

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 22.

28. Mai 1909.

Über die Bestimmung des osmotischen Druckes.

Von Dr. J. KÖNIG und Dr. J. HASENBÄUMER.

Mitteilung der Landw. Versuchsstation Münster i. W.

(Eingeg. 25.3. 1909.)

Bei Versuchen, den osmotischen Druck des Ackerbodens zu bestimmen, um einen Ausdruck für den Löslichkeitsgrad seiner Bestandteile zu gewinnen, stießen wir auf verschiedene Übelstände in der Herstellung einer geeigneten hemipermeablen Membran. Denn weil der osmotische Druck des Bodens nur gering ist und nur langsam in die Erscheinung tritt, so mußte die hemipermeable Membran nicht nur genügend wirksam, sondern auch dazu noch hinreichend haltbar sein. Die bis jetzt bekannten Herstellungsweisen der hemipermeablen Membran genügten aber diesen Anforderungen nicht.

Zunächst stellten wir die hemipermeable Membran nach dem Vorgange von W. Pfeffer¹⁾ in Tonzylin dern, in den sogen. Filterkerzen (P a s t e u r - C h a m b e r l a n d) in der Weise her, daß wir die gereinigten Tonzylin dren mit einer 4,2%igen Lösung von Ferrocyanikalium füllten und sie in eine 5%ige Kupfersulfatlösung tauchten, also in Lösungen, die annähernd äquimolekular sind. Die so erzeugte hemipermeable Membran war aber nicht haltbar genug, ein Übelstand, dem W. Pfeffer dadurch begegnete, daß er die Versuche zur Messung des osmotischen Drucks von Salz- oder Zuckerlösungen gleichzeitig bei Anwesenheit der Membranbildner, nämlich einer 0,09%igen Kupfersulfat- und einer 0,1%igen Ferrocyanikaliumlösung, die in annähernd osmotischen Gleichgewicht stehen, anstelle. Die gleichzeitige Anwesenheit der Membranbildner bei Bestimmung des osmotischen Drucks von Böden war aber nicht angängig, weil sowohl die Ferrocyanikalium- als auch die Kupfersulfatlösung Umsetzungen im Boden erleiden oder verursachen und daher den osmotischen Druck des natürlichen Bodens fehlerhaft beeinflussen können oder müssen. Auch der Vorschlag von G. Tammann²⁾, bedeutend stärkere Lösungen der Membranbildner, nämlich eine 24,91%ige Kupfersulfat- und eine 14,93%ige Ferrocyanikaliumlösung anzuwenden, erwies sich für unsere Zwecke nicht als brauchbar, da auch nach diesem Vorschlage für die wirklichen Druckbestimmungen die Membranbildner gleichzeitig mit angewendet und der Druckunterschied der beiden Lösungen bei den eigentlichen Messungen in Rechnung gestellt werden sollen. Als wir dann einerseits das von Morse, Horn und Frazer, anderer-

seits von Earl of Berkely und Hartley³⁾ vorgeschlagene Verfahren befolgten, indem wir die Membran, die bald äußerlich auf-, bald in der Mitte der Tonwandung eingelagert wurde, durch den elektrischen Strom verstärkten, erhielten wir eine so dichte Schicht, daß der schwache osmotische Druck des Bodens für sie unwirksam blieb. Bessere Erfolge erzielten wir dagegen mit einem von P. Walden⁴⁾ gemachten, von uns abgeänderten Verfahren. P. Walden taucht die Porzellandrohre von 50 mm Länge und 10 mm Durchmesser unter Verschluß der oberen Öffnung in eine 30—40° warme Gelatinelösung, streicht die anhängende Gelatine, wenn genügend eingedrungen ist, ab und setzt die Rohre alsdann dem Lichte aus, wodurch die Gelatine in eine unlösliche Modifikation übergeführt werden soll. Nach dem Auswaschen füllt er die Zylinder mit einer 5—10%igen Ferrocyanikaliumlösung und taucht sie längere Zeit in eine 2—5%ige Kupfersulfatlösung; statt Ferrocyan kupfer können auch Ferrocyanenkobalt oder -nickel, Kobaltcyan kupfer usw. in die dünne Gelatinehaut eingelagert werden.

Im Anschluß hieran mag erwähnt sein, daß H. Bechhold⁵⁾ Gallerten, z. B. aus Eisessigkolloidum, das durch Eintauchen in Wasser gelatiniert, ferner Gelatine, die in Formaldehyd gehärtet wird, für die Filtration von kolloiden Lösungen vorschlägt, indem er Gewebe, Filtrierpapier u. dgl. mit den Gallerten imprägniert.

Kahlenberg⁶⁾, ferner E. Cohen und J. M. Commelin^{6a)} bedienten sich für osmotische Versuche einer Kautschukmembran — als Rubbedan oder Cofferdam bezeichnet — und des Pyridins, das auf die Membran nicht lösend wirkt, als Lösungsmittel. Als Substanz wurde Saccharose, die sich in Pyridin löst, verwendet. Die Ergebnisse mit dieser Membran waren aber kaum günstiger als mit den vorhin genannten; auch scheitert die ausgedehnte Anwendung dieser Membran schon daran, daß nur wenige Stoffe in Pyridin löslich sind.

Wir haben uns, worauf wir schon an anderer Stelle hingewiesen haben⁷⁾, bei der Anfertigung der Osmometer an den Vorschlag Waldens angenommen, machen aber die eingelagerte Gelatineschicht nicht durch Sonnenlicht, sondern durch Formaldehyd unlöslich. Auch hat der natürliche Leim keinen Einfluß auf den osmotischen Vorgang. Ohne auf die vielen mehr oder weniger vergeblichen Bemühungen einzugehen, möge hier nur das Verfahren genau beschrieben werden, welches sich bis jetzt als das geeignete erwiesen hat.

³⁾ Proceedings of the Royal Society of England **73**, 436 (1904).

⁴⁾ Z. physikal. Chem. **10**, 699 (1892).

⁵⁾ Z. f. Kolloide **2**, 3 (1907).

⁶⁾ Journ. of Phys. Chem. **10**, 141.

^{6a)} Z. physikal. Chem. **64**, 1 (1908).

⁷⁾ Landw. Versuchsstationen **63**, 471 (1906).

¹⁾ W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

²⁾ Z. physikal. Chem. **9**, 2 (1892).

Die erste und wesentlichste Aufgabe, gut wirkende Osmometer zu erhalten, besteht in der Auswahl gleichmäßig beschaffener Tonzyylinder (Filterkerzen) von gewisser Wasserdurchlässigkeit. Denn die Tonzyylinder derselben Fabrik, oder gar von derselben Herstellung, zeigen bezüglich der Dichte der Wandungen die größten Verschiedenheiten, daher muß man, worüber auch schon W. Pfeffer klagt, aus einer Sendung, wenn sie überhaupt brauchbare Rohre enthält, doch durchweg die meisten als unbrauchbar ausscheiden⁸⁾. Im allgemeinen sind Tonrohre, die sich in 30—50 Sekunden an der Wasserstrahlpumpe mit Wasser vollsaugen, oder die in 10 Minuten, bei 1,5 Atm. Wasserdruk, 700—900 ccm Wasser durchtreten lassen, für die Versuche verwendbar, jedoch sind die mit 900 ccm Wasserdurchlässigkeit oder die, welche sich an der Wasserstrahlpumpe in 30 Sekunden mit Wasser füllen, am geeigneten. Jedenfalls soll man zu vergleichenden osmotischen Versuchen Rohre von gleicher Wasserdurchlässigkeit auswählen.

