

Proteinstudien.¹⁾

V. Mitteilung.

Über den osmotischen Druck der Eialbuminlösungen.

Von

S. P. L. Sørensen.

Unter Mitwirkung von J. A. Christiansen, Margrethe Höyrup, S. Goldschmidt und S. Palitzsch.

Mit 3 Abbildungen und 7 Kurvenzeichnungen im Text.

(Aus dem Carlsberg Laboratorium, Kopenhagen.)

(Der Redaktion zugegangen am 16. Juli 1918.)

Die Frage vom osmotischen Druck der kolloiden Lösungen hat viele Forscher beschäftigt und eine sehr bedeutende Literatur hervorgerufen. Wenn trotzdem gesagt werden muß, daß diese Frage noch immer ihrer Lösung harrt, ist der Grund hauptsächlich in den außerordentlich großen Schwierigkeiten zu suchen, welche wirklich eingehenden Untersuchungen auf diesem Felde entgegenstehen. Diese Schwierigkeiten liegen sowohl in der Methodik, die von einer genauen Messung des osmotischen Drucks verlangt wird, als auch im Herbeischaffen wohldefinierter, kolloider Lösungen. Hierzu kommt aber noch außerdem, daß die Zusammensetzung solcher Lösungen oder vielmehr die Verteilung der in der Lösung gegenwärtigen Körper zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel von einer Reihe verschiedener Faktoren abhängig ist, deren Wirkungen oft in entgegengesetzte Richtungen gehen.

Da nun die Eigenschaften der kolloiden Lösung — auch der osmotische Druck derselben — sich mit der Zusammen-

¹⁾ Wird gleichzeitig in englischer Sprache in den *Comptes-Rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg* Bd. 12, S. 262 (1915—17) veröffentlicht.

setzung der Lösung ändern, so wird die ganze Angelegenheit von einer sehr zusammengesetzten und wenig übersichtlichen Natur. Die Folge hiervon ist dann auch gewesen, daß die den osmotischen Druck kolloider Lösungen betreffenden, bisher erhaltenen Resultate ein so buntes Bild zeigen, daß es kaum möglich ist, zuverlässige Schlüsse über die hier geltenden Gesetzmäßigkeiten zu ziehen.

Wenn es sich z. B. herausgestellt hat, daß der osmotische Druck, was einige kolloide Lösungen betrifft, mit der Konzentration proportional wächst, während er, was andere betrifft, stärker und, was wieder andere betrifft, weniger stark als die Konzentration wächst, so wird man sich dazu versucht fühlen, Wo. Ostwald recht zu geben, wenn er sagt:¹⁾ «Nichts kann vielleicht deutlicher die Unangemessenheit der unbesehenen Übertragung der für molekular-disperse Systeme abgeleiteten «Lösungsgesetze» auch auf kolloide Systeme demonstrieren, als diese Mannigfaltigkeit der Konzentrationsfunktion des osmotischen Druckes bei Kolloiden». Andererseits darf man indessen nicht vergessen, daß, wenn die Ursache des genannten Verhaltens — wie Ostwald meint — hauptsächlich darin zu suchen ist, daß der Dispersitätsgrad sich mit der Konzentration ändert, und sich in verschiedener Weise in den verschiedenen Lösungen ändert, es sich in der Tat nur um eine Umschreibung unseres üblichen Konzentrationsbegriffs handelt. Ostwald räumt ein (l. c. S. 166), daß eine einfache Angabe des prozentischen Inhalts der dispersen Phase die Konzentration einer kolloiden Lösung nicht erschöpfend definiert, dazu wird noch außerdem eine Angabe des Dispersitätsgrades verlangt. Warum aber dann als Bezeichnung des Mengenverhältnisses der beiden Phasen einer kolloiden Lösung den Ausdruck Konzentration anwenden, welcher Ausdruck in der Chemie der molekular-dispersen Körper eine ganz andere und ganz bestimmte Bedeutung hat. Der Dispersitätsgrad muß in den Konzentrationsbegriff aufgehen und eingehen, wenn auch dieses zur Folge hat, daß wir dann nur in den wenigsten Fällen über die Konzentration einer kolloiden Lösung etwas wissen,

¹⁾ Grundriß der Kolloidchemie (zweite Auflage), S. 296 (1911).

und darum auch nichts darüber, wie die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer solchen Lösung, z. B. der osmotische Druck derselben, sich mit der Konzentration ändert, und natürlich noch weniger wissen, ob diese Änderungen bei kolloiden Lösungen in derselben Weise wie bei molekular- und iondispersen Lösungen verlaufen.

Es wird sich kaum jemand einfallen lassen, aus den Änderungen im spezifischen Gewichte des Joddampfs mit der Temperatur den Schluß zu ziehen, daß das Gesetz Avogadros für Joddampf keine Gültigkeit besitzt; man wird vielmehr den entgegengesetzten Weg gehen und Avogadros Gesetz den Änderungen des spezifischen Gewichtes gegenüber anwenden, um aus denselben Schlüsse betreffs der Spaltung der Jodmoleküle mit steigender Temperatur zu ziehen. Auch wird man die Verhältnisse in wäßrigen Elektrolytenlösungen nicht als gegen die Theorie van't Hoff's streitend auffassen, sondern man wird, wie Arrhenius es als der erste getan hat, unter Anwendung dieser Theorie über die Dissoziation der Elektrolyten in wäßriger Lösung Klarheit zu schaffen suchen. Nun meinen wir, daß ganz dieselbe Betrachtungsweise gute Dienste leisten wird, wenn von den Eigenschaften kolloider Lösungen die Rede ist. Findet man z. B., daß die Zugabe eines Salzes den osmotischen Druck der kolloiden Lösung verkleinert, so ist es sehr möglich, daß dieses in einem Zusammentreten der kolloiden Partikel seinen Grund hat, es ist aber auch möglich, daß andere Umstände, z. B. Änderungen der Hydratation, Dissoziation u. s. w. eine Rolle spielen. Der einzige zuverlässige Schluß, welchen wir uns aus einer solchen Beobachtung zu ziehen berechtigt erachten, wird daher derjenige sein, daß ein Salzzusatz die Konzentration der den osmotischen Druck verursachenden Körper verringert, und die Aufgabe wird dann diejenige werden, durch ein systematisches Studium des Einflusses, welchen ein solcher Faktor auf die Größe des osmotischen Drucks ausübt, die Art und den Umfang der von der kolloiden Lösung erlittenen Änderungen zu beleuchten und die Ursache der Änderungen des osmotischen Drucks zu erforschen.

