IV. Ueber Osmose durch Niederschlagsmembranen; von G. Tammann.

(Hierzu Taf. II Fig. 3 I—IV u. 4.)

Trennt eine Niederschlagsmembran¹⁾ eine Lösung von ihrem Lösungsmittel, und vermag der gelöste Stoff die Niederschlagsmembran nicht zu durchdringen, so möge die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Membran hindurch strömende Menge des Lösungsmittels als der osmotische Coëfficient der Lösung bezeichnet werden. Falls bei der Versuchstemperatur der gelöste Stoff keine Dampfspannung besitzt, so ist für eine und dieselbe Membran der osmotische Coëfficient direct proportional den Spannkraftserniedrigungen der verschiedenen Lösungen.

Verändert man auf irgend welche Weise die Structur der trennenden Membran, so wird der osmotische Coëfficient verändert. Der osmotische Coëfficient steht in Beziehung sowohl zu der Concentration der Lösung, als auch zu den Eigenschaften der trennenden Wand.

Da die Niederschlagsmembranen ihre Eigenschaften leicht verändern, so ergibt die Bestimmung der osmotischen Coëfficienten nach der Versuchsanordnung von Pfeffer²⁾ variable Resultate. In der That konnte ich bei Benutzung jener Versuchsanordnung aus diesen und anderen Gründen die Proportionalität zwischen den Coëfficienten und den Dampfspannungserniedrigungen nicht genügend feststellen.³⁾

Aus der Proportionalität zwischen den osmotischen Coëfficienten (ω_1, ω_2) und den Spannkraftserniedrigungen ($T - T_1, T - T_2$) folgt, dass Lösungen, denen gleiche osmotische Coëfficienten zukommen, gleiche Dampfspannungen besitzen. Sind die osmotischen Coëfficienten proportional den Spannkraftserniedrigungen, so gelten die Gleichungen:

$$\omega_1 = c(T - T_1); \quad \omega_2 = c(T - T_2),$$

$$\omega_1 - \omega_2 = c(T_2 - T_1), \text{ ist } \omega_1 = \omega_2, \text{ so wird } T_1 = T_2.$$

1) M. Traube, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1867. p. 87.

2) W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen 1877. p. 15.

3) G. Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg (7) 35. Nr. 9. p. 168—172. 1887.

Während ich diesen Satz durch Experimente zu stützen suchte, hat vor kurzem van t'Hoff¹⁾ auf thermodynamischem Wege bewiesen, dass zwischen Lösungen gleicher Dampfspannungen keine Osmose eintritt.

Im Folgenden werde ich zuerst eine Methode zur Bestimmung derjenigen Lösungen, zwischen denen keine Osmose stattfindet, die wir isosmotisch nennen, beschreiben, und dann den Nachweis liefern, dass isosmotische Lösungen nicht flüchtiger Stoffe gleiche Dampfspannungen besitzen.

Schichtet man die wässerigen Lösungen zweier Membranogene so übereinander, dass die Lösung, der eine geringere Dampfspannung zukommt, die andere Lösung überlagert, so wird ein Theil des Wassers der unteren Lösung durch die scheidende Membran der oberen Lösung zugeführt. Durch diesen Wanderungsprocess werden die an der unteren Seite der Membran anliegenden Lösungsschichten concentrirt, hierdurch specifisch schwerer und sinken zu Boden. Sind die Unterschiede in den Dampfspannungen beider Lösungen bedeutend, so sieht man schon mit unbewaffnetem Auge, dass die untere Lösung von stärker lichtbrechenden, sich senkenden Streifen (Schlieren) durchzogen wird.

Gelingt es, geringe, durch den osmotischen Strom bedingte Konzentrationsstörungen sichtbar zu machen, so hätte man die Lösung niederer Dampfspannung so lange zu verdünnen, bis sie der anderen Lösung weder Wasser entzieht, noch abgibt. Zu diesem Zwecke kann jeder Apparat, der zur Constatirung geringer Unterschiede in den Brechungsexponenten eines nicht homogenen Mediums dient, gebraucht werden. Töpler's²⁾ Schlierenapparat und Jamin's³⁾ Interferentialrefractor genügen beide den gestellten Bedingungen.

Mir stand durch die Güte des Hrn. Prof. Dr. Arthur v. Oettingen ein improvisirter Schlierenapparat zur Verfügung, mit dessen Hülfe ich die im Folgenden mitgetheilten Titrationen isosmotischer Lösungen ausführte.

---

1) J. H. van t'Hoff, Zeitschr. für phys. Chemie. 1. p. 493. 1887.

2) A. Töpler, Pogg. Ann. 131. p. 33. 1867.

3) Jamin, Compt. rend. 43. p. 1191. 1856.

Bringt man in einen planparallelen Glastrog die wässerige Lösung eines Membranogens, stellt dann den Trog zwischen die Linse und den Beleuchtungsspalt des Schlierenapparates und gibt durch Parallelverschiebung des Schirmes vor dem Fernrohr dem Bilde des Troges ein gleichförmiges Halbdunkel, so beobachtet man beim Eintropfen der Lösung des anderen Membranogens folgende Bilder.