Die ausgewählten Rohre werden behufs Entfernung von etwa vorhandener löslicher Kieselsäure und Tonerde in der Weise mit heißer Kalilauge behandelt, daß man sie in hohe Glaszyylinder hängt, mit heißer Kalilauge füllt, und diese durchfiltrieren läßt; man kann dieses je nach der Beschaffenheit der Rohre ein- oder mehrermal wiederholen. Nach dem Austropfen der Kalilauge ersetzt man diese durch heißes Wasser, läßt letzteres durchtropfen und wiederholt das so häufig, bis das durchgetretene Wasser kaum mehr alkalisch reagiert. Darauf behandelt man die Rohre, um etwa vorhandene freie Basen (Kalk, Magnesia) zu entfernen, mit heißer verd. Salzsäure und verdrängt letztere ebenfalls durch Wasser. Schließlich saugt man durch jedes Rohr längere Zeit destilliertes Wasser, um sie vollständig zu reinigen, trocknet sie im Trockenschrank und wiederholt das Durchsaugen von Wasser so lange, bis die Rohre auch nach längerem Liegen in Wasser keine Reaktion auf Chloride mehr geben. Die so gereinigten Rohre werden alsdann nochmals auf ihre Porosität untersucht und nach ihrer Wasserdurchlässigkeit geordnet. Die Rohre von gleicher, wenigstens fast gleicher Wasserdurchlässigkeit werden wieder im Trockenschrank getrocknet, noch heiß in passende Glaszyylinder gehängt und sofort mit etwa 90° warmer 6%iger Gelatinelösung gefüllt. Dringt nach einiger Zeit (2—3 Minuten) keine Flüssigkeit mehr ein, so füllt man die eingedrungene Leimlösung nach und wartet, bis sie außen austritt. Hierauf werden die Filterkerzen, innen wie außen, für kurze Zeit (2—3 Minuten) mit heißem Wasser behandelt und sofort in einen großen Vakuumexsiccator gebracht, auf dessen Boden sich eine Schicht von Formaldehyd (etwa 200 ccm) befindet. Man evakuiert den Exsiccator zum Teil und überläßt die Rohre 12—24 Stunden der Einwirkung der Formaldehyddämpfe. Nach dieser Zeit füllt man den Exsiccator mit Wasser und setzt nötigenfalls noch so viel Formaldehydlösung zu, daß sie 3—4%ig

wird. Durch die Einwirkung von Formaldehyd wird die Gelatine in eine in Wasser unlösliche Verbindung übergeführt oder gehärtet. Nach 2tägigem Stehen evakuiert man den Exsiccator mehrere Stunden lang, entleert und füllt ihn mit destilliertem Wasser. Man evakuiert ihn abermals, und zwar so lange, bis keine Luftblasen mehr entweichen. Diese Behandlung dauert 4—6 Stunden, unter Umständen auch noch länger; durch häufiges, gelindes Aufstoßen des Exsiccators kann man das Entweichen der Luft (und vielleicht Formaldehyddämpfe) beschleunigen. Die vollständige Entfernung der Luft scheint eine Grundbedingung für die Herstellung einer guten Membran zu sein, weshalb man gerade auf diesen Umstand die größte Sorgfalt zu verwenden hat.

Hat man die Tonrohre soweit vorbereitet, so hängt man dieselben in Glaszyylinder, die mit einer 5%igen Kupfersulfatlösung gefüllt sind, wartet 5—10 Minuten und füllt sie dann innen mit einer 4,2%igen Ferrocyan-Kaliumlösung; beide Lösungen läßt man 48 Stunden aufeinander einwirken. Nach dieser Zeit entleert man die Innenträgerflüssigkeit und ersetzt sie durch eine 6%ige Ferrocyan-Kaliumlösung, während außen die 5%ige Kupfersulfatlösung bestehen bleibt; gleichzeitig werden die Tonrohre mit Steigrohren versehen, die mittels eines gut schließenden Kautschukpropfens in den Tonrohren befestigt werden. Infolge des jetzt herrschenden verschiedenen osmotischen Drucks dringt Wasser in die Tonrohre ein und bewirkt eine Hebung der Ferrocyan-Kaliumlösung in dem Steigrohr, indem infolge der Diösrose des Ferrocyan-Kaliums gleichzeitig eine Verdichtung oder Verdickung der Membran stattfindet. Auch diese Lösungen läßt man 48 Stunden aufeinander einwirken. Dadurch, daß man für die vorzunehmende Feststellung des osmotischen Drucks fraglicher Lösungen nur solche Tonrohre verwendet, die bei gutem Verschluß eine gleiche Steighöhe gezeigt haben, hat man ein weiteres Mittel, um zuverlässige und übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen.

Nach 48stündiger Einwirkung werden beide Lösungen der Membranbildner ausgeleert und innen wie außen durch destilliertes Wasser ersetzt. Dieses wird innen wie außen so lange erneuert, bis beim Zusammengießen beider Flüssigkeiten keine Reaktion auf die beiden Membranbildner mehr eintreibt. Man legt die Rohre alsdann in einen größeren Behälter mit destilliertem Wasser und erneuert dieses nochmals öfters, um die letzten Spuren der Membranbildner zu entfernen. Die Tonrohre sind alsdann für die Versuche geeignet, müssen aber bis zur Anstellung der Versuche unter Wasser aufbewahrt werden. Sind die Rohre zu einem Versuche benutzt, so werden sie mehrere Tage unter öfterem Erneuern des Wassers ausgewaschen, bis die Salze aus ihnen entfernt sind; dann legt man sie, um etwa löslich gewordene Gelatine wieder unlöslich zu machen oder diese zu härtten, abermals einige Tage in eine 3%ige Formaldehydlösung und wäscht sie darauf erneut mit genügenden Mengen Wasser aus. Sie sind auf diese Weise wieder zu einem neuen Versuch geeignet und lassen sich, wenn sie nach jedem Versuch mit Formaldehyd behandelt werden, wiederholt, bis zu sechsmal und noch vielleicht öfter, zu neuen Versuchen verwenden. Will man die

⁸⁾ Von 100 Stück einer Sendung aus derselben Fabrik erwiesen sich z. B. nur 14 Stück als brauchbar.

Rohre längere Zeit nicht benutzen, so empfiehlt es sich, dem Wasser, in dem sie aufbewahrt werden, Formaldehyd zuzusetzen, um eine Zersetzung der Gelatine zu verhindern.

Sind die Rohre nach öfterem Gebrauch nicht mehr tauglich, so reinigt man sie genau wie neue Rohre, nur mit dem Unterschiede, daß man der Kalilauge behufs Lösung des Kupfers etwas Weinstein zusetzt. Die gereinigten Rohre lassen sich bei einigermaßen guter Beschaffenheit der Porzellanmasse beliebig oft mit neuer Membran versehen und wieder verwenden.

