoren dabei in Betracht kommen, weiß ich nicht.

So glaube ich denn, daß vorläufig nichts weiter als ein Verzicht übrig bleibt, die Unterschiede zwischen den plasmolytischen und den physikalisch-chemischen isotonischen Koeffizienten als den genauen Ausdruck der Permeabilitätsverhältnisse zu betrachten und daraus Permeabilitätskoeffizienten zu berechnen. Bei der Bestimmung der Durchlässigkeitsgrößen der Plasmahaut für irgendwelche Lösungen bleiben wir also auf direkte Methoden der Messung angewiesen, wie ich eine solche früher auszuarbeiten versucht habe.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß meine isotonischen Koeffizienten (vgl. die Tabelle auf S. 602) infolge Verbesserung der Meßmethode die genauesten sein dürften, die auf plasmolytischem Wege bisher bestimmt worden sind.

Bonn, Botanisches Institut der Universität.
Im März 1916.

Literaturverzeichnis.

1910. Arrhenius, S., Lehrbuch der Elektrochemie. Übers. von Euler. Leipzig 1910.

1904a. Barger, G., A microscopical method of determining molecular weights. Journ. of the chemical society, Bd. 85, 1904, S. 286 ff.

1904b. — —, Eine mikroskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 37, 1904, II, S. 1754 ff.

1902. Biltz, W., Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze in Wasser. Zeitschr. f. physikalische Chemie, Bd. 40, 1902, S. 185.

1898. Calame, P., Über die Dissoziation mehrwertiger Salze. Ebenda, Bd. 27, 1898, S. 401.

1899. Dieterici, C., Über die Dampfdrucke verdünnter wässeriger Lösungen bei 0° C. Annalen der Physik, Bd. 67, 1899, S. 859.

1905. Drucker, K, Die Anomalie der starken Elektrolyte. Sammlung chemischer Vorträge, Bd. 10, S. 1. Stuttgart 1905.

1914. Findlay, A., Der osmotische Druck. Übers. von Szivessy. Dresden und Leipzig 1914.

1915. Fitting, H., Untersuchungen über die Aufnahme von Salzen in die lebende Zelle. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 56, 1915, S. 1.

1912. Flügel, F., Über Gefrierpunktsbestimmungen stark verdünnter wässeriger Lösungen. Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 79, 1912, S. 577.

1915. Frazer, J. C. W. und Lovelace, B. F., Studien über den Dampfdruck von Lösungen. Ebenda, Bd. 89, 1915, S. 155 ff.

1915. Georgievics, G v., Über eine neue Form und Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte. Ebenda, Bd. 90, 1915, S. 340 ff.

1912. Goebel, J. B., Über die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus kryoskopischen Messungen. Ebenda, Bd. 78, 1912, S. 244.

1905. Grüneisen, E., Über die innere Reibung wässeriger Salzlösungen und ihren Zusammenhang mit der elektrolytischen Leitung. Wiss. Abhandl. d. physik.-techn. Reichsanstalt, Bd. 4, 1905, S. 237.

1911. Grüneisen, E. und Steinwehr, H. v., Das Leitvermögen wässeriger Lösungen von Elektrolyten mit ein- und zweiwertigen Ionen. Kohlrausch, F., Gesammelte Abhandlungen, Bd. 2, 1911, S. 1223.

1913. Halket, A. C., On various methods for determining osmotic pressures etc. New phytologist, Bd. 12, 1913, S. 164. Siehe auch das Ref. von Ruhland, W. Zeitschr. f Bot., Bd. 5, 1913, S. 712.

1915. Heydweiller, A., Über die Beweglichkeiten einiger mehrwertiger Kationen in Wasser. Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 89, 1915, S. 281 ff.

1900. Jahn, H., Über den Dissoziationsgrad und das Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Elektrolyte. Ebenda, Bd. 33, 1900, S. 545.

1901a. — —, Über die Nernstschen Formeln zur Berechnung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationselementen. Ebenda, Bd. 36, 1901, S. 453.

1901b. — —, Über den Dissoziationsgrad und das Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Elektrolyte. Ebenda, Bd. 37, 1901, S. 490.

1902. — —, Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen. Ebenda, Bd. 41, 1902, S. 257.

1905. — —, Über die Erniedrigung des Gefrierpunktes in den verdünnten Auflösungen stark dissoziierter Elektrolyte. Ebenda, Bd. 50, 1905, S. 129.

1915. Jellinek, K., Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. II, 1915.

1900. Jones, H. C. und Chambers, V. J., On some abnormal freezing point lowerings produced by chlorides and bromides of the alkaline earths. Americ. chemical journal, Bd. 23, 1900, S. 89 ff.

1904. Jones, H. C. und Getman, J. H., The existence of hydrates in solutions of certain non-electrolytes and the non-existence of hydrates in solutions of organic acids. Ebenda, Bd. 32, 1904, S. 328.

1893. Kohlrausch, F., Über die Geschwindigkeit elektrolytischer Ionen. Wiedem. Annalen der Physik, Bd. 50, 1893, S. 385.

1900. Kohlrausch, F. und Maltby, M. E., Das elektrische Leitvermögen wässeriger Lösungen von Alkali-Chloriden und Nitraten. Wiss. Abhandl. d. physik.-chem. Reichsanstalt, Bd. 3, 1900, S. 156.