Von ähnlichen Gesichtspunkten aus meinen wir auch solche Verhältnisse betrachten zu müssen, welche das, was man gewöhnlich die «Instabilität» der kolloiden Lösungen nennt, bedingen. Es ist ja eine bekannte Sache, daß die Eigenschaften einer kolloiden Lösung sich durch Rühren oder Schütteln, durch Erhitzen mit nachfolgendem Abkühlen oder durch einfaches Stehenlassen und auf mancherlei andere Weisen ändern können; kurz, die Eigenschaften der Lösung sind von der «Vorgeschichte» derselben abhängig. Damit ist ja aber nur ein zusammenfassender Ausdruck dafür gegeben, daß es eine ganze Reihe von Faktoren gibt, deren Einfluß auf den gesamten Zustand der kolloiden Lösung uns ganz unbekannt bleibt, indem es ja als selbstverständlich zu erachten ist, daß jegliche Änderung der Eigenschaften des Systems mit irgend einer Änderung der Zusammensetzung desselben verknüpft sein muß. In der von W. Biltz und A. von Vegesack¹⁾ beobachteten Erscheinung, daß eine elektrolytenarme, kolloide Lösung von Benzoe purpurin einen osmotischen Druck zeigt, welcher unter Umrühren größer ist als ohne dasselbe, vermögen wir deshalb z. B. nur einen Ausdruck zu sehen für ein System, das nicht im Gleichgewicht ist. Es erhellt aus dem gesamten Verlauf des Versuches deutlich, worüber die Verfasser auch ganz im Klaren sind, daß sich das System während des Versuches stetig ändert. Hieraus läßt sich indessen nicht schließen, wie Wo. Ostwald es bei seiner Erwähnung dieser Versuche tut:²⁾ «Der osmotische Druck der Kolloide ist eine außerordentlich variable Größe, die schon entsprechend verschiedener mechanischer Vorbehandlung, dem Alter u. s. w. wesentlich modifiziert werden kann.» Nach unserem Dafürhalten kann man aus den oben erwähnten Versuchen von Biltz und Vegesack nur das eine schließen, daß die benutzte, kolloide Lösung unter den gegebenen Umständen instabil gewesen ist, während der Versuch über den osmotischen Druck einer wohldefinierten kolloiden Benzoe purpurinlösung keinerlei Aufschluß gibt.

Bei derartigen Untersuchungen muß die erste und sehr

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 68, S. 367 (1909).

²⁾ l. c. S. 295.

wichtige Aufgabe diejenige sein, die betreffende kolloide Lösung in einer solchen Weise darzustellen und zu untersuchen, daß es möglich wird, sowohl eine erschöpfende Definition der Zusammensetzung zu geben als auch bei wiederholten Darstellungen Lösungen von derselben, oder wenigstens von wohldefinierter, Zusammensetzung zu erhalten. Eins der wichtigsten Merkmale einer wohldefinierten Lösung suchen wir darin, daß die für die Lösung gefundenen physikalischen oder chemischen Größen bei konstanter Zusammensetzung konstant sind und sich während eines Zeitraumes, der wenigstens größer als der für die Ausführung des Versuches notwendige sein muß, konstant erhalten. Eine solche in die Tiefe gehende kritische Schätzung der Brauchbarkeit des vorliegenden Materials scheint uns die absolut notwendige, aber auch hinlängliche Bedingung einer weiteren Untersuchung. Erst nachdem der konstante Charakter der Lösung festgestellt ist, oder, wie es sich in der Praxis immer formen wird, nachdem die Grenzen festgelegt sind, innerhalb welcher die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösung bei konstanter Zusammensetzung derselben variieren, dann erst wird es möglich sein mit Erfolg den Einfluß zu studieren, welchen irgend ein bestimmter Faktor auf eine oder mehrere der Eigenschaften der Lösung ausübt. Bei einem solchen Studium muß man, unserer Meinung nach, in so weitem Umfang wie möglich die gleichen Betrachtungsweisen an kolloide wie an echte Lösungen anwenden, und nur in solchen Fällen, wo eine Erklärung auf diesem Wege unmöglich erscheint, liegt ein Grund vor, jene besonderen, nur bei kolloiden Lösungen anzutreffenden, mehr oder weniger hypothetischen Eigenschaften heranzuziehen, welche oft als für kolloide Lösungen charakteristisch angesehen werden, welche aber nicht selten nur ein Ausdruck für das lückenhafte Wissen und das mangelhafte Verständnis des betreffenden Gebiets der Forschung sind.

Betrachten wir z. B. das oben genannte Verhältnis, daß der osmotische Druck von der Konzentration abhängig ist, so meinen wir, daß es zweckdienlich ist, den von der Theorie der echten Lösungen gekannten Gesichtspunkt anzulegen, und

anzunehmen, daß der osmotische Druck durch die Konzentration der nicht permeablen Körper bestimmt wird auch dann, wenn kolloide Lösungen ins Spiel treten. Wir können uns es nicht verhehlen, daß die erhaltenen Versuchsergebnisse nur selten einen direkten und schlagenden Beweis der Berechtigung dieses Verfahrens liefern; gewöhnlich findet man keine Übereinstimmung zwischen Versuchen und Theorie; wir ziehen es aber vor, die Erklärung dieser Unstimmigkeiten in Änderungen der Konzentration der nicht permeablen Körper zu suchen, statt den kolloiden Stoffen besondere hypothetische Eigenschaften zuzuschreiben, um dadurch den mangelnden Einklang zu erschwingen. Natürlich wird aber dann die Frage rege, von welcher Art die angenommenen Konzentrationsänderungen sind, und welchen Umfang sie haben, sowie durch welche Ursache und auf welche Weise sie hervorgerufen werden, und das folgt von selbst, daß, je einfacher und je klarer diese Frage beantwortet werden kann, desto größere Berechtigung der angewandten Betrachtungsweise beizumessen ist.