Für die Ausführung eines Versuchs verfährt man in folgender Weise: Man füllt in die Tonzelle mit der hemipermeablen Membran die zu untersuchende Lösung, nachdem man sie vorher mit der letzteren ausgespült hat. Sie wird dann mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpropfen verschlossen, dessen eine Öffnung entweder durch ein U-förmig gebogenes Quecksilbermanometerrohr (Fig. 1) oder durch ein Heberrohr (vgl. Fig. 2) geschlossen wird. — Manometer- wie Heberrohr sind aus Capillarrohren mit kugeligen Erweiterungen, wie die Abbildungen zeigen, hergestellt. Man preßt, nach Befestigung eines dieser Rohre in der einen Öffnung des Propfens, letzteren möglichst fest in die Tonzelle und gibt nötigenfalls durch die andere Öffnung des Propfens mittels einer Capillare von der zu untersuchenden Lösung so viel hinzu, bis die Öffnung des Propfens ganz ausgefüllt und jede Luftblase aus der Zelle entfernt ist. Ist dies erreicht, so führt man in die Öffnung eine beiderseits offene Capillare, die oben zu einer schrägen Spitze ausgezogen ist, so tief ein, daß eben Flüssigkeit austritt. In diesem Augenblick schmilzt man die Capillare zu und stellt durch Verschieben im Propfen das Quecksilber im Manometer oder die Flüssigkeit im Heberrohr auf den Null- oder Vergleichspunkt ein.

Um ein Herauspressen oder eine Verrückung des Kautschukpropfens während des Versuchs zu verhüten, legt man über dieselben ein mit Schlitz für die Glaskörnchen versehenes Messingplättchen und auf dieses einen Bügel (oder Messingstab), der durch Kettchen, die an einem von unten auf die Tonzellen bis unter den Rand geschobenen Messingring befestigt sind, fest angezogen und gehalten wird. Durch Verschieben von weiteren vorrätig gehaltenen Messingplättchen läßt sich eine genügende Pressung und Befestigung des Kautschukpropfens erreichen, wenn ein einziges Plättchen nicht ausreichen sollte. Der so beschickte Apparat

wird äußerlich mit Wasser abgespült und in ein Gefäß mit destilliertem Wasser gebracht.

Infolge des verschiedenen Gehalts der Flüssigkeiten oder der verschiedenen Oberflächenspannung innen und außen, dringt destilliertes Wasser in die Tonzellen und vermehrt dessen Volumen. Aber die Membran ist nicht für alle in Wasser löslichen Salze undurchlässig; es diosmieren auch umgekehrt mehr oder weniger Salzteilchen durch die Membran in das destillierte Wasser. W. Pfeffer stellte die Diosmose der Salze oder Stoffe durchweg nur durch die Bestimmung des spez. Gew. der Innenflüssigkeit vor und nach dem Versuch fest; da aber bei den geringen in der Flüssigkeit aufgelösten Mengen Salze die Unterschiede im spez. Gew. nur gering sind, so haben wir die durchgetretenen Mengen Salze durch Eindampfen der Innen- und Außenflüssigkeit, Trocknen, Glühen und Wägen der Rückstände⁹⁾ oder durch Bestimmung einzelner Bestand-

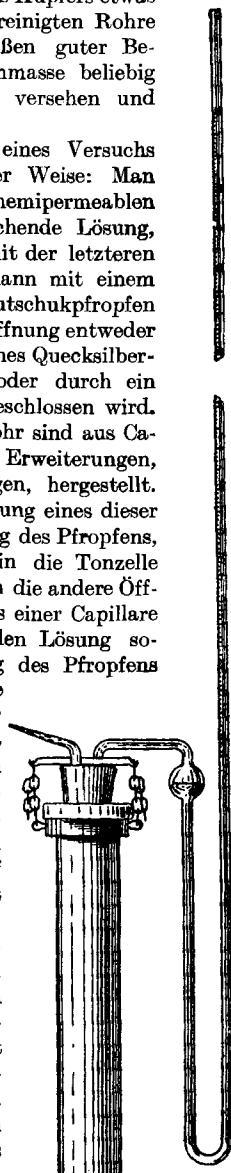


Fig. 1.

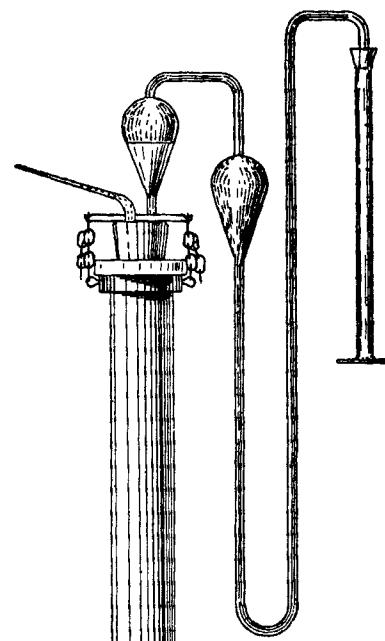


Fig. 2.

teile in der Innen- und Außenflüssigkeit ermittelt. Beim Ammoniumsulfat wurden die Lösungen direkt oder nach nur geringem Eindampfen auf Ammoniak oder Schwefelsäure untersucht. Die Tonzellen wurden hierbei innen wie außen fünf- bis sechsmal mit destilliertem Wasser ausgewaschen

⁹⁾ Der Rückstand schwärzt sich mitunter mehr oder weniger beim Glühen infolge aufgelösten Leims; wenn eine starke Schwärzung eintreten sollte, so sind die Tonzellen fehlerhaft hergestellt, indem sie zu stark mit Gelatine getränkt sind und nicht aller Leim durch Formaldehyd in die unlösliche Form übergeführt ist. Man muß daher die vorstehende Vorschrift zur Anfertigung der Osmometer genau innehalten, um eine gute hemipermeable Membran zu erhalten; auch ist zur Anstellung der Versuche eine gewisse Geschicklichkeit erforderlich, die sich erst durch einige Übung aneignen läßt.

und das Waschwasser zu den ersten Flüssigkeiten gegeben.

Wir haben in dieser Weise mit den Osmometern die Menge des eintretenden Wassers sowohl durch die Druckhöhe einer Quecksilbersäule im offenen Manometer (nach Pfeffers Vorgang), als auch dadurch festgestellt, daß wir die bei einem geringen beständigen Überdruck wieder austretende Flüssigkeit dem Gewichte (oder Volumen) nach ermittelten.

