

ÜBER DIE DIFFUSIONSGESCHWINDIGKEIT VON WASSER DURCH EINE HALBDURCHLÄSSIGE MEMBRAN.

Von Joh. Šebor.

(Vorgelegt der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften in Prag.)



Schon Pfeffer¹⁾ hat, seine klassischen Versuche über den osmotischen Druck unternehmend, es versucht, die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch halbdurchlässige Membranen in verschiedene Lösungen zu bestimmen, ohne dass er jedoch irgendeine Gesetzmässigkeit hätte auffinden können. Da sich nun erwarten liess, dass die Geschwindigkeit der Diffusion durch halbdurchlässige Membranen dem osmotischen Druck in irgendeiner Weise proportional sein könnte und eine Möglichkeit vorschwebte, dann aus dem Druck wieder die Molekulargrösse der gelösten Substanz bestimmen zu können, unternahm ich es, zu bestimmen, unter welchen Bedingungen es möglich wäre, konstante Resultate zu erlangen und eventuell die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von dem osmotischen Druck aufzusuchen. Die Resultate der sehr zahlreichen Versuche, von welchen freilich anfangs viele nicht befriedigten, aber den folgenden doch als Leitfaden dienten, mögen nun in dieser Abhandlung wiedergegeben werden. Zuerst jedoch müssen wir uns mit der theoretischen Grundlage der Versuche kurz befassen.

A) Theoretischer Teil.

Pfeffer hat durch direkte Messungen nachgewiesen, dass die gelösten Substanzen gerade so, wie die Gase das Gesetz von Boyle-Mariotte befolgen, indem sie einen der Konzentration und der Temperatur entsprechenden Druck zeigen, der sie antreibt, das gegebene Volumen des Lösungsmittels vollkommen gleichmässig auszufüllen.

Van't Hoff, welcher sich um die nähere Erforschung dieser Erscheinung grosse Verdienste erworben hat, sprach diese Gesetzmässigkeit durch folgenden Satz aus: Lösungen sind nichts anderes als molekulare Gemische zweier oder mehrerer Stoffe, welche dieselben Gesetze, wie die Gase, befolgen. Nach diesem Satze kommt einer jeden Komponente des Gemisches ein der Konzentration entsprechender partieller osmotischer Druck zu, gerade so, wie einem jeden Gase im Gemisch ein bestimmter Partialdruck zukommt. Die Summe der Partialdrücke der Komponenten bildet dann den Gesamtdruck des ganzen Systems. Es ist klar, dass wir diese Erscheinungen bei Gasen auch auf flüssige Gemische ausdehnen können, indem wir sagen, dass jeder Flüssigkeit ein osmotischer

Gesamtdruck zukommt, der gleich ist der Summe der partiellen osmotischen Drucke der Einzelbestandteile des Gemisches.

Es möge das Gemisch allgemein aus den Stoffen $A, B, C \dots$ zusammengesetzt sein, welche die ihren Konzentrationen entsprechenden partiellen osmotischen Drucke $p_1, p_2, p_3 \dots$ zeigen, so wird der resultierende Druck des Systems:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Für den Fall, dass es sich um eine einheitliche Substanz handelt, sind dann natürlich die Drucke $p_2 = 0, p_3 = 0$ u. s. w., und es bleibt nun freilich ein anderer resultierender Druck gelten, nämlich

$$P' = p_1'.$$

Zwecks weiterer Ableitung nehmen wir nun an, dass alle übrigen Bedingungen: Temperatur, äusserer Druck (z. B. Barometerstand) für beide Systeme gleich sind, so dass wir setzen können:

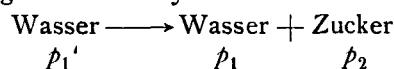
$$P' = P$$

und also auch

$$p_1' - p_1 = p_2 + p_3 + \dots$$

d. h. die Differenz zwischen den osmotischen Drucken des gemeinsamen Stoffes zweier Flüssigkeiten ist (nahe) gleich der Summe der osmotischen Drucke der übrigen in der einen Flüssigkeit gelösten Stoffe.

So gilt für das System:



die Gleichung:

$$p_1' - p_1 = p_2,$$

wo p_1' den osmotischen Druck des reinen Lösungsmittels: Wasser, p_1 den osmotischen Partialdruck desselben in der Lösung und p_2 denjenigen der gelösten Substanz bedeutet.

Dabei mögen nun diese Drucke das Gesetz von Boyle-Mariotte befolgen, allgemein:

$$pv = RT,$$

wo p der Druck, v das Volumen, in welchem gerade 1 Mol der gelösten Substanz enthalten ist, T die absolute Temperatur und R die Gas-konstante ist.