Besitzt die von der Membran eingeschlossene Lösung eine geringere Dampfspannung als die die Zelle umgebende Lösung, so geht der osmotische Strom in die Zelle. Die Aussenlösung concentrirt sich, und man sieht auf halbdunklem Grunde einen dunklen Streifen zu Boden fließen (Bild I). Der obere Rand der Zelle erscheint von einem hellen Streifen umgeben. Doch sind auch diese heller schattirten Schichten concentrirter als die halbdunkel erscheinende Lösung. Die verschiedene Schattirung der Schlierenbilder ist eine Eigenthümlichkeit der Methode von Töpler. Bricht eine Schliere das Licht stärker als die Umgebung, so erscheinen die der Bewegungsrichtung des Diaphragmas entgegengerichteter Partien ihres Bildes heller, die gleichgerichteten dunkler als die halbdunkle Umgebung.

Bringt man wiederum einen Tropfen der jetzt verdünnten Lösung in den Trog, so beobachtet man eine schwächere Ausbildung der Eigenthümlichkeiten des Bildes I und ein langsames Herabsinken der concentrirten Lösungsschichten. Bei fortgesetztem Verdünnen der Lösung erblickt man das Bild II, die stärker lichtbrechenden Schichten senken sich auch im Verlauf mehrerer Minuten nicht mehr herab.

Setzt man nun die Verdünnung der Lösung weiter fort, bildet wieder eine Zelle, so gewahrt man das Negativ des vorigen Bildes, das Bild III; die die Zelle umschliessenden Schichten sind jetzt verdünnter als ihre Umgebung. Schliesslich, verdünnt man die Lösung noch stärker, so sieht man bei der Zellbildung die dunkel erscheinenden, specifisch leichteren Streifen der verdünnten Lösung sich erheben (Bild IV).

Die isosmotische Concentration der eingetropften Lösung liegt offenbar zwischen den Concentrationen, die den Bildern II und III entsprechen.

Beim Verdünnen der einzutropfenden Lösung wurden 2 ccm derselben so lange verdünnt, bis die Umkehr in der Schattirung des Bildes II zu erwarten war. Dann fügte man bei concentrirten Lösungen 0,05 ccm, bei verdünnteren 0,1 ccm Wasser zur Lösung, bildete im Troge eine Zelle und beobachtete dieselbe. Trat der Wechsel in der Schattirung des Bildes ein, so nahm man aus den entsprechenden Concentrationen das Mittel. Demnach beträgt der Titrationsfehler für die höchsten der angegebenen isosmotischen Concentrationen 3 Proc., für die mittleren 1 Proc. ihres Werthes. Eine grössere Genauigkeit bei der Feststellung isosmotischer Concentrationen besonders concentrirter Lösungen lässt sich ohne besondere Mühe erreichen. Bei maassgebenden Bestimmungen wäre auf die Gleichheit der Temperatur zu achten. Die vorliegenden Titrationsen wurden zwischen 14—20° C. ausgeführt.

Was die Wahl der zu benutzenden Membranen betrifft, so hat man vor allem zu beachten, dass dieselben genügend dünn seien. Bringt man die Lösungen zweier Salze, die durch doppelte Wahlverwandtschaft einen unlöslichen Stoff bilden, zusammen, so beobachtet man in sehr vielen Fällen die Bildung einer anfangs durchscheinenden, sich bald verdickenden Haut. In diesem Falle ist eine Membran zu den hier in Frage kommenden Versuchen nicht zu brauchen. Am besten ist es, die zu verwendende Haut und ihre Bildung mit dem Schlierenapparate zu prüfen.

Erscheint die Zelle durchscheinend, und erblickt man nach der Bildung der Zelle beim Wechsel der beiden Lösungen einmal das Bild I, das andere mal das Bild IV, so ist die Membran zu vorliegenden Versuchen zu brauchen.

Bringt man die Lösung eines Chlorides oder Sulfates eines schweren Metalles mit der Lösung einer Base eines kohlen-, phosphor-, pyrophosphor- oder kieselsauren Salzes in Berührung, so sind die Zellen zuerst immer von einem hellen, leuchtenden Rande umgeben. Diese specifisch leichteren Lösungsschichten erheben sich bald, das Bild ähnelt dem Bilde IV. Die Zellwand wird bald undurchsichtig, und unter Umständen wird der leuchtende Rand schwächer, um schliess-

lich zu verschwinden; es verwandelt sich das Bild IV in das Bild I. Offenbar dauert in diesem Falle die Reaction beider Lösungen, trotz der Membranbildung, weiter fort. Die grosse Mehrzahl der Membranen ist für ihre Membranogene permeabel.

Trotzdem ich viele Niederschlagsmembranen untersucht habe, ist es mir nicht gelungen, mehr als zwei zu folgenden Versuchen geeignete Niederschlagsmembranen zu finden. Diese Membranen bestehen aus Ferrocyanzink und Ferrocyan Kupfer. Sie entstehen bei der Berührung von Zink- oder Kupfersalzlösungen mit Ferrocyankaliumlösungen.

Tropft man eine Ferrocyankaliumlösung in eine Zink- oder Kupfersalzlösung, so beobachtet man bei der Zellbildung mit immer verdünnteren Ferrocyankaliumlösungen die normale Aufeinanderfolge der Bilder I, II, III und IV. Tropft man umgekehrt die Kupfer- oder Zinksalzlösungen in eine Lösung von Ferrocyankalium, so erblickt man häufig eine anormale Aufeinanderfolge der Bilder.