Zur Feststellung der Druckhöhen diente der obige, dem Pfefferschen nachgebildete Apparat (Fig. 1). Das Manometer hatte einen inneren Durchmesser von rund 0,75 mm. Zur Verwendung gelangten $\frac{n}{50}$ (bei einwertigen) und

$\frac{n}{100}$ Molekularlösungen (bei zweiwertigen Ver-

bindungen), mit denen die Osmometer in vorstehend beschriebener Weise völlig angefüllt wurden. Die Osmometer wurden dann, wie angegeben, in destilliertes Wasser gestellt, bis die höchste Druckhöhe erreicht war; dieses war durchweg nach zwei Tagen der Fall. Zur Berechnung des theoretischen Drucks wurde die Formel von Arrhenius:

$$i = 1 + (K - 1)\alpha$$

worin K die Anzahl der vorhandenen Ionen,

$$\alpha = \frac{l_\infty}{l_K + l_A},$$

l_∞ die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, l_K und l_A die Leitfähigkeit der vorhandenen Kationen und Anionen bei der angewandten Konzentration und Temperatur bedeuten.

So wurde im Mittel mehrerer Versuche gefunden:

	NaNO ₃ $\frac{n}{50}$	KNO ₃ $\frac{n}{50}$	KCl $\frac{n}{50}$	K ₂ SO ₄ $\frac{n}{100}$	(NH ₄) ₂ SO ₄ $\frac{n}{100}$	MgSO ₄ $\frac{n^{10}}{50}$	Saccharose $\frac{n}{50}$
Abgewogen für 1 l	1,701 g	2,020 g	1,490 g	1,744 g	1,321 g	2,400 g	6,842 g
Eingefüllt in die Osmometer	68,1 mg	80,9 mg	59,7 mg	69,7 mg	53,5 mg	96,0 mg	273,6 mg
Nach dem Versuch { Innen-Flüssigkeit	35,4 mg	37,6 mg	42,0 mg	47,2 mg	53,0 mg	89,8 mg	273,6 mg
{ Außen-Flüssigkeit	27,0 „	49,0 „	17,8 „	23,5 „	—	5,8 „	—
Diosmiert in Prozenten	43,8 %	56,6 %	29,8 %	33,2 %	—	6,0 %	—
Steig- { beobachtet	34,2 cm	24,5 cm	43,9 cm	35,0 cm	42,3 cm	52,7 cm	28,8 cm
{ berechnet, wenn kein Salz höhe diosmiert	60,2 „	56,4 „	62,9 „	52,4 „	—	56,1 „	—
Berechnete, theoretische Druckhöhe .	68,3 cm	56,6 cm	68,8 cm	49,2 cm	49,2 cm	56,3 cm	33,9 cm

Hiernach sind von Salzen der fixen Alkalien erhebliche Mengen Salz diosmiert und werden bei diesen die der Theorie entsprechenden Druckhöhen erst annähernd erreicht, wenn man sie unter der Annahme berechnet, daß keine Salze diosmiert wären. Selbstverständlich können die berechneten Werte nur annähernd richtig sein, weil die in der Außenflüssigkeit übergetretenen Salze die Oberflächenspannung vermindern und gleichsam einen osmotischen Gegendruck ausüben.

Nur bei Saccharose, die nicht, und bei Ammonium- und Magnesiumsulfat, die nur in geringer Menge diosmieren, entsprechen die wirklich beobachteten Druckhöhen annähernd der Theorie. Im übrigen stimmen einige Werte verhältnismäßig gut mit den von W. Pfeffer unter anderen Verhältnissen im geschlossenen Manometer gefundenen Werten überein, indem sich aus den in seiner Schrift S. 112 mitgeteilten Druckhöhen durch Umrechnung auf $\frac{n}{50}$ oder $\frac{n}{100}$ Lösungen z. B. folgende Druckhöhen ergeben:

Salpeter	Kaliumsulfat	Saccharose
30,8 cm	33,5 cm	32,2 cm

Hiernach kann angenommen werden, daß sich die von uns in obiger Weise hergestellten Osmometer ohne gleichzeitige Anwendung der Membranbildner, ebensogut zur Feststellung des osmotischen Drucks von Salzlösungen eignen, als die von Pfeffer unter gleichzeitiger Anwesenheit der Membranbildner verwendeten Osmometer. Das ließ uns hoffen, mit unseren Osmometern auch den osmotischen Druck des Ackerboden feststellen zu können. Indes hat uns diese Hoffnung getäuscht.

Der Ackerboden übt zwar einen deutlichen osmotischen Druck aus, aber er äußert sich nur langsam und ist so gering, daß er, mit den vorstehenden Osmometern gemessen, keine konstanten Werte lieferte. W. Pfeffer hat für die Messung geringer osmotischer Drucke Manometer von nur 0,3 mm Durchmesser angewendet; bei 300 mm Druckhöhe würde das Volumen Quecksilber nur 0,0212 ccm ausmachen, während es bei Anwendung eines 0,75 mm weiten Manometers 0,1325 ccm

¹⁰) Hierbei ist, abweichend von den beiden anderen Sulfaten, aus Versehen $\frac{n}{50}$ Lösung angewendet worden.

beträgt. Diese Unterschiede sind zwar verhältnismäßig groß, aber die absoluten Größen sind doch zu gering, als daß hierdurch bei den vielen sonstigen Fehlerquellen, besonders auch bei der Verschiedenheit kleiner Proben eines selbst gut durchgemischten Bodens übereinstimmende, brauchbare Ergebnisse erwartet werden konnten. Wir haben daher das vorstehende Verfahren dahin abgeändert, daß wir nicht die Druckhöhe, sondern die Menge des in die Osmometer eintretenden Wassers ermittelten, indem wir nur einen geringen, überall gleichen Überdruck anwendeten und die hierbei infolge des Wassereintritts aus einer offenen Capillare austropfende Flüssigkeit dem Gewichte nach bestimmten. Nach verschiedenen Abänderungen sind wir schließlich zu folgender Einrichtung (Fig. 2) gelangt, die sich bis jetzt auch gut bewährt hat.

Ein Capillarrohr ist heberartig gebogen und an zwei Stellen mit kugelartigen Erweiterungen von je 15—20 ccm versehen; die erste kugelartige Erweiterung soll bewirken, daß die zuerst in sie eintretende Flüssigkeit behufs Konzentrationsausgleichs mit der Flüssigkeit im Innern des Osmometers in Verbindung bleibt, während die zweite kugelförmige Erweiterung nur als Vorratsbehälter für die Absperrflüssigkeit dienen soll. — Indes muß hier gleich betont werden, daß man nur solche Konzentrationen der Lösungen anwenden soll, daß die erste Kugel für die eintretende Wassermenge während einer achtägigen Versuchsdauer ausreicht — Die Austrittsöffnung des Heberrohres liegt etwa 10 cm über der Einmündungsstelle im Osmometer, so daß eine Heberwirkung ausgeschlossen ist. Die ganze Druckhöhe über der Flüssigkeit im Osmometer beträgt also ebensoviel, nämlich 10 cm. Das Hebercapillarrohr wird mit Spindelöl — das hier angewendete Spindelöl hatte ein spez. Gew. von 0,9091 bei 17,5° — gefüllt, indem man den linken Teil mit kugelförmiger Erweiterung umgekehrt in das in einem Becherglase befindliche Spindelöl eintaucht und an der rechten Austrittsöffnung mittels eines Aspirators so lange saugt, bis das ganze Heberrohr mit Spindelöl gefüllt ist. Dann wird das Kugelrohr links in Wasser gehalten und das Spindelöl in dem unteren Teil bis etwa 5 mm in die Kugelform hinein durch Wasser ersetzt. Das Spindelöl darf nämlich nicht mit der inneren Flüssigkeit in den Osmometern in Berührung kommen, damit die Diffusion in den Flüssigkeiten nicht gestört wird¹¹⁾; aus dem Grunde muß auch das Heberrohr, welches für den Versuch bis auf die Ausflußöffnung mit dem Osmometer ganz in destilliertes Wasser, das sich in einem Becherglase oder sonstigem Behälter befindet, getaucht wird, durch Abwaschen mit Äther bzw. Abwischen mittels eines mit Äther getränkten Baumwollebausches äußerlich auf das sorgfältigste von anhaftendem Spindelöl gereinigt werden. Wir haben deshalb Spindelöl als Absperrflüssigkeit gewählt, weil es einerseits leichter als Wasser ist, andererseits, wie wir uns mehrmals überzeugt haben, beim Stehen an der Luft aus schmalen Standzylinern nicht verdunstet. Das