1907. Kohlrausch, F., Über Ionenbeweglichkeiten im Wasser. Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. 13, 1907, S. 333.

1911. — —, Gesammelte Abhandlungen, Bd. 2, 1911.

1912. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. Berlin 1912.

1908. Lepeschkin, W. W., Über den Turgordruck der vakuolisierten Zellen. Ber. d. Deutsch. Bot. Ges., Bd. 26a, 1908, S. 198.

1909a. — —, Über die Permeabilitätsbestimmung der Plasmamembran für gelöste Stoffe. Ebenda, Bd. 27, 1909, S. 129.

1909b. — —, Zur Kenntnis des Mechanismus der photonastischen Variationsbewegungen und der Einwirkung des Beleuchtungswechsels auf die Plasmamembran. Beihefte z. botan. Zentralblatt, Bd. 24, I, 1909, S. 308.

1911. — —, Über die Einwirkung anästhesierender Stoffe auf die osmotischen Eigenschaften der Plasmamembran. Ber. d. Deutsch. Bot. Ges., Bd. 29, 1911, S. 349.

1909. Maier, R., Über einen Apparat zur Messung der Dampfspannungen verdünnter wässeriger Lösungen. Diss. Tübingen.

1901. Nernst, W., Zur Theorie der Lösungen. Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 38, 1901, S. 487.

1913. — —, Theoretische Chemie, 7. Aufl. Stuttgart 1913.

1909. Ostwald, W., Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl. Dresden u. Leipzig 1909.

1907. Overton, E., Über den Mechanismus der Resorption und der Sekretion. Nagels Handbuch der Physiol. des Menschen, Bd. 2, 1907, S. 744.

1902. Planck, M., Zur Thermodynamik und Dissoziationstheorie binärer Elektrolyte. Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 41, 1902, S. 212.

1898. Raoult, F. M., Über Präzisionskryoskopie, sowie einige Anwendungen derselben auf wässerige Lösungen. Ebenda, Bd. 27, 1898, S. 617.

1915. Remy, H., Beiträge zum Hydratproblem. Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 89, 1915, I, S. 467 ff.; II, S. 529 ff.

1912. Renner, O., Über die Berechnung des osmotischen Druckes. Biol. Zentralblatt, Bd. 32, 1912, S. 486.

1909. Riesenfeld, E. H. und Reinhold, B., Berechnung der Ionenhydratation aus der Überführungszahl und der Ionenbeweglichkeit. Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 66, 1909, S. 672.

1902. Roth, W. A., Gefrierpunktserniedrigungen durch Nichtelektrolyte in konzentrierten wässerigen Lösungen. Ebenda, Bd. 43, 1902, S. 539.

1912. — —, Kryoskopische Präzisionsmessungen. I. Nitrate einwertiger Metalle. Ebenda, Bd. 79, 1912, S. 599.

1909. Ruhland, W., Zur Frage der Ionenpermeabilität. Zeitschr. f. Botanik, Bd. 1, 1909, S. 747.

1911. — —, Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel von *Beta vulgaris* (Zuckerrübe). Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 50, 1911, S. 200 ff.

1913. — —, Turgor. Handwörterbuch der Naturwiss. G. Fischer, Jena, Bd. 10, 1913, S. 90.

1915. — —, Untersuchungen über die Hautdrüsen der Plumbaginaceen. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 55, 1915, S. 409.

1911. Seiferheld, H., Über Dampfspannungen verdünnter wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten, absolut gemessen. Diss. Tübingen.

1902. Smits, A., Über den Verlauf des Faktors i bei mäßig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration. Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 39, 1902, S. 385.

1905. — —, Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der Dampfspannungserniedrigung bei wässerigen Lösungen. Ebenda, Bd. 51, 1905, S. 33.

1915. Snethlage, H. C. S., Eine Hypothese über den Zustand gelöster Elektrolyte. II. Ebenda, Bd. 90, 1915, S. 139 ff.

1902. Steele, B. D., Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen. Ebenda, Bd. 40, 1902, S. 689.

1910. Tröndle, A., Der Einfluß des Lichtes auf die Permeabilität der Plasmahaut. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 48, 1910, S. 171.

1884. De Vries, H., Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 14, 1884, S. 427.

1888. — —, Osmotische Versuche mit lebenden Membranen. Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 2, 1888, S. 415.

1889. — —, Isotonische Koeffizienten einiger Salze. Ebenda, Bd. 3, 1889, S. 103.

1908/9. Washburn, E. W., Die neueren Forschungen über die Hydrate in Lösung. I u. II. Jahrb. f. Radioaktivität und Elektronik, Bd. 5, 1908, S. 493 und Bd. 6, 1909, S. 69.

1909b. — —, Bestimmung der Hydratation von Ionen durch Überführungsversuche in Gegenwart eines Nichtelektrolyten. Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 66, 1909, S. 513 ff.

1900. Whetham, W. C. D., Die Dissoziation verdünnter Lösungen beim Gefrierpunkte. Ebenda, Bd. 33, 1900, S. 344.