Wir können demnach der Anschauung Wo. Ostwalds über den osmotischen Druck der kolloiden Körper nicht beipflichten, wenn er sie in seinem «Grundriß der Kolloidchemie» schließlich folgenderweise zusammenfaßt (S. 318): «Zusammengefaßt besagen diese Erörterungen, daß der osmotische Druck der meisten Kolloide keineswegs eine nur von der Teilchenzahl pro Volumeinheit abhängige Größe ist, sondern vielmehr stark variiert entsprechend den Zustandsänderungen dieser Systeme, also insbesondere entsprechend den Variationen des Dispersitätsgrades und der Formart der dispersen Phase. Der Wert des osmotischen Druckes ist also bei Kolloiden eine viel komplexere Größe als bei molekulardispersen Systemen und kann nicht ohne weiteres mit letzterer identifiziert werden. Besonders aber erscheint es aus den genannten Gründen unmöglich, absolute Werte für den osmotischen Druck kolloid-disperser Systeme zu bestimmen. Zum wenigsten gilt letztere Einschränkung für alle emulsoiden und komplexen Dispersoide, während bei suspensoiden Systemen einfachere Beziehungen,

die denen molekulardisperser ähneln, zu gelten scheinen (siehe auch nächsten Abschnitt). Vielleicht wird die zukünftige Forschung es sogar zweckmäßiger finden, den Begriff der Osmose für Molekulardispersoide zu reservieren, und für die entsprechenden Erscheinungen bei kolloiden und grob dispersen Systemen einen andern Namen, etwa Hydratation (Solvation) usw. zu wählen, der die wichtigen Unterschiede zwischen beiderlei Phänomenen stets im Auge zu behalten gestattet. Ostwald sucht vor allen Dingen den Unterschied zwischen kolloiden und molekulärdispersen Systemen zu unterstreichen und zu beleuchten, während wir meinen, daß das Studium der kolloiden Lösungen dadurch am besten zu fördern ist, daß man bestrebt ist, die Ähnlichkeiten zwischen den kolloiden und den echten Lösungen in möglichst weitem Umfang hervortreten zu lassen.

Zur näheren Beleuchtung der hier erörterten Frage werden wir einen kurzgefaßten Auszug einiger der wichtigsten Untersuchungen geben über den osmotischen Druck derjenigen kolloiden Lösungen, welche uns besonders interessieren, der Proteinlösungen.

In seiner bekannten Arbeit über den osmotischen Druck der Serumproteine benutzte E. H. Starling¹⁾ als Außenflüssigkeit das mittels eines Gelatinefilters von Serumprotein befreite Serumfiltrat, und als Osmometer diente ein Zylinder aus Silberdrahtnetz, welcher mit mehreren Schichten Peritonealmembran bewickelt und mit Gelatine gedichtet war. Dieser Zylinder wurde mit Serumfiltrat gefüllt und in ein mit Manometer versehenes Glasgefäß, welches die Serumlösung enthielt, angebracht; das Ganze stand in einem Brutofen bei ca. 16°. Der osmotische Druck pr. 1% Protein wurde in 4 Versuchen beziehungsweise 3,64 mm Quecksilber (4 tägiges Stehenlassen), 4,01 mm (2 Tage), 2,97 mm (2 Tage) und 4,23 mm Quecksilber (6 Tage) zu sein gefunden, während ein einzelner Ver-

¹⁾ Journ. of Physiol. Bd. 24, S. 317 (1899), siehe auch ibidem Bd. 19, S. 312 (1896).

such mit 1prozentiger Natriumchloridlösung als Außenflüssigkeit bei 29stündigem Stehenlassen einen osmotischen Druck von 5,29 mm Quecksilber pr. 1% Protein ergab.¹⁾

Benjamin Moore und W. H. Parker²⁾ benutzen hauptsächlich Pergamentmembranen und finden, daß kolloide Lösungen einen wirklichen osmotischen Druck besitzen, den sie krystalloiden Verunreinigungen nicht verdanken. Die genannten Forscher finden, daß der maximale osmotische Druck von Schafserum (mit Wasser oder 0,7—1,0% Chlornatriumlösung als Außenflüssigkeit) zwischen 3,9 (Wasser) und 2,5 (Salzlösung) mm Quecksilber pr. 1% Protein variiert, demnach einen etwas niedrigeren Druck als den von Starling gefundenen. Für gemeines Eiweiß finden sie einen weit höheren Druck (16,0—13,9 mm Quecksilber), während dialysiertes Eiweiß nur einen Druck von 9,1—7,6 mm Quecksilber pr. 1% Protein gibt. Die Versuchstemperatur war teils 38°, teils 21°, und durchgehends wird der osmotische Druck unter sonst gleichen Umständen bei 38° niedriger als bei 21° gefunden.

Die Verfasser meinen nicht — und verweisen diesbezüglich auf eine Reihe Versuche über den osmotischen Druck von Seifenlösungen —, daß man die Größe des Molekels mittels des osmotischen Drucks berechnen kann, wohl aber diejenige der in der kolloiden Lösung anwesenden Molekelaggregate, die sie «solution aggregates» benennen. Diese Molekelaggregate bilden sich durch physikalische Vereinigung oder Assoziation irgend einer Zahl von Molekeln und machen eine osmotische Einheit aus (a single osmotic unit). Die Verfasser haben gefunden, daß Schafserum durch Erhitzen in 1prozentiger Natronlösung derart geändert wird, daß der osmotische Druck ungefähr verfünffacht wird, woraus sie folgern, daß eine Be-

¹⁾ Mittels eines ähnlichen Verfahrens hat C. J. Martin (Journ. of Physiol. Bd. 20, S. 369 (1896) gefunden, daß verdünnte Lösungen von Albumin und Hämoglobin einen kleinen, aber konstanten osmotischen Druck besitzen, welcher mit der Temperatur in Übereinstimmung mit dem Gasgesetz, $P_t = P_o (1 + \alpha t)$, variiert. In seiner kurzgefaßten Mitteilung führt indessen Martin keine Zahlengrößen an.

²⁾ Amer. Journ. of Physiol. Bd. 7, S. 261 (1902)

handlung von Serum mit Alkali eine starke Verkleinerung der Molekelaggregate zur Folge hat.

E. W. Reid¹⁾ kritisiert die Versuche von Starling, Moore und Parker und meint, daß diese Versuche nicht zeigen, daß die Proteinstoffe in Serum oder Eiweiß einen osmotischen Druck ausüben, sondern nur, daß diese komplexen Gemische irgend welche Stoffe enthalten, die in wirklicher Lösung sich befinden und die kraft ihrer Unfähigkeit, die angewandten Membranen zu durchdringen, zu einem meßbaren osmotischen Druck Anlaß geben.