infolge des Wassereintritts in das Osmometer aus der Ausflußöffnung rechts austropfende Spindelöl wird nämlich in schmale, etwa 18 cm hohe kalibrierte Standzylinerchen aufgefangen und in regelmäßigen Zeitschnitten — etwa alle 24 Stunden — gewogen, nachdem man das trockne Standzylinerchen vorher leer gewogen hat. Die Standzylinerchen, von 5 ccm Inhalt sind auch in $1/10$ Kubikzentimeter eingeteilt, um die austretende Menge Öl auch dem Volumen nach bestimmen und den Verlauf des Wassereintritts in die Osmometer regelmäßig ohne jedesmalige Wägung verfolgen zu können. Für genaue Feststellungen der Mengen muß jedoch gewogen werden. Ist ein Standzylinerchen vollgetropft, und der Versuch noch nicht beendet, so wird es durch ein anderes, leeres, vorher gewogenes Zylinderchen ersetzt. Die am Schlusse gefundene Gesamtmenge Spindelöl wird durch Division mit 0,9091 auf Gramm bzw. Kubikzentimeter Wasser zurückgeführt und im Durchschnitt auf eine Zeit von 24 Stunden berechnet. Wir nennen diese Größe einstweilen „osmotische Wasseraufnahme am heben“, um bloß den rein mechanischen Vorgang zum Ausdruck zu bringen. Um die gefundenen Werte miteinander ohne Umrechnungen vergleichen zu können, empfiehlt es sich, die Versuche stets in Räumen mit ziemlich beständiger Temperatur, nämlich zwischen 17—18°, anzustellen.

Die Füllung und Beschickung der Osmometer erfolgt genau wie bei der Messung der Druckhöhen S. 1012. Man stellt nach der Beschickung den ganzen Apparat in ein größeres zylinderförmiges Becherglas, das mit destilliertem Wasser gefüllt ist, und aus dem die Ausflußöffnung seitwärts so weit hervorsteht, daß das Standzylinerchen zum Auffangen des austropfenden Spindelöls von außen darunter gestellt werden kann. Man wählt letzteres von da alle 24 Stunden, berücksichtigt aber die für die ersten 24 Stunden ausgetropfte Menge nicht für die Durchschnittsberechnung, wenn sie von den folgenden 24 stündigen Mengen Abweichungen zeigt; denn die Unterschiede können dann auch durch die verschiedenen Temperaturen der Innen- und Außenflüssigkeit bedingt sein, die sich aber nach den ersten 24 Stunden gewiß ausgeglichen haben.

Wir haben nach diesem Verfahren den osmotischen Druck oder die osmotische Wasseraufnahme bei verschiedenen Böden ermittelt, und wenn auch in den einzelnen Versuchsreihen mit neuen Bodenproben und neuen Osmometern nicht dieselben Werte erhalten wurden, so sind doch dieselben Beziehungen zwischen den Werten für die einzelnen Böden gefunden. Ja es ließen sich auf diese Weise sogar geringe, der in der landw. Praxis üblichen Düngung entsprechende Mengen Düngesalze¹²⁾ im Boden nachweisen. Angewendet wurden je 15 g lufttrockner Boden, die, um ein

¹¹⁾ Auch ist es, wie schon oben betont, von Belang, daß die Innenflüssigkeit keine Luftblasen enthält.

¹²⁾ Angewendet wurden z. B. für je 1 kg Boden 74 mg Kaliumsulfat, 139 mg 18%iges Superphosphat und 120 mg Natriumnitrat. Auf je 15 g der für die Versuche verwendeten Böden entfielen daher nur 1,11 mg + 2,08 mg + 1,80 mg = 4,99 mg (rund 5,0 mg) Düngesalze, die aber schon eine erhebliche Wirkung auf die osmotische Wasseraufnahme ausübten.

festes Zusammensetzen in den Osmometern zu verhüten, mit etwas feinem, vorher durch Auskochen mit Salzsäure und Auswaschen mit Wasser gereinigtem Asbest vermischt, dann mit destilliertem Wasser verrührt und etwa 2 Tage stehen gelassen wurden, damit sie sich vollständig mit Wasser sättigten. Die breiartige Masse wurde dann mittels eines Wischers und zuletzt unter Nachspülen mit Wasser quantitativ in die Osmometer übergeführt

und im übrigen auf die osmotische Wasseraufnahme geprüft wie reine Salzlösungen.

Aus den vielen Versuchen mit Boden mögen hier einige mitgeteilt werden, um zu zeigen, daß das Verfahren, trotz der mancherlei Fehlerquellen (Ungleichheiten im Boden und bei den Osmometern) vergleichbare Werte zu liefern geeignet ist. Es geben z. B. je 15 g Boden bei 16,5—18,5° in 24 Stunden folgende Mengen ausgetropftes Spindelöl:

Zeit	Sandboden g	Lehmiger Sandboden g	Lehm- boden g	Kalkboden g	Tonboden g	Schiefer- boden g
1. Tag	0,3400	0,3380	0,2580	0,2045	0,3295	0,3490
2. „	0,3557	0,4205	0,2820	0,2440	0,4420	0,3750
3. „	0,3575	0,5340	0,3760	0,3320	0,5035	0,3810
4. „	0,4975	0,4945	0,3145	0,2723	0,5025	0,2925
5. „	0,3865	0,6430	0,4920	0,4820	0,6380	0,4200
6. „	0,3635	0,6200	0,4435	0,5630	0,6720	0,4630
7. „	0,3520	0,5430	0,4525	0,5300	0,5130	0,4280
Gesamte Menge Öl	2,6527	3,5930	2,6185	2,6278	3,6005	2,7145
Entsprechend Wasser	2,9179	3,9522	2,8803	2,8955	3,9605	2,9859
Also osmotische Wasseraufnahme von 100 g wasserfreiem Boden in 24 Stunden	2,776	3,760	2,740	2,750	3,767	2,840
Desgl. 2. Versuch	3,307	3,914	2,817	2,597	4,090	3,126
Desgl. 3. „	3,423	3,433	2,671	3,127	4,109	3,266
Dieselben Böden nach 3 jährigen Ernten erschöpft und in einer 2. Reihe gedüngt, und zwar in dichten und durchlässigen Tonzellen:						
a) durchlässige { erschöpft	0,836	0,690 ¹³⁾	1,240	2,259	2,864	1,464
Tonzellen { gedüngt	1,706	2,088	2,345	2,598	3,906	3,220
b) dichte Ton- { erschöpft	0,359	0,279	0,242	0,506	0,641	0,322
zellen { gedüngt	0,739	1,096	0,952	1,069	1,630	0,876