Nur bei der Combination von Kupfersulfat- und Ferrocyankaliumlösungen ist es gleichgültig, welche Lösung von der Membran umschlossen wird. Die Aufeinanderfolge der Bilder bleibt in beiden Fällen normal.

Bildet man dagegen mit successiv verdünnten Lösungen von Kupferchlorid oder -nitrat Zellen in einer Ferrocyankaliumlösung, so gewahrt man erst das Bild I, dann das Bild II und schliesslich das Bild III. Doch dieses verwandelt sich bald in das Bild II, und man muss die Kupferchlorid- oder -nitratlösung noch ein wenig verdünnen, damit das Bild III dauernd beobachtet werden kann. Verdünnt man die genannten Lösungen, bis der osmotische Strom dauernd aus der Zelle tritt, bis die helle die Zelle am unteren Rande umgebende Schattirung nicht mehr verschwindet, so stimmen die isosmotischen Concentrationen mit denen überein, die man beim Eintreffen einer Ferrocyankaliumlösung in die genannten Lösungen erhält.

Tropft man die Lösungen von Zinkchlorid oder -nitrat in eine Ferrocyankaliumlösung, so erblickt man bei einer gewissen Verdünnung jener Lösungen die Zelle, umgeben von

einer hellen Schattirung. Doch bald verschwindet diese, und das Bild III verwandelt sich in das Bild I. Man kann jene Lösungen noch stark verdünnen; immer und immer wieder, wenn auch in immer längerer Zeitdauer, ändert der osmotische Strom seine Richtung. Denselben, nur nicht so beharrlich auftretenden Wechsel der osmotischen Stromrichtung beobachtet man, wenn die Zelle eine Zinksulfatlösung enthält. Die Concentrationen der Zinksulfatlösungen, bei denen die helle Schattirung am unteren Rande der Zelle eben sichtbar wird, stimmen mit den isosmotischen Concentrationen, bestimmt durch Eintropfen der Ferrocyankaliumlösung, vollkommen überein.

Die nach diesen beiden Methoden bestimmten isosmotischen Concentrationen der Zinkchlorid- und -nitratlösungen stimmen nicht vollständig überein.

Eine Erklärung der geschilderten anormalen Erscheinungen ist mir nicht gelungen. Doch theile ich einige Beobachtungen und Ueberlegungen mit, die bei der Erklärung jener Phänomene zu berücksichtigen wären.

1. Die Lösungen von Ferrocyankalium lösen Ferrocyanzink. Sind die Dampfspannungen dieser Lösungen grösser, als die der reinen Ferrocyankaliumlösungen, so wäre ein Theil der anormalen Erscheinungen verständlich.

2. Von den löslichen Reactionsproducten der genannten Salze und Ferrocyankalium vermögen Chlorkalium und Kaliumnitrat die Membranen von Ferrocyankupfer und -zink zu durchdringen. Für Kaliumsulfat sind jene Membranen impermeabel.

3. Gleich nach der Bildung einer Niederschlagsmembran sind die beiden der Membran anliegenden Lösungsschichten offenbar frei von den Membranogenen, sie enthalten nur das lösliche Reactionsproduct. Die Dicke jener beiden Schichten ist verschieden. Man kann die relative Dicke der einen Schicht in Bezug auf die andere aus der Concentration der sich berührenden Lösungen und der Reactionsgleichung der Membranogene ableiten. Aber die Concentration jener Schichten, kurz der ganze Vorgang bei der Membranbildung bleibt unbekannt.

Um das Versuchsmaterial besser zu übersehen, habe ich alle Versuche graphisch dargestellt. Auf Fig. 4 sind die isosmotischen Curven construiert. Als Ordinaten dienten immer die Molecularconcentrationen der Ferrocyankaliumlösungen, als Abscissen die Molecularconcentrationen der Lösungen jener Salze, mit deren Formel die Curven bezeichnet sind. Jeder Theilstrich auf den Ordinaten oder Abscissenaxe entspricht einem Grammmolecül, gelöst in 100 000 g Wasser. Die mit einem Kreuz bezeichneten Punkte deuten an, dass die Zellen die Ferrocyankaliumlösung enthalten; die von Kreisen umschlossenen Kreuze erinnern daran, dass die Ferrocyankaliumlösung die Zelle umgab.

Ist die Voraussetzung, dass Lösungen von gleichen osmotischen Coëfficienten gleiche Dampfspannungen zukommen, richtig, so müssen die Curven isosmotischer Concentrationen mit den analog construirten Curven gleicher Dampfspannungen, den in Fig. 4 punctirt gezeichneten Curven, zusammenfallen. In der That coïncidiren jene Curven.

In den folgenden Tabellen sind die Molecularconcentrationen (n), die Anzahl der in 1000 g Wasser gelösten Grammmolecüle und die Mengen (m) des in 100 Theilen Wasser gelösten wasserfreien Salzes für isosmotische Lösungen angegeben. Die Concentrationen der die Zellen umgebenden Lösungen stehen links, rechts die der von den Zellen eingeschlossenen Lösungen.