Nehmen wir nun an, dass die oben gegebenen zwei Systeme: Wasser | Wasser und Zucker voneinander durch eine Membran getrennt sind, die wohl jene Substanz durchlässt, welche beiden Systemen gemeinsam ist, nämlich das Wasser, nicht aber die gelöste Substanz: den Zucker. Es soll also die Membran eine halbdurchlässige sein. Es ist klar, dass in

¹⁾ Pfeffer, Osmotische Untersuchungen, 1877.

diesem Falle der Druck des Zuckers nicht zur Geltung kommen kann, da er durch die Widerstandsfähigkeit und Festigkeit der Membran aufgenommen wird; aber die Drucke des Wassers können sich nun ausgleichen, da die Membran die Wassermolekeln hindurchlässt. Was geschieht? Das Wasser muss aus dem System des höheren osmotischen Druckes in jenes des kleineren strömen, d. h. das reine Wasser strömt in die Lösung.

Die Geschwindigkeit der Diffusion wird nun sicherlich um so grösser sein, je grösser die Druckdifferenz beider Systeme ist.

Es bleibt nun die Frage: In welcher Beziehung wird die Diffusionsgeschwindigkeit zu den osmotischen Drucken stehen. Wir können diese Abhängigkeit allgemein in folgender Weise ausdrücken:

Ist v die Geschwindigkeit der Diffusion, so wird dieselbe eine Funktion der wirkenden Drucke sein, nämlich:

$$v = f(p_1' - p_1) = f(p_2),$$

und da die Differenz der osmotischen Drucke des Wassers gleich ist dem osmotischen Druck der gelösten Substanz, so wird die Geschwindigkeit auch dieselbe Funktion dieses Druckes sein.

Diese Funktion nun aufzusuchen, war die Aufgabe dieser Arbeit.

B) Empirischer Teil.

Als halbdurchlässige Membran wurde der Niederschlag von Ferrocyan kupfer verwendet, der nach vielen unbefriedigenden Versuchen, durch welche die günstigsten Bedingungen eruiert wurden, in folgender Weise in einem porösen Diaphragma erzielt wurde:

Eine kleine Pukallsche Zelle, wie sie zu Filtrationszwecken Verwendung findet, wurde durch Einsaugen von Natronlauge, dann verdünnter Salzsäure und schliesslich von Wasser gereinigt und von löslichen Stoffen befreit. Sodann wurde eine dreiprozentige Ferrocyan kalium-Lösung bis zu vollständiger Fällung durchgesaugt, worauf die Zelle an der Oberfläche mit destilliertem Wasser abgespült und in eine dreiprozentige Kupfervitriol-Lösung gehängt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde sie besonders zu Anfang der Präparation von dem an der Oberfläche gebildeten Ferrocyan kupfer durch Abwischen befreit, damit dasselbe nur in den Poren verbleibe und so vor Beschädigung geschützt wäre. Nach 24 Stunden wurde die Zelle geleert, abgespült und in destilliertes Wasser gelegt, das anfangs täglich, später immer nach einigen Tagen erneuert wurde. So wurde ein vollkommenes Auswaschen des Diaphragmas und der Membran erzielt, was freilich vier bis sechs Wochen in Anspruch nahm. Es wurde nämlich gefunden, dass zum Zweck einer vorteil-

haften Arbeit hauptsächlich folgende zwei Bedingungen erfüllt sein müssen:

1. Die Lösung muss direkt mit der Membran in Berührung sein, weshalb diese auf der Oberfläche der Zelle hervorgerufen werden muss. Ist dem nicht so und befindet sich die Membran im Innern des Diaphragmas, so entsteht in den Poren, die von der Membran nicht ausgefüllt werden, eine verdünntere Lösung, die, nicht so schnell durch Diffusion erneuert, eine Herabsetzung der Geschwindigkeit zur Folge hat.

2. Alle gelösten Stoffe müssen aus der Membran und der Wand des Diaphragmas vollständig entfernt sein, da sie in den Poren ebenfalls eine Lösung bilden würden, wenn auch eine sehr verdünnte, deren osmotischer Druck, gegen denjenigen der Lösung wirkend, ebenfalls eine Herabsetzung der Diffusionsgeschwindigkeit zur Folge hätte.

Die auf solche Weise hergestellte und vollkommen ausgewaschene Zelle wurde dann mit destilliertem Wasser gefüllt und mit einem Kautschukstopfen, durch welchen ein in 0,05 ccm geteiltes Rohr gesteckt war, verschlossen; die Teilstriche waren voneinander so weit entfernt, dass mit genügender Genauigkeit noch Hundertstel Kubikcentimeter geschätzt werden konnten.