Hier nach ist zwar die Höhe der osmotischen Wasseraufnahme, je nachdem man wenig oder gut durchlässige Tonrohre, nämlich die von der oben erwähnten geringsten oder größten Wasserdurchlässigkeit anwendet, nicht unerheblich verschieden, indes bleiben bei Anwendung von Tonrohren von gleicher Durchlässigkeit die Beziehungen zwischen den einzelnen Bodenarten unter Berücksichtigung der Ungleichmäßigkeiten in Bodengemischen dieselben. Den gleichen Einfluß der verschiedenen Durchlässigkeit der Tonrohre auf die Menge des

osmotisch aufgenommenen Wassers haben wir bei Versuchen mit Salz- und Zuckerslösungen beobachtet. Hier von wurden bei Salzen mit einwertigen Ionen $\frac{n}{25}$ oder $\frac{n}{50}$ bei solchen mit zweiwertigen Ionen $\frac{n}{50}$ oder $\frac{n}{100}$ Molekularlösungen angewendet. Die Mengen des austretenden Öls für 24 Stunden waren folgende:

1. Bei gut durchlässigen Rohren von rund 40 ccm Inhalt.

a. Zuckerkarten.

	Glucose $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ g	Sacharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ g	Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$ g	Säuredextrin ¹⁴⁾ $n(C_8H_{10}O_8)$ g
Molekulargewicht	198,0	342,2	594,4	—
Abgewogen zu 1 l $\frac{n}{50}$	3,960 g	6,844 g	11,888 g	10,392 ¹⁵⁾ g

¹³⁾ Dieser lehm. Sandboden war ein anderer und weniger kultiviert als der obige.

¹⁴⁾ Das Säuredextrin war in der Weise gewonnen, daß Stärkesirup in Wasser gelöst, erst mit

5 Vol. und dann das Filtrat hier von mit 10 Vol. Alkohol gefällt wurde.

¹⁵⁾ Entsprechend einer gleichen Menge Raffinose-Trockensubstanz.

		Glucose $C_6H_{12}O_6H_2O$	Saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$	Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$	Säuredextrin $n(C_6H_{10}O_5)$
Zeit	Temperatur	g	g	g	g
1. Tag	18,0	0,9005	0,7650	0,7350	0,2256
2. ,	18,7	0,6300	0,7010	0,7950	0,1784
3. ,	17,0	0,5815	0,6655	0,7585	0,1705
4. ,	16,5	0,5170	0,5840	0,8270	0,1555
5. ,	18,7	0,8450	0,7045	0,6445	0,2810
6. ,	17,6	0,6000	0,6010	0,7975	0,1490
Gesamtmenge Öl		4,0210	4,0740	4,5575	1,1600
Entsprechend Wasser		4,4235	4,4818	5,0187	1,2761
Oder für 24 Stunden		0,738	0,748	0,835	0,213

b. Salze.

	Verdünnte Lösungen				Doppelgehaltreiche Lösungen	
	NaNO ₃ g	K ₂ SO ₄ g	(NH ₄) ₂ SO ₄ g	(NH ₄) ₂ SO ₄ g	NaNO ₃ g	(NH ₄) ₂ SO ₄ g
Molekulargewicht	85,06	174,36	132,14	132,14	85,06	132,14
	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{25}$	$\frac{n}{50}$
Abgewogen zu 1 l	1,7012 g	1,7436 g	1,3214 g	1,3214 g	3,4024 g	2,6428 g
Zeit	Temperatur	g	g	g	g	g
1. Tag	16,8	1,0700	0,9865	1,0977	1,1862	2,1390
2. ,	17,2	1,0042	0,9195	1,1100	1,1241	1,9715
3. ,	16,8	0,9610	0,9140	1,0283	1,0298	1,9070
4. ,	16,5	0,9503	0,9203	1,0020	0,8906	1,8295
5. ,	16,2	0,8773	0,8755	0,9345	0,9686	1,6765
6. ,	16,2	0,907	0,9230	0,9485	0,8514	1,6645
Gesamtmenge Öl	5,7535	5,6388	6,1210	6,0507	11,1880	11,5118
Entsprechend Wasser	6,3288	6,2026	6,7361	6,6557	12,3068	12,6629
Oder für 24 Stunden	1,055	1,034	1,122	1,109	2,051	2,110

Diosmierte Salzmengen.

Eingefüllt in die Tonzellen	mg	mg	mg	mg	mg	mg
	68,0	69,7	52,9	52,9	136,0	105,8
Nach dem { Innen-Flüssigkeit Versuch { Außen- ,	40,0	42,5	57,5	—	100,5	106,2
	22,0	24,5	Spur	—	30,0	—
Diosmiert in Proz.	35,5	36,6	—	—	23,0	—

2. Bei wenig durchlässigen (dichten) Tonrohren von 35 ccm Inhalt.

Ganz andere Mengen für diosmotisch aufgenommenes Wasser aber fanden wir, als wir die Lösungen der Salze und Zuckerarten von demselben Gehalt in etwas kleinere (von 35 ccm Inhalt) und

dichtere, d. h. weniger wasserdurchlässige Tonzellen füllten und die osmotische Wasseraufnahme unter sonst gleichen Verhältnissen von Tag zu Tag ermittelten. Hier ergab sich die osmotische Wasseraufnahme in 24 Stunden wie folgt:

a. Verdünnte Lösungen (Temperatur 16–18°):

	Salze			Zuckerarten		
	NaNO ₃	K ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	Glucose $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	Saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$	Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$
Konzentration	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{50}$
Abgewogen zu 1 l	1,7012 g	1,7436 g	1,3214 g	3,960 g	6,844 g	11,888 g
Osmotische Wasseraufnahme in je 24 Stunden	0,387 g	0,305 g	0,300 g	0,244 g	0,228	0,229 g
Diosmierte Salzmengen . .	43,7 %	42,5 %	Spur	—	—	—

b. Doppelgehaltreiche Lösungen (Temperatur 16—18°):

Salze und Zucker abgewogen zu 1 l	3,4029 g	3,4872 g	2,6428 g	7,920 g	13,684 g	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ 14,408 g
Osmotische Wasseraufnahme in 24 Stunden	0,875 g	0,657 g	0,608 g	0,450 g	0,424 g	0,450 g
Diosmierte Salzmengen	43,1 %	nicht bestimmt	wenig	—	—	—

Wenn man auch berücksichtigt, daß die hier angewendeten dichten Tonzellen statt 40 ccm nur rund 35 ccm faßten, so ist die osmotische Wasseraufnahme bei ihnen doch um $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ geringer als bei den durchlässigeren Zellen; indes bleiben auch hier die Beziehungen für die osmotische Wasseraufnahme zwischen den Salzen und Zuckerarten, zwischen den verdünnten und doppelgehaltreichen Lösungen mehr oder minder dieselben.