1. CuSO_4 4KCyFeCy_2				2. 4KCyFeCy_2 CuSO_4			
m	n	m	n	m	n	m	n
13,43	0,842	11,59	0,313	11,77	0,318	13,89	0,871
10,77	0,675	8,88	0,240	10,77	0,291	12,80	0,802
5,41	0,339	4,34	0,117	7,58	0,205	9,30	0,583
3,25	0,204	2,93	0,079	5,46	0,148	7,10	0,445
2,71	0,170	2,45	0,066	3,17	0,086	4,32	0,271
1,50	0,094	1,34	0,036	1,72	0,047	2,32	0,145
0,78	0,049	0,85	0,023	0,90	0,024	1,01	0,063

3. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 4KCyFeCy_2				4. 4KCyFeCy_2 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$			
m	n	m	n	m	n	m	n
6,14	0,338	7,52	0,203	5,94	0,161	4,44	0,245
4,36	0,240	5,45	0,147	3,53	0,096	2,63	0,145
3,03	0,167	4,00	0,108	1,60	0,043	1,17	0,064
2,01	0,111	2,72	0,074	0,83	0,023	0,83	0,046
1,00	0,055	1,45	0,039				

Bringt man concentrirtere Lösungen von Kupferacetat und Ferrocyankalium zusammen, so beobachtet man sowohl bei der Combination 3, als auch bei der Combination 4 eine anormale Aufeinanderfolge der Bilder.

Bei den in den Tabellen 7 und 10 verzeichneten Concentrationen wird beim Verdünnen der Kupferchlorid- oder Kupfernitratlösungen das erste Auftreten der hellen Schattirung am unteren Rande der Zelle beobachtet. Um die isosmotischen Concentrationen (Tabelle 6 und 9) zu erhalten, wurden die Kupferchlorid- oder Nitratlösungen so lange verdünnt, bis jene Schattirung dauernd sichtbar blieb.

5. CuCl_2		4KCyFeCy_2		6. 4KCyFeCy_2		CuCl_2	
<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
6,39	0,476	18,96	0,512	17,09	0,462	5,80	0,432
5,09	0,379	14,68	0,397	14,10	0,381	5,02	0,374
4,20	0,313	11,82	0,319	10,45	0,283	3,92	0,292
3,17	0,236	8,50	0,230	6,88	0,186	2,76	0,206
2,11	0,157	5,39	0,146	4,10	0,111	1,73	0,129
1,27	0,094	3,20	0,086	1,85	0,050	0,87	0,065
0,58	0,043	1,22	0,033				
7. 4KCyFeCy_2		CuCl_2					
<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>				
12,20	0,330	5,15	0,384				
10,70	0,289	4,63	0,345				
9,03	0,244	3,49	0,260				
5,94	0,161	2,44	0,182				
3,53	0,096	1,51	0,112				
1,60	0,043	0,73	0,054				
0,83	0,023	0,47	0,035				
8. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		4KCyFeCy_2		9. 4KCyFeCy_2		$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	
<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
10,38	0,554	21,67	0,586	17,09	0,462	8,85	0,472
8,24	0,439	16,25	0,439	14,10	0,381	7,46	0,398
6,83	0,364	13,00	0,351	10,45	0,283	5,75	0,307
5,10	0,272	9,28	0,251	6,88	0,186	4,09	0,218
3,46	0,185	5,87	0,158	4,10	0,111	2,42	0,129
2,02	0,108	3,27	0,088	1,85	0,050	1,29	0,069
0,92	0,049	1,39	0,038				
10. 4KCyFeCy_2		$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$					
<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>				
12,20	0,330	7,78	0,415				
10,70	0,289	6,74	0,360				
9,03	0,244	5,19	0,277				
5,94	0,161	3,48	0,186				
3,53	0,096	2,25	0,120				
1,60	0,043	1,05	0,056				
0,83	0,023	0,71	0,038				

11. ZnSO_4		4KCyFeCy_2		12. 4KCyFeCy_2		ZnSO_4	
m	n	m	n	m	n	m	n
20,60	1,280	20,30	0,549	17,09	0,462	18,32	1,139
16,46	1,023	15,15	0,410	14,10	0,381	15,50	0,963
13,70	0,851	12,18	0,329	10,45	0,282	12,65	0,786
10,26	0,638	8,65	0,234	6,89	0,186	8,65	0,538
6,84	0,425	5,75	0,155	4,10	0,111	5,55	0,345
4,27	0,266	3,64	0,126				
1,87	0,101	2,24	0,061				
13. ZnCl_2		4KCyFeCy_2		14. 4KCyFeCu_2		ZnCl_2	
m	n	m	n	m	n	m	n
5,97	0,440	17,52	0,473	21,70	0,586	7,63	0,363
4,47	0,329	13,02	0,352	17,09	0,462	6,07	0,447
2,97	0,219	8,00	0,216	14,10	0,381	5,04	0,371
1,78	0,131	4,68	0,127	10,45	0,282	3,93	0,290
0,81	0,060	2,60	0,070	6,89	0,186	2,86	0,211
				4,10	0,111	1,80	0,133
15. $\text{Zn(NO}_3)_2$		4KCyFeCy_2		16. 4KCyFeCy_2		$\text{Zn(NO}_3)_2$	
m	n	m	n	m	n	m	n
9,13	0,483	21,50	0,581	21,70	0,586	9,67	0,512
7,59	0,401	16,72	0,451	17,09	0,462	8,02	0,424
5,67	0,300	12,70	0,343	14,10	0,381	6,68	0,353
3,77	0,199	7,67	0,207	10,45	0,283	5,30	0,280
2,26	0,119	4,27	0,115	6,88	0,186	3,90	0,206
				4,10	0,111	2,65	0,140

Es folgen die Molecularconcentrationen der Lösungen gleicher Dampfspannungen (T_1), welche ich der graphischen Darstellung meiner früheren ¹⁾ Messungen bei 100° C. entnehme.