Reid selbst veröffentlicht ein sehr umfassendes Versuchsmaterial, indem er bei seinen Versuchen ein ganz ähnliches Osmometer wie Starling und als Untersuchungsobjekte eine Reihe verschiedener Proteinstoffe, vor allem Serumalbumin und Eieralbumin angewandt hat, beide entweder mittels Auskrystallisation oder mittels Aussalzens mit nachfolgendem Waschen gereinigt, und außerdem noch seine Versuche auf Serumglobulin, Casein und Edestin ausgedehnt hat. Die Versuchsergebnisse zeigen ein sehr buntes Bild, aus welchem sich irgendwelche zuverlässige Schlüsse schwierig ziehen lassen. Als ein Beispiel der von Reid gefundenen, ganz unregelmäßigen Variationen haben wir in der Tabelle 49 eine seiner Tabellen wiedergegeben, welche zusammengestellt ist, um zu zeigen, daß der Aschengehalt des Präparats auf die Größe des osmotischen Drucks ohne jeglichen Einfluß ist.

Die in der Tabelle mitgeteilten Zahlen haben keine weitere Erläuterung vonnöten, wir wollen nur die Aufmerksamkeit darauf lenken, daß dasjenige Präparat, welches den größten Aschengehalt hat, gar keinen osmotischen Druck zeigt.

In seiner Übersicht über die Versuchsergebnisse gesteht Reid dann auch, daß der osmotische Druck pro Einheit der Proteinkonzentration in Serum oder Eiweiß in hohem Grade variiert, und dies nicht nur was die ungereinigten Stoffe, sondern auch was die durch Krystallisation oder Aussalzen gereinigten Albumine betrifft. Durch Auswaschen des ausgesalzenen oder auskrystallisierten Albumins hat Reid Pro-

¹⁾ Journal of Physiologie Bd. 31, S. 438 (1904).

Tabelle 49.

Die Versuche Reids über den Einfluß des Aschengehalts auf den osmotischen Druck.

Der beim Versuch untersuchte Stoff	Aschengehalt in %	Osmotischer Druck in mm Quecksilber pr. 1% Protein.
Zweimal umkrystallisiertes Eialbumin (einmal gewaschen)	0,120	3,38
Do. (viele Male gewaschen)	0,267	0,00
Ausgesalzenes Eialbumin (einmal ge- waschen)	0,312	4,82
Do. (do.)	0,220	15,71
Ausgesalzenes Serumalbumin von Ochsen (viele Male gewaschen)	0,633	0,00
Do. (einmal gewaschen)	0,461	4,29

dukte erhalten, welche Lösungen geben, die keinen osmotischen Druck zeigen, und er nimmt deshalb an, daß, wenn eine Albuminlösung einen osmotischen Druck zeigt, dies der Gegenwart nicht näher bekannter Stoffe von nicht-proteinartigem Charakter zu verdanken ist, welche Stoffe sich durch Auswaschen mit einer passenden Salzlösung beseitigen lassen.

Eine ganz andere Sachlage findet man in einer späteren Abhandlung von Reid,¹⁾ worin er eine Reihe Untersuchungen über den osmotischen Druck von Hämoglobinlösungen publiziert. Er benutzte hier eine Membran aus vegetabilischem Pergament und als Material Hundehämoglobin, das durch KrySTALLISATION und gutes Waschen sorgfältig gereinigt war. Er fand bei 15° einen osmotischen Druck pr. 1% Hämoglobin, welcher in 7 Versuchen nur zwischen 3,51 und 4,35 mm Quecksilber variierte, und schließt dann auch hieraus, daß das Hämoglobin mit Wasser eine wirkliche Lösung bildet.

Eine wirklich eingehende Untersuchung über den osmotischen Druck des Hämoglobins verdanken wir G. Hüfner und E. Gansser.²⁾ Die von der Firma Schleicher & Schüll

¹⁾ Journ. of Physiol. Bd. 33, S. 12 (1905).

²⁾ Engelmanns Archiv für Physiol. 1907, S. 209.

dargestellten im voraus genau untersuchten und durchgeprüften «Diffusionshülsen» wurden als Membranen, und als Untersuchungsobjekt sorgfältig gereinigtes, viele Male umkrystallisiertes Ochsen- oder Pferdnhämoglobin benutzt. In der Tabelle 50 haben wir die von den Verfassern gegebene Zusammenstellung ihrer Versuchsergebnisse wiedergegeben; c bedeutet die in einem Liter Lösung gegenwärtige Menge Hämoglobins in g, t die Temperatur, p der dem Osmometer direkt abgelesene osmotische Druck in mm Quecksilber, während p' derjenige, korrigierte, Druck ist, den man erhalten haben würde, wenn man hätte verhindern können, daß während des Versuches Wasser in die Hämoglobinlösung hineindiffundiert war. Endlich bedeutet M das Molekulargewicht des Hämoglobins nach der Formel

$$M = \frac{22,41 (1 + 0,00366 t) \cdot 760 \cdot c}{p'}$$

berechnet.

Tabelle 50.

Die Versuche von G. Hüfner und E. Gansser über den osmotischen Druck der Hämoglobinlösungen.

c	t	p (in mm Hg. direkt abge- lesener Wert)	p' (in mm Hg. korrigierter Wert)	M	Art des Hämoglobins
52,72	10°	62,7	62,97	14780	Pferdenhämoglobin
52,72	10°	58,5	58,75	15840	»
52,72	10°	61,1	61,36	15210	»
52,72	10°	63,5	63,77	14630	»
108,0	1°	109,0	109,9	16790	Ochsenhämoglobin
109,2	1°	114,9	115,9	16110	»
109,2	1°	114,6	115,6	16150	»
109,2	1°	115,5	116,5	16020	»
109,2	1°	116,7	117,7	15860	»
111,8	1°	122,3	123,3	15500	»
111,8	1°	115,8	116,8	16360	»
216,0	1°	198,0	201,0	18370	»
216,0	1°	224,0	227,8	16210	»
216,0	1°	218,5	222,2	16620	»
216,0	1°	233,6	237,6	15540	»

Es geht aus der Tabelle 50 hervor, daß die Übereinstimmung der Versuche unter einander, wenn nicht ausgezeichnet, so doch jedenfalls so gut ist, daß man mit Erfolg die Resultate zur Berechnung der Moleküle benutzen kann. Die erhaltenen durchschnittlichen Werte des Moleküls des Pferdenhäoglobins (15115) und des Ochsenhäoglobins (16321) stimmen mit der durch chemisches Verfahren (Bestimmung derjenigen Menge Hämoglobin, welche 1 Atom Eisen enthält oder sich mit 1 Molekül Kohlenoxyd vereinigt) gefundenen Molekülzahl gut überein; letztere beträgt für Ochsenhäoglobin ca. 16700. Endlich möchten wir die Aufmerksamkeit darauf hinlenken, daß man aus dem ersten und vierten senkrechten Stab der Tabelle leicht berechnet, daß der von Hüfner und Gansser gefundene osmotische Druck pr. 1% Hämoglobin weit größer ist als der von Reid gemessene (siehe oben S. 10).