Mit der in beschriebener Weise hergerichteten Zelle wurde zuerst der Einfluss beobachtet, welchen die Wassersäule in der Röhre auf die Ausflussgeschwindigkeit in reines Wasser ausübt. Die Versuche wurden bei der Temperatur von 18° C. ausgeführt, und ihre Resultate sind in der folgenden Tabelle angeführt. Die Zahl k bedeutet das Verhältnis der in der Zeiteinheit (1 Stunde) ausgeflossenen Wassermenge zur Höhe der Wassersäule p in Centimetern. Ist Δx die Wassermenge, die in der Zeit Δt Stunden ausgeflossen ist und p die Druckhöhe in Centimetern, so ist

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = v$$

die Geschwindigkeit und

$$k = \frac{v}{p}$$

die Konstante der Durchlässigkeit der Membran, wie wir sie nennen wollen.

Tabelle I.

Druckhöhe in Centimetern	Durchgeflossene Wassermenge in 10 Minuten : Δx	Konstante $k = \frac{1}{p} \frac{\Delta x}{\Delta t}$
23,2	0,40	0,103
19,5	0,35	0,107
13,2	0,23	0,104
7,8	0,14	0,108
4,0	0,066	0,100
23,2	0,41	0,106

Weiter wurden Versuche mit Saccharose-lösungen ausgeführt, welche aus dem Grunde

gewählt wurden, weil für dieselbe durch direkte Messungen, die Pfeffer u. a. ausgeführt haben, die Uebereinstimmung mit der Theorie erwiesen ist, so dass die nach derselben berechneten theoretischen Drucke in Rechnung genommen werden konnten. Um den Einfluss des direkten Ausflusses von Wasser möglichst zu eliminieren, wurde die Höhe des Meniskus in der Röhre nur wenig verschieden von dem Wasserspiegel der Lösung gewählt und für die geringe Differenz die entsprechende Korrektur genommen. Die Versuchstemperatur betrug wieder 18°C . Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle II.

Gramm Saccharose im Liter	Theoretischer osmotischer Druck in Atmosphären	In 1 Stunde durchgeflossene Wassermenge ccm	Konstante $k = \frac{1}{p} \frac{\Delta x}{\Delta t}$
10	0,695	0,143	0,206
20	1,39	0,34	0,237
30	2,085	0,47	0,225
40	2,78	0,57	0,209

Nach ausgeführten Versuchen wurde das Wasser in der Zelle mittels α -Naphtol und Schwefelsäure nach Zucker geprüft und dieser auch in der Tat gefunden, so dass die Membran nicht vollkommen halbdurchlässig war, wie schon aus der grossen Durchflussgeschwindigkeit in reines Wasser allein hätte geschlossen werden können. Indessen ist der Verlauf der Konstanten nicht allzu unregelmässig, so dass sie hier zu Vergleichszwecken angeführt werden konnten.

Um eine widerstandsfähigere Membran zu erzielen, griff ich zur elektrolytischen Methode von Morse¹⁾, die freilich zu dem oben angeführten Zweck etwas modifiziert werden musste: Die Pukall-Zelle, in oben angeführter Weise gewaschen, wurde durch Ansaugen in fünfprozentiger Ferrocyankalium-Lösung, die mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert war, gefüllt und in dieselbe eine Platinelektrode eingesetzt, die als Kathode diente. Die abgespülte Zelle wurde dann in eine fünfprozentige Kupfervitriol-Lösung gehängt und mit zwei gebogenen Kupferblechen als Anoden umstellt, worauf dann der Strom von 1 Amp. eingeleitet wurde. Von Zeit zu Zeit wurde die Zelle herausgehoben und oberflächlich abgewischt, damit die Membran sich nur in den Poren bilde. Der Strom sank allmählich auf eine nicht mehr messbare Grösse ab und wurde nach 1 Stunde abgebrochen. Die Zelle wurde dann in oft erneuertem Wasser durch etwa sechs Wochen gewaschen, um die

Salze vollkommen zu entfernen, sodann in oben angeführter Weise mit der Messröhre verbunden.

Zuerst wurde die Durchlässigkeit der Membran für das Wasser bestimmt: unter dem Druck der blossen Wassersäule hatte sich der Meniskus während 24 Stunden nicht im geringsten verschoben, was wohl für eine sehr geringe Durchlässigkeit zeugte, jedoch zugleich ein Beweis von vollkommener Dichtigkeit der Membran war, sowie dessen, dass dieselbe gründlich von löslichen Salzen befreit war. Ausserdem hatte dies den Vorteil zur Folge, dass für die Höhe der Wassersäule keine Korrektur angebracht werden musste. Trotzdem wurde dieselbe bei allen Vergleichsversuchen auf derselben Höhe gehalten, um den Einfluss vollkommen zu eliminieren.