T_1	n 4KCyFeCy_2	n CuSO_4	n ZnSO_4	n $\text{Zn(NO}_3)_2$
755	0,15	0,47	0,45	0,15
750	0,31	0,81	0,88	0,31
745	0,45	1,19	1,55	0,45
740	0,59	1,65	1,88	0,55

Löst man in der Lösung des einen Membranogens (A) einen Stoff (X), der auf jenen nicht reagirt, so kann man für jene Lösung zweier Stoffe die isosmotischen Concentrationen der Lösung des anderen Membranogens (B) finden. Darf man annehmen, dass sich die Spannkrafterniedrigungen der Lösungen beider Stoffe als Summe der Spannkrafterniedrigungen jedes einzelnen Stoffes gelöst in derselben Quantität des Lösungsmittels betrachten lassen, so gibt die Beziehung

¹⁾ G. Tammann, Mém. l'Acad. de St. Pétersbourg (7) 35. Nr. 9. Tafel III u. IV.

$n_A + n_X = n_B$, und man erhält die bekannte isosmotische Concentration $n_X = n_B - n_A$.

Fügt man zu der Lösung, die den Stoff (X) und das Membranogen (A) enthält, die Lösung des anderen Membranogens, so bildet sich bei genügendem Zusatz des Stoffes (A) eine durchsichtige, elastische Membran; sonst tritt eine stärkere Fällung ein, die Membran ist undurchsichtig und leicht zerreissbar. Um die Bildung der normalen Membran zu erzielen, muss man concentrirten Lösungen des Stoffes (X) grössere Mengen des Membranogens (A) zusetzen, als verdünnten Lösungen.

Bei gleichen Molecularconcentrationen der Lösungen organischer Stoffe braucht man zur Bildung der normalen Membran einen geringeren Zusatz des Membranogens (A), als bei den anorganischen Salzen ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl , BaCl_2).

Der osmotische Strom durchdringt die undurchsichtige Membran, wenn auch langsamer als die durchsichtige. Zur Bestimmung der isosmotischen Concentrationen ist die anormale Haut nicht zu brauchen, da bei ihrer Bildung zu bedeutende Mengen der Membranogene in Reaction treten. Die Bilder der nicht durchscheinenden Zellen erinnern an die der schon früher beschriebenen unbrauchbaren Zellen. Man kann unter Umständen gleichzeitig, sowohl verdünntere Lösungsschichten sich erheben, als auch concentrirtere sich senken sehen. Immer, wie auch die Concentrationen der die Membran bildenden Lösungen gewählt sind, ist im Anfangsstadium die Zelle von einem leuchtenden Rande verdünnterer Lösungsschichten umgeben.

Zur Feststellung der mitzutheilenden isosmotischen Concentrationen sind nur Lösungen, die normale Häute bilden benutzt worden. Die Ferrocyankaliumlösung war von der Zellwand umschlossen, die Kupfer- oder Zinksalzlösung enthielt den zugesetzten Stoff, dessen isosmotische Concentration zu bestimmen war. Vermochte der zugesetzte Stoff (X) die Zellwand nicht zu durchdringen, so wurde immer die normale Reihenfolge der Bilder I, II, III und IV beobachtet. War die Wand für den Stoff (X) permeabel, so erblickt man bei einer gewissen Concentration der Ferrocyankaliumlösung die

Zelle am unteren Rande umgeben von einer hellen Schattirung, doch bald ändert sich dieses Bild, eine dunkle Schattirung drängt die helle vom Rande der Zelle ab. Das Bild III verwandelt sich schnell in das Bild II und schliesslich in das Bild I.

Setzt man die Verdünnung der Ferrocyankaliumlösung weiter fort, so tritt auf immer längere Zeit die helle Schattirung am unteren Rande der Zelle auf, um schliesslich doch von der Membran durch eine dunkle Schattirung verdrängt zu werden. Durchdringt der zugesetzte Stoff die Membran, so wird der osmotische Coëfficient des Zellinhaltes vergrössert und der der die Zelle umgebenden Lösungsschichten verringert, infolge dessen tritt nothwendigerweise ein Richtungswechsel des osmotischen Stromes ein. Offenbar wird die dunkle Schattirung so lange immer und immer wieder auftreten, bis die Ferrocyankaliumlösung der zur Lösung des Stoffes (X) verwandten Kupfer- oder Zinksulfatlösung isosmotisch wird. Aus diesen Gründen wurde bei den folgenden Titrationsen als Indicator das erste Auftreten der hellen Schattirung gewählt.

Um das Verhalten des der Kupfersulfatlösung zugefügten Stoffes (X) zur Membran zu untersuchen, schichtete ich diese über eine Ferrocyankaliumlösung im Scheidetrichter. Der osmotische Strom ging immer von der Ferrocyankaliumlösung zur Kupferlösung, was man mit blossem Auge an den sich senkenden Streifen concentrirterer Ferrocyankaliumlösung leicht beurtheilen kann. Vermag der Stoff (X) die Membran nicht zu durchdringen, so sieht man die in der Ferrocyankaliumlösung sich senkenden Streifen längere Zeit, als wenn der Stoff die Membran durchdringt. Im letzteren Falle bildet sich bei den untersuchten Substanzen bald eine specifisch leichtere Schicht, deren osmotischer Coëfficient den der über der Membran lagernden Lösungsschichten übertrifft. Nachdem die Osmose 5–10 Minuten gewährt hatte, wurde aus dem Scheidetrichter ein Theil der Ferrocyankaliumlösung zur Prüfung entnommen.