Benjamin Moore und H. E. Roaf¹⁾ geben in einer längeren Abhandlung für die von Moore und Parker (siehe S. 8) vorgebrachte Theorie über die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von den kolloiden Molekülaggagaten («solutien aggregates») Rechenschaft, gleichwie für diejenige Änderungen desselben Drucks, welche mit Änderungen des Gehalts der Lösung an Krystalloiden eintreten. Der osmotische Druck kann, laut der Meinung dieser Forscher, irgend einer Substanz, welche durch die Membran diffundieren kann, nicht zu verdanken sein; denn ihre Versuche zeigen zuerst ein schnelles und sodann ein langsames Steigen des osmotischen Drucks, bis der Maximaldruck erreicht ist, und dieser bleibt dann lange Zeit konstant, während er, das Maximum einmal erreicht, wieder abnehmen würde, falls er einem langsam diffundierenden Stoff zu verdanken wäre. Der beobachtete, konstante osmotische Maximaldruck kann deshalb nicht vom Gehalt der kolloiden Lösung an Krystalloiden, welche an die Kolloide nicht gebunden sind, herrühren, und was solche Krystalloide betrifft, die an die Kolloide durch Adsorption oder chemische Bindung geknüpft und deshalb durch die Membran zu diffundieren verhindert sind, so müssen dieselben als integrierende

¹⁾ Biochem. Journ. Bd. 2, S. 34 (1906).

Bestandteile des Kolloids betrachtet werden.¹⁾ Ohne diesen Krystalloidgehalt sind die Kolloidmoleküle oder Kolloidaggregate in der Lösung nicht stabil, sie werden zusammenfließen und so große Molekülaggregate bilden, daß der osmotische Druck unmeßbar klein wird. «The function of the crystalloid is to keep the colloid in solution, and by its union with it prevent the formation of too large solution aggregates to give pressure readings, and the function of the colloid to render the crystalloid attached to it indiffusible so that it cannot pass the membrane, and hence gives rise to a pressure» (l. c. p. 42). Insofern kann man also sagen, daß der osmotische Druck an den Krystalloidgehalt der Kolloidaggregate geknüpft ist, und man versteht deshalb auch, daß eine Änderung z. B. des Salzgehaltes der Lösung eine Änderung des Aggregationszustands, und damit des osmotischen Drucks herbeiführen kann, sowie es Moore und Parker früher gefunden haben.

Die Verfasser lassen den Arbeiten Reids eine eingehende Besprechung zuteil werden und meinen, daß in solchen Versuchen, wo Reid keinen osmotischen Druck hat nachweisen können, der Proteinstoff das gesamte Alkali und die

¹⁾ Eine etwas ähnliche Auffassung der Natur der kolloiden Lösung ist von J. Duclaux geäußert worden (Comptes-rendus [Paris] Bd. 140, S. 1468, 1544 [1905]; Journal de chimie physique Bd. 5, S. 40 [1907], Bd. 7, S. 405 [1909]; diese beiden Abhandlungen sind uns nur im Referat: Kolloid-Zeitschrift Bd. 3, S. 126 [1908] zugänglich gewesen); dieser Forscher betrachtet eine kolloide Lösung als aus Partikeln oder Mizellen bestehend, welche von der intermizellären Flüssigkeit umgeben sind. Den Mizellen gehören indessen nicht nur die kolloidale Substanz an sich, sondern auch die daran geknüpften oder festgehaltenen Ionen und Moleküle. Duclaux, welcher hauptsächlich mit anorganischen Kolloiden, besonders mit kolloiden Lösungen von Ferrihydroxyd gearbeitet hat, meint, daß es nicht in Zweifel gezogen werden kann, daß die Mizellen selbst einen osmotischen Druck leicht meßbarer Größe ausüben, daß aber die Gesetze der Variation dieses Druckes noch nicht gefunden sind. Eine seiner Versuchsreihen mit Ferrihydroxyd zeigt demgemäß, daß der osmotische Druck stärker als die Konzentration wächst:

Konzentration . . .	1,08	2,04	3,05	5,35	8,86
Druck	0,8	2,8	5,6	12,5	22,6

(Kolloid-Zeitschrift, Bd. 3, S. 134 [1908]).

gesamten Neutralsalze, die er in natürlichem Zustand enthält, durch die wiederholten Fällungen und Waschungen verloren hat, wodurch sein Aggregationszustand nach und nach derart geändert worden ist, daß er zuletzt keinen meßbaren osmotischen Druck mehr gibt.

Von den eigenen Versuchsergebnissen Moores und Roafs (mit Membranen aus vegetabilischem Pergament) werden wir nur ein einzelnes, die Änderungen des osmotischen Druckes der Gelatinelösungen mit Änderungen der Temperatur betreffend, erwähnen. Es zeigte sich, daß der osmotische Druck mit der Temperatur stärker anstieg, als was einer Steigerung der absoluten Temperatur proportional entsprach, was eine Dissoziation und eine damit folgende Zerkleinerung der Molekülaggregate mit steigender Temperatur andeutet. Erhitzung auf 80° oder darüber während längerer Zeit bewirkt eine bleibende Vergrößerung des osmotischen Drucks, während ein Erhitzen von kürzerer Dauer zwar einen höheren osmotischen Druck gibt, der sich einige Tage hindurch erhält, sodann aber sinkt der Druck wieder auf seinen ursprünglichen Wert zurück, gleichwie die physikalischen Eigenschaften der Gelatinelösung durch ein solches kurzdauerndes Erhitzen keine bleibende Änderung erfahren.