Bei allen Diffusionsversuchen wurde in einem Thermostat die Temperatur von 17°C . innerhalb eines $\frac{1}{4}^{\circ}$ konstant gehalten; eine grössere Konstanz war in der Mehrzahl der Fälle leider nicht zu erzielen. Bei den Versuchen wurde nun folgendes Vorgehen beobachtet:

In ein Becherglas wurden 350 ccm der Lösung von 17° Temperatur abgemessen und in dieselbe die Zelle, die vordere durch längere Zeit in Wasser von 17° auf dieselbe Temperatur gebracht worden war, mit einem Tuche vorsichtig abgetrocknet, getaucht. Dann wurden etwa 10 Minuten abgewartet, bis sich etwa noch vorhandene kleine Temperaturunterschiede ausgeglichen hatten und der Stand des Meniskus abgelesen; nach Ablauf von bestimmter Anzahl Stunden wurde der Stand wieder abgelesen. Die Differenz war die während des Versuches abgelaufene Wassermenge. Während der Versuchsdauer wurde die Lösung mittels eines kleinen Rührers, der von einem Heissluftmotor in mässiger Umdrehungsgeschwindigkeit erhalten wurde, gerührt. Nach jedem Versuch wurde die Zelle herausgehoben und über Nacht ins Wasser gestellt, damit die eventuell in die Membran diffundierte Lösung ausgewaschen würde.

Die Konzentration der Zuckerlösungen wurde durch Polarisierung in einem Halbschattenapparat mit Ringteilung im Natriumlichte bestimmt. Die Saccharose wurde kristallisiert verwendet.

Als Zeiteinheit musste wegen der geringen Durchlässigkeit der Zelle die Zeit einer Stunde gewählt werden, und die in dieser Zeit durchgeflossene Menge des Wassers wurde mit dem theoretisch berechneten osmotischen Druck ins Verhältnis gesetzt, da ja nach den Versuchen von Pfeffer der empirische Druck mit dem theoretischen wohl im Einklang steht. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle angeführt.

Wie zu ersehen ist, ist die Konstante der Durchlässigkeit der Membran in der Tat ziem-

1) Morse und Horn, Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, 108; Morse und Frujer, Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, 914.

Tabelle III.

Zahl des Versuches	Gramm Saccharose im Liter	Theoretisch-osmotischer Druck pro Atm.	Versuchsdauer Δt Stunden	Durchgeflossene Wassermenge Δx ccm	Konstante $k = \frac{1}{p} \frac{\Delta x}{\Delta t}$ ccm
1	20	1,38	17	0,29	0,0124
2	30,3	2,11	16	0,41	0,0121
3	61,3	4,27	5,5	0,28	0,0120
4	100	6,95	5	0,40	0,0115
5	100	6,95	5	0,41	0,0118
6	150	10,43	3	0,36	0,0115
7	200	13,90	2	0,31	0,0112
8	150	10,43	3	0,38	0,0120

Mittelwert 0,0118

lich konstant und weicht vom Mittelwert aller Versuche um $\pm 5,1\%$, in den mittleren Konzentrationen jedoch nur um $\pm 2,6\%$ ab. Die Ursache des steten Abfallens der Konstante mit der Konzentration scheint nicht allein in möglichen Abweichungen des theoretischen Druckes vom wirklichen zu liegen, sondern vielmehr darin, dass bei den höheren Drucken etwas der gelösten Substanz in die Membran eindringt und darin eine verdünnte Lösung bildet, die gleichsam einen Uebergangswiderstand bildet und die Diffusionsgeschwindigkeit herabsetzt. Bei den sehr verdünnten Lösungen mag freilich wegen der grossen Versuchsdauer auch vielleicht in geringem Maasse die Hydrolyse mitgespielt haben.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse scheint es erlaubt zu sein, folgende Regel auszusprechen:

Die Menge des in der Zeiteinheit durch die halbdurchlässige Membran geflossenen Wassers ist dem osmotischen Drucke der gelösten Substanz direkt proportional.

Da aber die Menge des Wassers in der Zeiteinheit die Diffusionsgeschwindigkeit, und der osmotische Druck der gelösten Substanz der Druckdifferenz des Lösungsmittels ist, so kann man auch sagen:

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist nahe direkt proportional der Differenz der osmotischen Drucke des Lösungsmittels in beiden Flüssigkeiten.

Das Verhältnis der Geschwindigkeit

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

zum osmotischen Druck

$$k = \frac{v}{p}$$

wollen wir die Durchlässigkeitskonstante der Membran nennen; dieselbe ist natürlich für jede Zelle eine andere und muss besonders bestimmt werden.