Im allgemeinen zeigen äquimolekulare Mengen

einerseits von Salzen, trotz der Diosmose, andererseits von Zuckerarten, die nicht diosmieren, in derselben Zeit mehr oder weniger gleiche osmotische Wasseraufnahme. Um dieses noch deutlicher zu zeigen, haben wir gleiche Gewichtsmengen der Salz- und Zuckerarten in 1 l angewendet und diese wie oben untersucht; angewendet wurden von den Salzen 0,15%ige, von den Zuckerarten 0,6%ige Lösungen; die Temperatur schwankte während der Versuchstage zwischen 18—19,6°; die Ergebnisse waren folgende:

	NaNO ₃	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$	Glucose $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	Saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$	Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$
Molekulargewicht	85,05	87,18	66,07	180 + 18	342,22	504,3 + 90,05
Gehalt in 1 l	1,5 g	1,5 g	1,5 g	6,0 g	6,0 g	6,0 g
Osmotische Wasseraufnahme in 24 Stunden	0,982 g	0,988 g	1,243 g	1,817 g	1,170	0,566 g

Im umgekehrten Verhältnis der Molekulargewichte hätte das Verhältnis in den osmotisch aufgenommenen Mengen Wasser sein müssen:

Theoretisch	100	97	129	100	53	35
Gefunden	100	101	126	100	64	31

Oder rechnet man die gefundenen Werte für die Wasseraufnahme auf $\frac{n}{50}$ bzw. $\frac{n}{100}$ Lösungen um, so erhält man:

Osmotische Wasseraufnahme in 24 Stunden	1,114 g	1,114 g	1,095 g	1,090 g	(1,335 g)	1,028
---	---------	---------	---------	---------	-----------	-------

Die Werte bei den Salzen stimmen hiernach recht gut mit den vorstehend für $\frac{n}{50}$ bzw. $\frac{n}{100}$ Mol. Lösungen wirklich gefundenen Mengen der osmotischen Wasseraufnahme überein; die der Zuckerarten sind aber höher und unterscheiden sich aufälligerweise nicht mehr von den der elektrolytisch dissozierten Salze. Möglicherweise ist das ebenfalls auf die größere Wasserdurchlässigkeit der Tonrohre zurückzuführen, bei denen die Salze

schneller diosmieren als bei dichten Tonrohren; denn wir sehen, daß der Unterschied in der osmotischen Wasseraufnahme zwischen den nicht dissoziierenden Zuckerarten und den dissoziierenden Salzen um so geringer wird, je durchlässiger die Tonrohre sind. Wir haben zur Klarstellung dieser Verhältnisse aber noch weitere Versuche mit völlig frisch zubereiteten Osmometern angestellt.

In einem ersten Versuch¹⁶⁾ fanden wir:

Verbindung	NaNO ₃ $\frac{n}{50}$ g	K ₂ SO ₄ $\frac{n}{100}$ g	(NH ₄) ₂ SO ₄ $\frac{n}{100}$ g	Saccharose $\frac{n}{50}$ g
Abgewogen für 1 l	1,7012	1,7440	1,3216	6,844 a

¹⁶⁾ In diesem Versuch wurden auch Chlor-natrium und Trinatriumphosphat verwendet; erstere diosmierte aber vom ersten Tage an so stark — im ganzen waren 78,6% diosmiert —, daß die Er-

gebnisse vom ersten Tage an viel zu niedrig ausfielen. Auch das Trinatriumphosphat, Na_3PO_4 , lieferte, wahrscheinlich wegen seiner stark alkalischen Reaktion, abnorme Werte.

Täglich ausge- tretene Menge Öl	1. Tag	Temperatur	g	g	g	g	g
	2. "	17,8	1,0236	1,0495	1,0455	0,6675	0,6405
	3. "	18,2	0,9350	1,0270	1,0225	0,6620	0,6325
	4. "	19,0	0,9300	1,0490	1,0825	0,7305	0,6955
	5. "	18,2	0,8100	0,9650	0,9820	0,6570	0,6300
	6. "	17,1	0,7035	0,8990	0,9060	0,6145	0,5840
	7. "	18,1	0,7305	0,9422	0,9422	0,6772	0,6490
Gesamtmenge	Mittel	6,1656	6,9090	7,0112	4,6512	4,4360	
Entsprechend aufgenommenem Wasser in 24 Stunden	Gesamt- mittel	18,1	0,972	1,088	1,117	0,731	0,697
	1. u. 2. Tag	17,9	1,128	1,114	1,142	0,722	0,685
	3. u. 4. Tag	18,6	1,026	1,142	1,158	0,766	0,730
	5.—7. Tag	17,8	0,823	1,029	1,038	0,715	0,683
Diosmierte Salzmenge		52,5 %	24,5 %	11,2 %		0 bis Spuren	

Am 3. und 4. Tage sehen wir bei Saccharose, Kalium- und Ammoniumsulfat eine schwache Zunahme an osmotisch aufgenommener Wassermenge, zweifellos infolge der etwas höheren Temperatur in diesen Tagen; bei Natriumnitrat tritt aber auch dann schon, zweifellos infolge der stärkeren Di- osmose des Salzes, trotz der etwas höheren Temperatur eine geringe Abnahme ein. Die Abnahme der osmotischen Wasseraufnahme in den letzten 3 Tagen erklärt sich einerseits aus der Diosmose der Salze, andererseits aus der durch den Wasser- eintritt bedingten geringen Verdünnung.

Auffallend aber ist es, daß äquimolekulare Lösungen von Salzen bei schwachem Überdruck, wenigstens in den ersten Tagen, osmotisch gleich

viel Wasser aufnehmen, einerlei, ob ein Salz di- osmiert oder nicht; auch ist es bemerkenswert, daß die Salze der fixen Alkalien, z. B. Kaliumsulfat, in erheblicherer Menge diosmieren als Ammonium- und Magnesiumsulfat; man darf hieraus wohl schließen, daß die Salze der fixen Alkalien chemisch oder doch anders auf die hemipermeable Membran wirken als andere Salze mit gleichem Säureion.