Mit der oben skizzierten Moore'schen Auffassung von dem gegenseitigen Verhältnis der Krystalloide und Kolloide in kolloiden Lösungen als Leitfaden wurden, während der folgenden Jahre, im Laboratorium Moores (The Johnston Laboratory, University of Liverpool) eine Reihe verschiedenartiger Untersuchungen ausgeführt, von welchen hier zwei Erwähnung finden sollen: die erste behandelt die Frage von dem Einfluß der Säuren oder Alkalien auf den osmotischen Druck der Serumproteine¹⁾ und die anderen ähnlichen Verhältnisse beim Casein.²⁾

¹⁾ L. Adamson und H. E. Roaf, *Biochem. Journ.* Bd. 3 S. 422 (1908), siehe auch H. E. Roaf, *Quart. Journal of Exp. Physiol.*, Bd. 3, S. 75 u. 171 (1910).

²⁾ Benjamin Moore, H. E. Roaf und A. Webster, *Biochem. Journal*, Bd. 6, S. 110 (1911).

Es wurde nachgewiesen, daß eine Zugabe kleiner Mengen Säure den osmotischen Druck des Serums verkleinerte, und daß sich derselbe, wenn die zugefügte Säuremenge dem Gehalt der Serummasche an alkalischen Stoffen äquivalent war, sehr an Null näherte; ein Zusatz größerer Säuremengen brachte den osmotischen Druck wieder zum Steigen. Ein Zusatz von Alkali gab einen Zuwachs des osmotischen Drucks des Serums, bis die Alkalinität den Wert 0,37 n. erreichte, ein weiterer Zusatz von Alkali brachte den osmotischen Druck wieder zum Fallen, weil die Serumproteine bei so großer Alkalinität unter Abgabe diffusibler Körper gespalten zu werden anfangen. Weiter wurde es nachgewiesen, daß das Verhältnis zwischen dem osmotischen Druck und der gesamten gegenwärtigen Menge Alkali (sowohl der zugefügten als auch der in der Serummasche anwesenden) sich durch eine logarithmische Kurve ausdrücken ließ.

Das Casein betreffend wurde besonders die Verteilung des zugesetzten Natronhydrats zwischen der kolloiden Caseinlösung im Osmometer und der caseinfreien Außenflüssigkeit studiert und gezeigt, daß die Konzentration des freien, durch Titrieren mit Phenolphthalein als Indikator gefundenen Natronhydrats in der ersteren Lösung größer als in der letzteren war; wurde ganz wenig Natronhydrat zugefügt, so band das Casein die ganze Menge. Maximum des osmotischen Drucks (129 mm Quecksilber pr. 1% Casein) wurde in einem Versuch gefunden, wo die Konzentration des freien Natronhydrats in der Caseinlösung 0,047 n. und in der Außenflüssigkeit 0,025 n. war.

Eine kurze, zusammenfassende Übersicht über die Untersuchungen der Liverpool-Schule haben B. Moore und H. E. Roaf in der «Kolloid-Zeitschrift»¹⁾ gegeben.

In ganz ähnlicher Weise wie Moore und seine Mitarbeiter und mit ganz ähnlichem Versuchsmaterial hat der amerikanische Forscher R. S. Lillie²⁾ gearbeitet. Lillie wendet Kollodiummembranen an und hat den Einfluß, welchen Säuren, Alkalien,

¹⁾ Kolloid-Zeitschrift, Bd. 13, S. 133 (1913).

²⁾ American Journal of Physiology, Bd. 20, S. 127 (1907).

Salze und einige Nicht-Elektrolyte auf den osmotischen Druck der Gelatine- und der Eiweißlösungen ausüben, besonders studiert. Während ein Zusatz von Nicht-Elektrolyten keinen Einfluß hat, werden alle Elektrolyten den osmotischen Druck ändern, und zwar in weit verschiedener Weise. Kleine Mengen Salzsäure verringern den osmotischen Druck der beiden untersuchten Körper, während größere Mengen ihn wieder vergrößern, jedenfalls bis an eine gewisse Grenze, wonach er dann von neuem sinkt. Zusatz von Kalihydrat vergrößert den osmotischen Druck der Gelatinelösungen, verringert aber denjenigen der Eiweißlösungen. Was endlich die Salze betrifft, so findet Lillie, daß ein Salzzusatz immer eine bedeutende Verkleinerung des osmotischen Drucks herbeiführt, und daß diese Verkleinerung von beiden Ionen des Salzes eine Funktion ist. Um zu beleuchten, um welche Änderungen des osmotischen Drucks es sich bei den hier erwähnten Versuchen handelt, haben wir in den Tabellen 51 und 52 ein paar von den Versuchsreihen Lillies mit Eiweiß (einfach durch Verdünnung natürlichen Eiweißes mit Wasser und Abfiltrierung des dadurch ausgeschiedenen Globulins dargestellt) wiedergegeben. Während die Versuchsergebnisse Lillies im großen und ganzen mit denjenigen von Moore und seinen Mitarbeitern im Einklang stehen, so kann Lillie derjenigen Auffassung nicht beipflichten, welche die Liverpool-Schule von dem gegenseitigen Verhältnis der Kolloide und Krystalloide in einer kolloiden Lösung hegt. Die Anschauung Lillies läßt sich am ehesten folgendermaßen ausdrücken: «that there is no essential difference between the conditions of solutions of crystalloids and colloids» (l. c. p. 132).

Schließlich ist zu erwähnen, daß Wolfgang Pauli¹⁾ und seine Mitarbeiter seit einigen Jahren auch die Messung des

¹⁾ Wo. Pauli, Die kolloiden Zustandsänderungen der Eiweißkörper. Separat-Abdr. aus Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung. Bd. 4, S. 245 (1912); Wo. Pauli, Kolloidchemie der Muskelkontraktion (Dresden und Leipzig 1912), S. 15; Wo. Pauli und Osk. Falek, Bioch. Zeitschrift, Bd. 47, S. 296 (1912); Wo. Pauli, Kolloid-Zeitschrift, Bd. 12, S. 225 (1913); M. Samec und F. von Hoefft, Kolloidchemische Beihefte, Bd. 5, S. 195 (1913); M. Samec und S. Jencic, *ibid.*, Bd. 7, S. 143 (1915).