Wie aus dem Angeführten erscheint, kann auf diesen Fall die mechanische Theorie für

einen beweglichen Punkt, welcher auf seiner Bahn einen Widerstand zu überwinden hat, angewendet werden. Es gilt nämlich für diesen Fall die Regel:

Wenn irgendeine Kraft eine gewisse Reibung zu überwinden hat, so ist, nach einiger (manchmal unmessbar kleinen) Zeit die Geschwindigkeit direkt proportional der treibenden Kraft. In unserem Fall ist die wirkende Kraft die osmotische Druckdifferenz in beiden Flüssigkeiten, die entgegenwirkende Kraft ist der Reibungswiderstand der Zelle, welcher der Durchlässigkeitskonstante umgekehrt proportional ist.

Nach Ausführung dieser Versuchsreihe wurde die Zelle geöffnet und das Wasser in derselben auf Zucker geprüft, der jedoch nicht nachgewiesen werden konnte, so dass anzunehmen ist, dass die Zelle der Bedingung der Halbdurchlässigkeit sehr wohl entsprach. Die Zelle wurde dann eine Woche in destilliertem Wasser stehengelassen und dann zwecks neuer Messungen wieder gefüllt und das Messrohr aufmontiert. Es wurden nun Versuche angestellt, um zu erfahren, ob für verschiedene Stoffe sich die Durchlässigkeitskonstante als gleich ergeben würde.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Substanz	Gramm Substanz im Liter	Theor. osmot. Druck pro Atm.	Versuchsdauer Δt	Durchgeflossene Wassermenge Δx ccm	Konstante $k = \frac{1}{p} \frac{\Delta x}{\Delta t}$ ccm	Mittlerer Fehler Prozent
Saccharose	50,7	3,96	5	0,30	0,0151	$\pm 2,7$
	101,0	7,02	4	0,40	0,0142	
	201,5	13,99	3	0,61	0,0145	
Glukose	23,9	3,16	5	0,25	0,0158	$\pm 4,1$
	97,1	12,85	3	0,53	0,0139	
	113,9	15,05	3	0,63	0,0139	
Mannit	25,0	6,34	6	0,56	0,0146	

Auch aus diesen Versuchen ist zu ersehen, dass die Konstante mit der Konzentration etwas abnimmt, obgleich die Versuche nicht in der Reihenfolge, sondern zu Vergleichszwecken, wie später noch angegeben wird, in anderer ausgeführt wurden. Indessen variieren die Konstanten in den angegebenen Grenzen nicht allzuviel, so dass auch sie die oben angegebene Regel unterstützen. Ausserdem sieht man, dass für isotonische Lösungen die Diffusionsgeschwindigkeiten gleich sein müssen.

Einfluss der Temperatur.

Die weitere Aufgabe war, den Einfluss der Temperatur auf die Durchlässigkeit zu bestimmen. Zu den darauf abzielenden Versuchen wurden

Lösungen von Saccharose gewählt, die nahe 100 g auf einen Liter enthielten und deren Konzentration durch Polarisierung bei 17° im Natriumlichte kontrolliert wurde. Ausserdem wurde die Ausdehnung des Wassers samt der Zelle pro Grad Temperaturunterschied bestimmt. Es ergab sich für den Temperatur-Intervall von 17 bis 0° eine Kontraktion von 0,10 ccm, woraus sich für jeden Grad die Zahl 0,0059 ccm berechnet, so dass ein Temperaturunterschied von 1/4° C., wie er in den Versuchen vorkommen konnte, keinen bemerkenswerten Fehler hervorrufen konnte. Dafür aber änderte sich die Durchlässigkeit mit der Temperatur sehr bedeutend, wie aus der Tabelle VI zu ersehen ist.

Tabelle VI.

Temperatur Grad C.	Konzentration Gramm im Liter	Theoretischer Druck pro Atm.	Versuchs- dauer Δt Std.	Durch- ge- flossene Wasser- menge Δx ccm	Kon- stante $k = \frac{1}{p} \frac{\Delta x}{\Delta t}$ ccm	Disso- ciations- grad des Wassers α	$k \cdot 10^{-5}$
0	100,4	6,58	5	0,24	0,0073	0,35	2,08
17	101,0	7,02	4	0,40	0,0142	0,76	1,87
27	99,3	7,13	2	0,31	0,0217	1,13	1,92
37	99,1	7,37	2	0,45	0,0307	1,60	1,92

Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt also mit der Temperatur rasch zu, und zwar wie aus dem Vergleich der Konstanten mit den Dissoziationsgraden des Wassers, wie sie von Kohlrausch und Heydweiller¹⁾ bestimmt worden sind, in annähernd direkt proportionaler Weise. Es scheint also, dass die Diffusionsgeschwindigkeit annähernd mit dem Zerfall komplexer Moleküle des Wassers, der ja mit dem Zunehmen der elektrolytischen Dissociation eng verbunden sein muss, Hand in Hand geht, was leicht begreiflich erscheint, da ja den kleineren Molekelkomplexen die Membran einen geringeren Widerstand entgegensetzen dürfte.