1) Folgende Stoffe vermögen auch gegen die Richtung des osmotischen Stromes die Ferrocyankupfermembran zu

durchdringen: Chlorkalium, Kaliumnitrat, Harnstoff, Aethylalkohol, Aethyläther, Propylalkohol und Aethylacetat.

2) Für folgende Stoffe ist die Ferrocyankupfermembran gegen die Richtung des osmotischen Stromes impermeabel.: Chlorbarium, Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat, Rohrzucker, Traubenzucker, Salicin, Isobutylalkohol und Chloralhydrat.

Bei der Bestimmung der isosmotischen Concentrationen wurde bei allen Stoffen der ersten Gruppe der beschriebene Wechsel der osmotischen Stromrichtung, bei den der zweiten Gruppe die normale Reihenfolge der Bilder beobachtet.

Da das erste Auftreten der die Zelle am unteren Rande umgebenden hellen Schattirung nicht ganz leicht zu beobachten ist, so sind bei den die Membran schnell durchdringenden Stoffen (siehe Aethylalkohol) grössere Fehler in der Bestimmung isosmotischer Lösung gemacht worden.

In den folgenden Tabellen sind die Concentrationen der Lösungen, die ein Membranogen und einen indifferenten Stoff enthalten, ferner die Concentrationen (n_B) der diesen Lösungen isosmotischen Ferrocyankaliumlösungen verzeichnet. Aus den schon mitgetheilten Tabellen sind die den Lösungen des Membranogens (A) isosmotischen Concentrationen (n_A) der Ferrocyankaliumlösungen zu entnehmen. Subtrahirt man diese Concentrationen von denen in der Spalte (n_B), so erhält man die in der Spalte (n_X), die den Lösungen des indifferenten Stoffes isosmotischen Concentrationen der Ferrocyankaliumlösungen.

1. $\text{MgSO}_4 + \text{CuSO}_4 = 4\text{KCyFeCy}_2.$

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,70	0,058	2,00	0,125	2,53	0,068	0,049	0,019
1,90	0,159	1,98	0,124	3,85	0,104	0,049	0,055
2,36	0,196	1,97	0,123	4,44	0,120	0,048	0,072
3,70	0,309	1,94	0,122	6,12	0,165	0,048	0,117
6,26	0,522	3,65	0,229	10,74	0,290	0,085	0,205

2. $\text{MgSO}_4 + \text{CuSO}_4 = 4\text{KCyFeCy}_2.$

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,94	0,078	2,96	0,185	3,63	0,098	0,070	0,028
1,65	0,138	2,92	0,184	4,42	0,119	0,070	0,049
3,31	0,275	2,87	0,181	6,41	0,173	0,069	0,104
4,79	0,399	2,84	0,178	8,15	0,220	0,068	0,152
6,40	0,534	2,80	0,175	10,46	0,283	0,067	0,216
8,14	0,678	2,75	0,172	13,20	0,357	0,066	0,291

3. $\text{MgSO}_4 + \text{ZnSO}_4 = 4\text{KC}_y\text{FeCy}_2.$

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
1,03	0,086	3,35	0,210	4,00	0,108	0,080	0,028
2,26	0,188	3,31	0,207	5,35	0,145	0,080	0,065
3,14	0,262	3,27	0,205	6,51	0,176	0,080	0,096
4,48	0,373	3,23	0,202	8,22	0,222	0,079	0,143
5,00	0,417	3,21	0,201	8,84	0,239	0,078	0,161
5,79	0,483	3,19	0,200	9,85	0,266	0,078	0,188

In der graphischen Darstellung sind die Concentrationen der Versuchsreihen 1 und 2 mit Kreuzen, die der Versuchsreihe 3 mit umzogenen Kreuzen bezeichnet. Alle diese Punkte bilden einen Curvenzug. Weder die Menge des Membranogens (A), noch die Natur der halbdurchsichtigen Wand, die einmal aus Ferrocyan kupfer, das andere mal aus Ferrocyanzink besteht, ist auf das osmotische Gleichgewicht von Einfluss.