Tabelle 51.

Die Versuche R. S. Lillies über den Einfluß von Säuren und Alkalien auf den osmotischen Druck der Eiweißlösungen (l. c. S. 141).

Serie I: 1,5% Eieralbumin.

Versuchs- Nummer	Elektrolyt	Osmotischer Druck in mm Quecksilber	Versuchs- Nummer	Elektrolyt	Osmotischer Druck in mm Quecksilber
1	0 (Kontroll)	25,6	7	m/3100 KOH	24,1
2	m/3100 HCl	20,7	8	m/1240 KOH	22,6
3	m/1240 HCl	11,5	9	m/620 KOH	20,2
4	m/620 HCl	14,1	10	m/412 KOH	18,0
5	m/412 HCl	20,4	11	m/310 KOH	17,9
6	m/310 HCl	22,2			

Tabelle 52.

Die Versuche R. S. Lillies über den Einfluß von Salzen auf den osmotischen Druck der Eiweißlösungen (l. c. S. 144).

Serie II. 1,25% Eieralbumin + Kalium- oder Natriumsalze.

Versuchs- Nummer	Salz	Osmotischer Druck in mm Quecksilber	Versuchs- Nummer	Salz	Osmotischer Druck in mm Quecksilber
1	0 (Kontroll)	21,6	8	m/24 KCl	4,4
2	m/24 NaCl	5,0	9	m/24 KBr	4,8
3	m/24 NaBr	4,6	10	m/24 KJ	5,3
4	m/24 NaJ	4,9	11	m/21 KNO ₃	5,5
5	m/24 NaNO ₃	4,8	12	m/24 KCNS	5,7
6	m/24 NaCNS	5,3	13	m/24 K ₂ SO ₄	3,9
7	m/24 Na ₂ SO ₄	4,0			

osmotischen Drucks in diejenige groß angelegte und energisch durchgeführte Untersuchungsreihe mit hineingezogen haben, welche sie unter dem gemeinschaftlichen Titel: «Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide» veröffentlichen. Als Osmometer wird ein Kollodiumhäutchen benutzt, übrigens sind aber weder die Methode, welche von Pauli und M. Samec ausgearbeitet ist, noch die dadurch erhaltenen Resultate in Einzelheiten beschrieben. Aus ein paar Bemerkungen

in den oben zitierten Abhandlungen erhellt es jedoch, daß die Verfasser den osmotischen Druck teils der Stärke und verschiedener Spaltungsprodukte derselben, teils der Proteinlösungen gemessen haben. Bezüglich dieser letzteren studierten sie die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Salzbildung und der damit folgenden elektrolytischen Dissoziation, welche bei einer Behandlung der Proteinlösung mit Säuren, Basen oder Salzen eintritt. Die Zusammenstellung der beobachteten Änderungen des osmotischen Drucks mit gleichzeitig auftretenden Änderungen anderer physikalischen Eigenschaften, z. B. der Viskosität der Lösung, hat Pauli und seinen Mitarbeitern sehr wertvolle Beiträge zum Verständnis der physikalisch-chemischen Verhältnisse der Proteinlösungen geliefert.

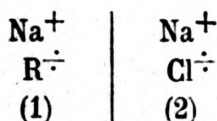
Wenn auch die oben gegebene Übersicht über die wichtigsten Arbeiten den osmotischen Druck der Proteinlösungen betreffend deutlich zeigt, auf wie unsicherem Boden unsere Kenntnis der hier erwähnten Verhältnisse fußt, so kann jedoch hiernach kaum ein Zweifel daran sein, daß die Proteinlösungen einen meßbaren osmotischen Druck besitzen, dessen Größe nicht nur von der Art und Konzentration des Proteinstoffes, sondern auch von der Zusammensetzung des Dispersionsmittels und zwar besonders vom Gehalt der Lösung an Elektrolyten abhängig ist. Wenn es möglich erscheint, aus dem vorliegenden Versuchsmaterial weitere Schlußfolgerungen zu ziehen, so ist die Ursache vor allem diejenige, daß die allermeisten Messungen mit einem nicht, oder wenigstens nicht hinlänglich, gereinigten Versuchsmaterial ausgeführt sind. Von den sorgfältigen Untersuchungen über Hämoglobinlösungen und vielleicht von einzelnen anderen der neuesten Messungen abgesehen, handelt es sich in der Tat um Lösungen unbekannter Zusammensetzung, dergestalt, daß ein Vergleich der Resultate verschiedener Forscher in dem gleichen Gebiet unmöglich ist, gleichwie eine Wiederholung einer Messung unter Versuchsbedingungen identisch mit denjenigen eines früheren Versuches ausgeschlossen erscheint. Bei denjenigen Messungen des osmotischen Drucks von Proteinlösungen, mit welchen die folgenden Abschnitte gegenwärtiger Abhandlung sich beschäf-

tigen, ist es uns deshalb — wie schon früher hervorgehoben — viel daran gelegen gewesen, mit wohl definierten Lösungen zu arbeiten, so wie wir es auch als unsere erste und nicht am wenigsten bedeutende Aufgabe betrachtet haben, nachzuweisen, daß eine Eieralbuminlösung immer — innerhalb der Versuchsfehler — den gleichen osmotischen Druck besitzt.

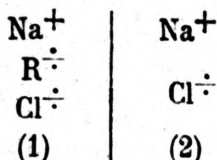
Die obige Besprechung der wichtigsten Untersuchungen über den osmotischen Druck der Proteinlösungen hat die Frage nach dem Einfluß, welchen die in der Lösung gegenwärtigen Krystalloide auf diesen Druck ausüben, nur leise gestreift. Diese sehr wichtige Frage ist der Gegenstand eingehender Diskussionen gewesen, mit welchen wir uns indessen hier nicht weiter beschäftigen werden. Wir sollen nur an die oben (S. 13) erwähnte Auffassung von Moore und Roaf erinnern, laut welcher die Krystalloide als die die kolloide Lösung stabilisierenden Stoffe anzusehen sind. Dieser Betrachtungsweise gemäß werden die anwesenden Krystalloide einen wesentlichen Einfluß auf den Dispersitätsgrad der dispersen Phase und dadurch auf die Größe des osmotischen Drucks ausüben. Indessen können die Krystalloide und zwar besonders Säuren und Basen diese Größe auch auf einem anderen Wege — nämlich durch Salzbildung und elektrolytische Dissoziation des gebildeten Salzes — beeinflussen. In den späteren Arbeiten der Liverpool-Schule wird diese Seite der Sache besonders berücksichtigt, was in noch höherem Maße bei den Untersuchungen Paulis und seiner Mitarbeiter der Fall ist. Der amphotere Charakter der Proteinstoffe und die daraus folgende Fähigkeit, sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze bilden zu können, welche sich wie andere Salze elektrolytisch dissoziieren, bildet die Grundlage, auf welcher die Auffassung Paulis von dem Einfluß der Elektrolyten auf den osmotischen Druck der Proteinstoffe ruht. Die Größe des letzteren hängt nach Pauli nicht nur von der Proteinkonzentration, sondern auch vom Umfang der Salzbildung und vom Dissoziationsgrad der gebildeten Salze ab. Ein Zusatz z. B. von Salzsäure zu einer Proteinlösung gibt Anlaß zur Bildung