Schliesslich wurden einige Versuche der Applikation der Methode angeführt, um ihre Genauigkeit noch klarer zu prüfen.

Applikationen.

Da aus den angeführten Daten die Regel folgt, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten des Lösungsmittels in die Lösung den osmotischen Drucken der gelösten Substanz direkt proportional sind, die osmotischen Drucke äquivalenter Lösungen aber gleich sind, so war die Möglichkeit vorhanden, die Methode nicht nur zur Bestimmung der osmotischen Drucke, sondern auch zum Aufsuchen der Molekulargrößen auf Grund vergleichender Versuche zu verwenden.

1) Kohlrausch und Heydweiller, Wied. Ann. 53, 234. Die in der Tabelle angeführten Zahlen sind nach den originalen Werten graphisch interpoliert.

Wir können nämlich die oben angeführte Regel allgemein mathematisch durch die Gleichung:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(p - dp)$$

ausdrücken, wo dx das Differential der Wassermenge, die in der Zeit dt durch die Membran geflossen ist, und dp die Änderung des osmotischen Druckes durch die dadurch hervorgerufene Verdünnung bezeichnet. Für kleine Werte von dx ist natürlich dp sehr klein, und dann gegenüber p in der Regel vernachlässigbar, wie in den Erörterungen auch bis jetzt angenommen wurde. Ersetzen wir nun das Differentialverhältnis durch das Verhältnis der immerhin noch kleinen Zahlen $\frac{\Delta x}{\Delta t}$, so folgt:

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = kp$$

und weiter der osmotische Druck

$$p = \frac{v}{k},$$

d. h. der osmotische Druck ist gleich der Diffusionsgeschwindigkeit, dividiert durch die Durchlässigkeitskonstante der Membran. Kennen wir diese beiden Faktoren, so ist der osmotische Druck berechenbar.

Bedeutet dann weiter V das Volumen der Lösung, in welchem gerade 1 Mol Substanz M gelöst ist, und ist n die Anzahl Gramm Substanz in 1 Liter, so ist

$$V = \frac{M}{n}$$

und für den osmotischen Druck gilt die bekannte Gleichung:

$$pV = RT.$$

Aus beiden Gleichungen folgt dann als Wert für die Molekulargröße:

$$M = \frac{n}{p} RT.$$

Führen wir nun noch statt des osmotischen Druckes die Diffusionsgeschwindigkeit ein, so resultiert die Formel:

$$M = \frac{n \cdot \Delta t \cdot k}{\Delta x} RT,$$

aus welcher die Molekulargröße berechnet werden kann.

Beispiele: Bestimmung des osmotischen Druckes einer Chlorbaryum-Lösung:

a) 48,53 g, d. i. 1/5,03 Mol (analytisch bestimmt) umkristallisiertes Chlorbaryum wurden in 1 Liter Wasser gelöst und die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Bei 17° C. diffundierten in 3 Stunden 0,52 ccm Wasser über. Die Durchlässigkeitskonstante war durch einen

Versuch mit Sacharoselösung (Tabelle IV, 3) als 0,0145 bestimmt, es folgt also der Druck:

$$p = \frac{0,52}{3 \times 0,0145} = 11,93 \text{ Atm.}$$

Theoretisch berechnet sich als osmotischer Druck:

1. ohne Dissociation in Ionen

$$p = 4,73 \text{ Atm.,}$$

2. mit einer Dissociation von

$$\alpha = \frac{80,4}{120,5} = 0,67^1)$$

ein Druck

$$p' = (1 + 2\alpha)p = 11,13 \text{ Atm.}$$

Die Differenz beträgt ziemlich viel, nämlich 7,7 %.

b) $\frac{1}{10}$ Mol von Chlorbaryum wurde in 1 Liter Wasser gelöst und die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Während 3 Stunden diffundierten 0,27 ccm Wasser bei der Temperatur von 17° und die Konstante, auf eine Saccharoselösung bestimmt, wurde als 0,0142 gefunden; es folgt der osmotische Druck

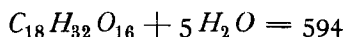
$$p = \frac{0,27}{3 \times 0,0142} = 6,33 \text{ Atm.,}$$

während sich theoretisch ergibt: 1. ohne Dissociation 2,38 Atm., 2. mit Dissociation $\alpha = 0,72$ folgt $p = 5,81$ Atm. Auch dieses Resultat ist grösser, indessen sonst mit der Theorie in ziemlichem Einklang.