4. Rohrucker + $\text{CuSO}_4 = 4\text{KC}_y\text{FeCy}_2.$

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
1,10	0,032	2,97	0,186	3,07	0,083	0,070	0,013
2,32	0,068	—	—	3,56	0,096	—	0,027
3,74	0,109	—	—	4,26	0,115	—	0,045
6,63	0,194	—	—	5,54	0,150	—	0,080
7,81	0,228	—	—	6,04	0,163	—	0,093
12,75	0,373	—	—	8,47	0,229	—	0,159

5. Rohrucker + $\text{ZnSO}_4 = 4\text{KC}_y\text{FeCy}_2.$

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
1,19	0,035	2,26	0,141	2,77	0,075	0,063	0,012
2,30	0,067	—	—	3,15	0,085	—	0,023
5,02	0,147	—	—	4,24	0,115	—	0,052
8,46	0,248	—	—	5,92	0,160	—	0,097
11,91	0,348	—	—	7,55	0,204	—	0,141

6. Salicin + $\text{CuSO}_4 = 4\text{KC}_y\text{FeCy}_2.$

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,23	0,008	2,97	0,186	2,79	0,075	0,070	0,005
0,86	0,030	—	—	2,98	0,081	0,070	0,011
1,43	0,050	—	—	3,38	0,091	0,070	0,021
2,02	0,071	—	—	3,72	0,101	—	0,031
3,70	0,130	—	—	4,71	0,127	—	0,057

7. Salicin + $\text{ZnSO}_4 = 4\text{KC}_y\text{FeCy}_2.$

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,46	0,016	2,26	0,141	2,49	0,067	0,063	0,004
1,20	0,042	—	—	2,80	0,076	—	0,013
2,17	0,076	—	—	3,20	0,087	—	0,024
4,21	0,147	—	—	4,23	0,114	—	0,051

8. Aethylalkohol + $\text{CuSO}_4 = \text{KC}_y\text{FeC}_y$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,33	0,071	2,97	0,186	8,49	0,094	0,070	0,024
0,65	0,142	—	—	4,90	0,132	—	0,062
1,30	0,284	—	—	7,77	0,210	—	0,140
2,61	0,567	—	—	10,12	0,273	—	0,203
3,91	0,850	—	—	15,52	0,419	—	0,349
5,21	1,132	—	—	18,33	0,495	—	0,425

9. Harnstoff + $\text{CuSO}_4 = 4 \text{KC}_y\text{FeC}_y$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,96	0,160	2,97	0,186	6,14	0,166	0,070	0,096
1,86	0,309	—	—	9,19	0,248	—	0,178
2,90	0,483	—	—	11,54	0,312	—	0,242
4,54	0,756	—	—	16,14	0,436	—	0,366
6,90	1,150	—	—	21,70	0,586	—	0,516

10. Propylalkohol + $\text{CuSO}_4 = 4 \text{KC}_y\text{FeC}_y$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,27	0,045	2,97	0,186	3,30	0,089	0,070	0,019
0,68	0,113	—	—	4,37	0,118	—	0,048
1,35	0,225	—	—	6,57	0,178	—	0,108
2,71	0,451	—	—	10,36	0,280	—	0,210
4,06	0,677	—	—	13,83	0,374	—	0,304
5,42	0,903	—	—	16,81	0,454	—	0,384

11. Aethyläther + $\text{CuSO}_4 = 4 \text{KC}_y\text{FeC}_y$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,73	0,10	2,97	0,186	3,3	0,09	0,07	0,02
1,22	0,17	—	—	6,0	0,16	—	0,09

12. Isobutylalkohol + $\text{CuSO}_4 = 4 \text{KC}_y\text{FeC}_y$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,27	0,036	2,97	0,186	3,19	0,086	0,070	0,016
0,64	0,090	—	—	4,17	0,113	—	0,043
1,33	0,180	—	—	5,54	0,150	—	0,080
2,67	0,361	—	—	8,79	0,238	—	0,168
4,00	0,541	—	—	11,88	0,321	—	0,251
5,34	0,721	—	—	14,52	0,392	—	0,322

13. Aethylacetat + $\text{CuSO}_4 = 4 \text{KC}_y\text{FeC}_y$.

m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,75	0,085	2,97	0,186	3,97	0,107	0,070	0,037
1,50	0,171	—	—	5,47	0,148	—	0,078
2,25	0,256	—	—	6,85	0,185	—	0,115
3,00	0,341	—	—	8,86	0,239	—	0,169
4,50	0,512	—	—	11,68	0,316	—	0,246

14. Chloralhydrat + $\text{CuSO}_4 = 4\text{KCyFeCy}_2$.							
m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
1,02	0,062	2,97	0,186	3,58	0,097	0,070	0,027
3,07	0,185	—	—	5,56	0,150	—	0,080
5,89	0,356	—	—	8,65	0,234	—	0,164
9,36	0,567	—	—	12,35	0,334	—	0,264
13,00	0,787	—	—	16,14	0,436	—	0,366
15,11	0,915	—	—	18,33	0,495	—	0,425

15. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 = 4\text{KCyFeCy}_2$.							
m	n	m	n	m	n_B	n_A	n_X
0,67	0,050	2,97	0,186	3,94	0,106	0,070	0,036
1,02	0,077	—	—	4,73	0,128	0,070	0,058
1,73	0,131	—	—	6,47	0,175	0,070	0,105
2,70	0,204	—	—	8,33	0,225	0,070	0,155
4,76	0,360	5,12	0,321	14,95	0,404	0,112	0,292

Es folgen die Molecularconcentrationen der Lösungen gleicher Dampfspannungen (T_1):

$t = 100^\circ \text{C.}$	T_1	$n \ 4\text{KCyFeCy}_2$	$n \ \text{MgSO}_4$	$n \ (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$n \ \text{Salicin}$
	755	0,15	0,40	0,25	0,39
	750	0,31	0,80	0,47	0,87
	745	0,45	1,29	0,63	1,51
	740	0,59	1,68	0,82	2,30

Da die aus den directen Messungen der Spannkrafts-erniedrigungen und aus den vorliegenden Versuchen abgeleiteten Curven gewöhnlich coïncidiren, so können die Spannkrafts-erniedrigungen des Dampfes aus den Lösungen zweier Stoffe als Summe der den Lösungscomponenten zukommenden Erniedrigungen betrachtet werden. Nur für einige Lösungen zweier Stoffe gilt jene Regel nicht. Die Lösungen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und CuSO_4 , von BaCl_2 und CuCl_2 , von KCl und CuCl_2 scheinen grössere Dampfspannungs-erniedrigungen zu besitzen, als sich diese aus den Erniedrigungen ihrer Componenten berechnen. Für die Combination $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{KCyFeCy}_2$ überlagert die aus den osmotischen Versuchen abgeleitete Curve die mit Hülfe der directen Dampfspannungsbestimmungen construirte.