In keinem Falle ist aber hier wie in den früheren Versuchen die osmotische Wasseraufnahme bei den Salzen entsprechend ihrer elektrolytischen Spaltung höher als bei der nicht dissozierten Saccharose. In besserer Beziehung aber steht sie zur Ionenzahl. Nach der Ionenzahl nämlich:

	Saccharose	Natriumnitrat	Kaliumsulfat	Ammoniumsulfat
Ionenzahl	1	2	3	3
müssen gleichwertig sein:				
Gew. Tn. des Molekulargewichtes	1	1/2	1/3	1/3
oder für Molekulargewicht in 1 l	6,844 g	0,85 g	1,163 g	0,883 g

Diese Gewichtsmengen Salze in 1 l hätten daher mit der Menge Saccharose eine gleiche osmotische Wasseraufnahme zeigen müssen; in Wirklichkeit ist dieselbe unter sonst gleichen Verhältnissen in 24 Stunden gefunden:

	g	g	g	g
Im Mittel der 2 ersten Tage ¹⁷⁾	0,704	0,564	0,755	0,738
Im Mittel der 7 Tage	0,714	0,486	0,738	0,746

Ganz ähnliche Beziehungen wurden im Mittel der früheren Versuche mit durchlässigeren und dichteren Tonzellen gefunden, nämlich:

Bei durchlässigen Tonzellen, wie vorstehend	0,748	0,528	0,690	0,739
bei dichten Tonzellen	0,224	0,201	0,219	0,211

Bei Anwendung dichter Tonzellen erhält man daher auch für das leichter diosmierende Natriumnitrat, unter Berücksichtigung der Ionenanzahl, fast gleiche Beziehungen als bei Kalium- und Ammoniumsulfat.

Um diese Beziehungen noch weiter direkt nachzuweisen, haben wir die Natriumsalze der Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Oxalsäure in den

Osmometern untersucht, indem wir von ersten Salzen $1/50$, vom Dinatriumoxalat dagegen $1/75$ Molekulargewicht, also im umgekehrten Verhältnis der Anzahl der Ionen verwendeten. Gleichzeitig wurden $1/50$ Molekulargewicht der Benzoesäure, Gallussäure und Kaffeegerbsäure in 1 l gelöst und neben den Salzen auf osmotische Wasseraufnahme geprüft. Für letztere ist dabei die in den Lehrbüchern angegebene Molekularformel $C_{15}H_{18}O_8$ angenommen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

¹⁷⁾ Im Mittel der beiden Versuche mit Saccharose.

Verbindung . . .	Natriumsalz der							
	Ameisen- säure H-COO a	Essigsäure CH ₃ -COONa +3H ₂ O	Propion- säure CH ₃ CH ₂ - COONa+H ₂ O	Buttersäure CH ₃ (CH ₂) ₂ - COONa+H ₂ O	Oxalsäure COONa COONa	Benzo- säure C ₆ H ₅ -COOH	Gallus- säure C ₆ H ₅ (OH) ₃ - COOH	Kaffee- gerbsäure C ₁₅ H ₁₈ O ₈
Molekulargewicht .	68,06	82,08+54,06	96,10+18,02	110,12+18,02	124,10	122,06	170,06+18,02	326,18
Davon	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$
Abgewogen für 1 l	1,3612 g	2,7228 g	2,2824 g	2,5628 g	1,7880 g	2,4412 g	3,7616 g	6,5236 g
Ausgetretene Menge Öl	Temperatur	g	g	g	g	g	g	g
	1. Tag	18,8	1,0930	1,0430	1,0880	1,0050	1,0815	0,4925
	2. "	18,5	0,9220	1,0060	0,8530	1,1270	1,0225	0,4845
	3. "	16,8	0,8120	0,8080	0,9920	0,7100	0,8080	0,4360
	4. "	16,6	0,7350	0,7275	0,8220	0,8200	0,8790	0,4410
	5. "	16,5	0,6915	0,7060	0,8000	0,7890	0,8250	0,4300
	6. "	17,2	0,5010	0,6260	0,8740	0,9560	0,9930	0,5585
	7. "	17,5	0,3050	0,6050	0,8080	0,9790	0,8635	0,4830
	8. "	17,0	0,2300	0,5050	0,7130	0,8860	0,7600	0,4300
Diosmierte	Salzmenge	78,6 %	58,7 %	37,1 %	33,3 %	26,4 %	?	6,6 % ?
								11,3 % ?
		Im Mittel der 3 ersten Tage ergibt sich bei 18°:						
Ausgetretenes Öl .		g	g	g	g	g	g	g
Oder Wasser . . .	0,9437	0,9523	0,9777	0,9473	0,9707	0,4710	0,5082	0,3605
	1,0381	1,0475	1,0755	1,0420	1,0678	0,5181	0,5590	0,3965

Mit Rücksicht auf die starke Diosmose des ameisensauren und essigsauren Natriums — für ersteres Salz vielleicht auch teilweise Zersetzung — lassen sich nur die Ergebnisse der 3 ersten Tage, die noch ziemlich übereinstimmend lauten, miteinander vergleichen. Im übrigen sieht man, daß entsprechend der Ionenanzahl $\frac{1}{50}$ Molekulargewicht der fettsauren Natriumsalze und $\frac{1}{75}$ Molekulargewicht des Dinatriumoxalats sich bezüglich der osmotischen Wasseraufnahme gleich verhalten und letztere bei Benzoësäure und Gallussäure, die beide nur wenig dissoziieren, nahezu genau um die Hälfte geringer ist als die der Salze. Insofern verhalten sich diese Säuren anders als Saccharose. Ob dieses daran liegt, daß die Säuren ebenfalls schwach diosmieren, und deren Diosmose im Anfange gleich der der Salze ist, konnte bei der Benzoësäure, wegen

ihrer leichten Flüchtigkeit und der starken Verdünnung der Außenflüssigkeit nicht festgestellt werden. Bei der Gallussäure wurde sie durch Eindampfen der Lösungen ermittelt. Die Kaffee-gerbsäure, die von E. M e r c k bezogen war, besitzt nach diesem Versuch zweifellos ein höheres Molekulargewicht als der Formel $C_{15}H_{18}O_8 = 326,18$ entspricht; es würde sich im Vergleich zu Gallussäure zu 460 berechnen. Jedoch waren die zur Verfügung stehenden Mengen dieser Säuren nicht groß genug, um ihre Reinheit festzustellen.

Zur Kontrolle wiederholten wir den Versuch mit ameisensaurem und buttersaurem Natrium sowie Saccharose. Im Mittel der 3 ersten Tage stellte sich die osmotische Wasseraufnahme für 24 Stunden wie folgt:

Osmotische Wasseraufnahme bei	Mittlere Temperatur des Wassers	Ameisensaures Natrium	Buttersaures Natrium	Saccharose
		$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{50}$	$\frac{n}{50}$
20,5°		1,255 g	1,529 g	0,785 g

Die höheren Zahlen gegenüber dem ersten Versuch erklären sich ungezwungen aus der während dieses Versuches herrschenden höheren Temperatur, die am ersten Tage sogar 22° erreichte.

Bei buttersaurem Natrium ist die osmotische Wasseraufnahme entsprechend der doppelten Anzahl der Ionen fast doppelt so hoch als bei Saccharose, während der Wert bei ameisensaurem Natrium wiederum niedriger ist. Diese Verschiedenheit erklärt sich aber ebenfalls ungezwungen aus

der verschiedenen Diosmose; sie betrug für ameisensaures Natrium in diesem Versuch in 6 Tagen 52,8%, für buttersaures Natrium nur 31,9%, während sie für Saccharose mehr oder weniger gleich Null ist. Aus dem Grunde ist zweifellos auch die osmotische Wasseraufnahme für je $\frac{1}{50}$ Molekulargewicht der diosmierenden Benzoësäure nach vorstehendem Versuche geringer als bei der nicht oder wenig diosmierenden Saccharose.

(Schluß folgt.)