Bestimmung der Molekulargrösse von Raffinose. Es wurden 39,1 g Raffinose, deren Rotation $\alpha_D = +104,2$ bei 17° betrug und die bei 120 bis 125° getrocknet 14,03 % Wasser verlor, in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst. Da also im Liter 78,2 g Raffinose enthalten wären und die Konstante der Membran, auf Glukose bestimmt, sich als 0,0158 ergab, so ergibt sich als Molekulargrösse:

$$M = \frac{78,2 \times 0,0158 \times 9}{0,50} \cdot 0,082 \times 290 = 528,$$

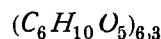
während die Theorie für



verlangt, so dass die Differenz sehr bedeutend ist. Da aber ein zweiter Versuch mit umkristallisierter Raffinose ausgeführt (31,28 g auf 400 ccm) in 3 Stunden 0,17 ccm Wasserstandsänderung ergab, woraus $M = 530$ folgt, so lässt sich diese bedeutende Differenz nicht ganz durch Versuchsfehler erklären, und es spielt hier wahrscheinlich die Diffusion der Substanz in die Membran ihre Rolle. Wenngleich dieselbe bei der Saccharose nur gering ist, so hat sie doch eine Erniedrigung der Durchlässigkeits-

konstante zur Folge, die dann bei der hochmolekularen Raffinose, die also nur in geringem Maasse in die Membran eindringen kann, zur Verkleinerung der Molekulargrösse führt.

Bestimmung der Molekulargrösse von Dextrin. 100 g Dextrin wurden in $\frac{1}{2}$ Liter gelöst und bei 17° die Diffusionsgeschwindigkeit in die (nicht filtrierte) Lösung bestimmt; dieselbe betrug in 7 Stunden 0,38 ccm, die Konstante, auf eine Saccharoselösung gefunden, betrug 0,0151 und die Trockensubstanz des Dextrins (getrocknet bei 110° C.) war 78,02 %, so dass im Liter 156 g trockenen Dextrins enthalten wären. Es berechnet sich daraus die Molekulargrösse 1032, was mit der von Pfeffer durch direkte Messung des Druckes einer einprozentigen Lösung gefundenen Zahl 971 ziemlich nahe übereinstimmt, wenn man die Versuchsfehler dieser hier angeführten Methode in Erwägung bringt; es würde die Formel

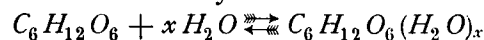


resultieren.

c) Endlich war bei den schon früher angeführten Versuchen mit Glukose die Frage aufgetaucht, ob hier nicht etwa Komplexbildung vorhanden sei, solange Multi-Rotation besteht. Es wurde nämlich von einer Reihe von Forschern (Pasteur, Erdmann, Schmidt, Hamerschmidt und Hesse) eine solche zur Erklärung beigezogen, während andere (Fischer, Tollens, Raymann, Jacobi und Tanret) als Erklärung Hydratation annehmen. Es war nun klar, dass, wenn Komplexbildung einträte, eine Aenderung der Molekülzahl die Folge wäre, nach der Gleichung:



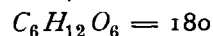
Es würde nun durch Spaltung der Komplexe eine Vergrösserung des Druckes in dem Maasse eintreten, als die Multi-Rotation abnähme, während bei einer Hydratation:



keine Aenderung der Molekelzahl und also auch des Druckes stattfinden kann.

Da nun anzunehmen ist, dass sich im Verlauf eines Versuches die Durchlässigkeit nicht viel ändern wird, so wurde folgender Versuch ausgeführt: 97,1 g wasserfreier Glukose wurden in 1 Liter Wasser gelöst und die Diffusionsgeschwindigkeit zugleich mit der Polarisation bestimmt. Die Resultate waren folgende (siehe Tabelle VII).

Es scheint nun dieses Resultat darauf hinzuweisen, dass keine Aenderung der Molekülzahl eintritt — es berechnet sich ausserdem die Molekulargrösse 186, während der Formel



entspricht. Die anfangs etwas grössere Zahl hängt wohl mit der Herstellung des Gleich-

1) Entnommen: Kohlrausch und Holborn, Leitfähigkeit der Elektrolyte, S. 160.

Tabelle VII.
Temperatur = 17°.