Die isosmotischen Curven der organischen Stoffe bilden ein engbegrenztes Curvenbündel. Die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von einer alle Beobachtungen zusammenfassenden Interpolationscurve erscheinen nicht grösser als die Beobachtungsfehler.

Dabei scheint es gleichgültig, ob der gelöste Stoff flüchtig oder nicht flüchtig ist. Bekanntlich ist aber die Dampfspannung des gelösten Stoffes von entscheidendem Einfluss auf die seiner Lösung. Bei gleicher Temperatur sind die Dampfspannungen der Lösungen zweier flüchtigen Stoffe gewöhnlich kleiner, als die des flüchtigeren, und immer grösser, als die des schwerer flüchtigen Stoffes.

Demnach besitzen die Ferrocyankaliumlösungen und die ihnen isosmotischen Lösungen von Aethyläther, Aethylalkohol oder Propylalkohol sicherlich nicht die gleichen Dampfspannungen.

Sind also zwei Lösungen isosmotisch, so sind die tumultuarischen Molecularbewegungen des gemeinsamen Lösungsmittels gleich. Sind die gelösten Stoffe nicht flüchtig, so kann die Dampfspannung als Maass der Molecularbewegung im Lösungsmittel betrachtet werden, und den isosmotischen Lösungen solcher Stoffe kommen gleiche Dampfspannungen zu.

Bei der Ausscheidung des Lösungsmittels als fester Stoff hat man ganz ähnliche Verhältnisse zu berücksichtigen. Ist ein flüchtiger Stoff im flüchtigen Lösungsmittel gelöst, so sind bei den Gefrierpunkten der Lösungen die Dampfspannungen des festen Lösungsmittels und der Lösung sicherlich nicht gleich. Wohl aber muss man beim Gefrierpunkte einer Lösung die Gleichheit der Bewegungszustände im festen und flüssigen Lösungsmittel annehmen. Die isosmotischen Lösungen flüchtiger Stoffe besitzen gleiche Gefrierpunkte.

Sind die Gefrierpunkts- und Spannkraftserniedrigungen proportional der Quantität des in gleichen Mengen des Lösungsmittels gelösten Stoffes, so sind die Quotienten der molecularen Gefrierpunktserniedrigungen zweier Lösungen gleich dem Quotienten aus den isosmotischen Concentrationen jener Lösungen.

Folgende Tabelle enthält die Quotienten der molecularen Gefrierpunktserniedrigungen nach Raoult¹⁾, die des angegebenen Stoffes dividirt durch die des Ferrocyankaliums. Mit

---

1) Raoult, Compt. rend. 94. p. 1517. 1882.

diesem Quotienten sind die Quotienten der isosmotischen Concentrationen für $n = 0,1$ und $n = 0,3$ verglichen.

	Quotienten der molecularen Ge- frierpunkts- erniedrigungen	Quotienten der is- osmotischen Con- centrationen	
		$n = 1$	$n = 3$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,8	0,75	0,80
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1,0	0,82	0,93
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0,7	0,69	0,66
CuCl_2	1,0	0,90	1,00
MgSO_4	0,4	0,33	0,37
ZnSO_4	0,4	0,40	0,34
CuSO_4	0,4	0,41	0,36
Aethylalkohol	0,4	0,45	0,45
Rohrzucker	0,4	0,40	0,40
Salicin	0,4	0,42	—
Chloralhydrat	0,4	0,46	0,45
Aether	0,4	0,45	—
Harnstoff	0,4	0,50	—

Der von Raoult angegebene Werth der Gefrierpunkts-erniedrigung einer Ferrocyankaliumlösung scheint mir nicht richtig bestimmt, ich fand für jene Lösung ($m = 1$) den Gefrierpunkt bei $-0,12$ bis $-0,13^\circ \text{C}$.

Bei Gefrierpunktsbestimmungen sind ganz ähnliche Umstände wie bei den Bestimmungen der Dampfspannungen zu berücksichtigen. Scheidet sich aus einer Lösung Eis aus, so werden die Eiskrystalle von Lösungsschichten, die concentrirter sind als die ursprüngliche Lösung, umschlossen. Schmilzt das Eis in der Lösung, so werden die Schichten in der Umgebung der Eiskrystalle verdünnt. Der unter jenen Umständen beobachtete Gefrierpunkt liegt tiefer als der unter diesen bestimmte. Bei Lösungen von der Concentration $m = 1$ können Unterschiede von $0,04^\circ \text{C}$. jener beiden Gefrierpunkte beobachtet werden.

Dorpat, im Januar 1888.