Versuchsdauer	In 1/2 Stunde durchgeflossene Wassermenge	Differenz	Rotation α_D
0	0	0	95,7
1/2	0,11	0,11	77,2
1	0,20	0,09	66,9
1 1/2	0,29	0,09	56,8
2	0,38	0,09	53,7
2 1/2	0,47	0,09	52,7
3	0,56	0,09	52,7
3 1/2	0,64	0,08	52,7

gewichtetes in der Membran, das hier nicht abgewartet werden konnte, zusammen, so dass als Ursache der Abnahme der Multi-Rotation wahrscheinlich nur Hydratbildung ist, vielleicht verbunden mit einer intramolekularen Verschiebung des stereochemischen Gleichgewichtes.

Wenn nun auch die Resultate dieser Methode keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen können, so ergeben sie einen neuen Stützpunkt für die osmotische Theorie. Was die Ursache der ziemlich bedeutenden Abweichungen ist, soll die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein; denn, da diese Methode ein gleich grosses Feld der Anwendbarkeit beherrscht, wie die direkte Druckmessung, vor dieser aber den Vorteil der

schnelleren Ausführung besitzt, so wäre eine Vervollkommenung nicht ohne Interesse. Wenn gleich nun bis jetzt die Genauigkeit und Präzision dieser Methode noch viel zu wünschen übrig lässt, so kann doch als Resultat derselben folgendes angeführt werden:

1. Das Wasser diffundiert durch die halbdurchlässige Membran mit einer Geschwindigkeit, die dem osmotischen Druck der gelösten Substanz nahe direkt proportional ist.

2. Es wäre die Möglichkeit vorhanden, aus der Diffusionsgeschwindigkeit den osmotischen Druck und die Molekulargrösse der gelösten Substanz vergleichsweise zu bestimmen.

3. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers nimmt mit der Temperatur wahrscheinlich in dem Grade zu, als der Zerfall der Molekular-komplexe des Wassers fortschreitet.

Gern erfülle ich an dieser Stelle die angenehme Pflicht, dem hochgeehrten Herrn Professor K. Preis, der mir mit entgegenkommender Freundlichkeit sein Laboratorium zur Verfügung stellte und mir so die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte, meinen tiefsten Dank auszusprechen.

Prag, den 19. April 1904.

Chemisches Laboratorium der k. k. Böhm. Techn. Hochschule.

(Eingegangen: 21. April.)

REPERTORIUM.

ZUR PHYSIKALISCHEN CHEMIE DER AGGLUTININE.

Wir berichteten in Heft 8 über eine Arbeit von Arrhenius, die sich mit der physikalisch-chemischen Durchforschung der Agglutinine befasste; er rechnete Versuche von Eisenberg und Volk (Zeitschr. f. Hygiene 40, 155 [1902]) durch und fand, dass der Sedimentationsvorgang der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln entsprach. Dieser Auffassung gegenüber steht eine andere von Wilhelm Biltz, die dieser in einer Arbeit: **Ein Versuch zur Deutung der Agglutinationsvorgänge** veröffentlicht (Nachr. der Königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1904, Sitzung vom 5. März). Verf. beabsichtigt, zu zeigen, zu welchem Bilde man gelangt, wenn man die Einwirkung von Agglutinin auf Bakterien mit der Einwirkung zweier gelöster Kolloide in Parallele setzt.

Die Erscheinung der Agglutination setzt sich aus zwei Vorgängen zusammen: dem der Aufnahme von agglutinierender Substanz (Serum) von seiten der Bakterien (agglutinierbarer Substanz) und dem der Sedimentierung des gebildeten Komplexes. Die Sedimentation eines, aus zwei, vorher in kolloidaler Lösung be-

findlichen Komponenten gebildeten Körpers lässt sich häufig beobachten, und es ist nicht nötig, oft sogar ausgeschlossen, zur Erklärung eine chemische Affinität heranzuziehen. Gegenseitige Fällung von Kolloiden ist schon oft beobachtet worden, z. B. hat Biltz¹⁾ gezeigt, dass auch ohne Elektrolytzusatz die folgenden Hydrosole der ersten Reihe diejenigen der zweiten ausfällen:

Platin,	Eisenhydroxyd,
Gold,	Aluminiumhydroxyd,
Selen,	Chromhydroxyd,
Kadmiumsulfid,	Thoriumhydroxyd,
Antimonsulfid,	Zirkonhydroxyd,
Arsensulfid,	Cerhydroxyd.
Kieselsäure,	
Zinnsäure,	
Molybdänblau,	
Wolframblau,	
Vanadinpentoxyd,	

Um die Ausfällung hervorzurufen, ist die Innehaltung bestimmter Mengenverhältnisse not-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 1095 (1904).