von elektrolytisch dissoziierten Proteinchloriden, und nicht die kolloiden Proteinionen allein, sondern auch die im Osmometer mittels elektrostatischer Kräfte festgehaltenen Chlorionen werden osmotisch tätig sein.

Eine eingehende Behandlung dieser wichtigen Frage hat F. G. Donnan¹⁾ als der erste gegeben. Donnan betrachtet den einfachen Fall, daß eine Lösung eines Salzes, NaR, welches sich in Na^+ und R^- dissoziieren kann, mittels einer sowohl für das Ion R^- als auch für das undissoziierte Salz, NaR, impermeablen, für sämtliche übrige gegenwärtige Ionen oder Salze aber permeablen Membran von einer Chlornatriumlösung getrennt ist. Wird die Membran durch einen senkrechten Strich angedeutet, so kann ein solches System, wenn vollständige Dissoziation vorausgesetzt wird, folgendermaßen dargestellt werden:



Das System befindet sich nicht im Gleichgewicht, indem Chlornatrium von (2) nach (1) diffundieren wird, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist; dieser läßt sich selbstverständlich in folgender Weise wiedergeben:



Vermittelt einer einfachen thermodynamischen Betrachtung zeigt Donnan jetzt, daß in dem Gleichgewichtszustand die folgende Gleichung zufriedengestellt sein muß:

$$[\text{Na}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2 = [\text{Na}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1 \quad (1)$$

indem die in Klammern stehenden Bezeichnungen die molaren Konzentrationen des betreffenden Ions bedeuten.

Bei diesen Betrachtungen geht Donnan davon aus, daß von verdünnten Lösungen die Rede ist, und daß das Gesetz van't Hoff's für solche Lösungen Gültigkeit besitzt. Unter der Voraussetzung, daß die gegenwärtigen Stoffe nicht voll-

¹⁾ Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 17, S. 572 (1911).

ständig dissoziiert sind, findet Donnan, vermittelt einer ganz ähnlichen Betrachtung, daß, wenn das Gesetz van't Hoff's auch für das undissoziierte Salz zutrifft, im Gleichgewichtszustand die folgende Gleichung gelten muß:

$$[\text{NaCl}]_1 = [\text{NaCl}]_2 \quad (2)$$

Gleichung (2) in Verbindung mit Gleichung (1) wird zu dem Ausdruck:

$$[\text{Na}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1 = k [\text{NaCl}]_1$$

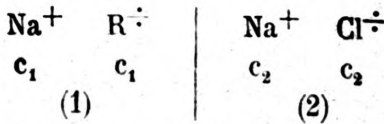
führen, wo k eine für irgend welche Konzentration des Natriumchlorids geltende Konstante bedeutet. Da dies nicht mit dem übereinstimmt, was man mittels der Methode Arrhenius zur Messung des Dissoziationsgrades findet, so nimmt Donnan an — vollständig willkürlich will es uns scheinen —, daß das Gesetz van't Hoff's in solchen Fällen wie dem hier behandelten für das undissoziierte Salz nicht gilt, dergestalt daß das Gleichgewicht des undissoziierten Salzes auf beiden Seiten der Membrane nicht notwendig

$$[\text{NaCl}]_1 = [\text{NaCl}]_2$$

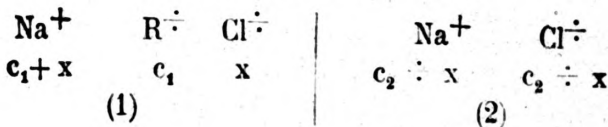
geben muß.

In seinen weiteren Ausführungen setzt Donnan die Richtigkeit der Gleichung (1) voraus, weiter vollständige Dissoziation sowohl des NaR als auch des NaCl nebst gleich großen Flüssigkeitsvolumen auf beiden Seiten der Membrane. Bezeichnet man jetzt die molare Konzentration der Verbindung NaR mit c_1 , die Konzentration des Chlornatriums im Anfangszustand mit c_2 , und die Konzentration des im Gleichgewichtszustand von (2) an (1) hinüberdiffundierten Chlornatriums mit x , so kann man die Konzentration der Systeme schematisch in folgender Weise angeben:

Der Anfangszustand



Der Gleichgewichtszustand



Wendet man jetzt die Gleichung (1) an den Konzentrationen des Gleichgewichts der Systeme an, so bekommt man:

$$(c_1 + x) x = (c_2 \div x)^2,$$

woraus

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2 c_2}.$$

Das Verteilungsverhältnis des Salzes d. i. das Verhältnis zwischen den Konzentrationen des Salzes in den Lösungen (2) und (1) wird danach:

$$\frac{c_2 \div x}{x} = \frac{c_1 + c_2}{c_2} = 1 + \frac{c_1}{c_2} \quad (3)$$

Das Verteilungsverhältnis wird also um so größer sein, je größer c_1 im Vergleich mit c_2 ist, und sich an 1 nähern, wenn c_2 im Verhältnis zu c_1 sehr groß ist. Daraus geht hervor, daß wenn sich ein nicht diffusibler, elektrolytisch dissoziierter Stoff in hinlänglich großer Konzentration auf der einen Seite der Membrane befindet, so kann die Diffusion eines auf der anderen Seite der Membrane befindlichen Stoffes in hohem Grade gehemmt werden, dergestalt, daß die Konzentration des diffusiblen Stoffes im Gleichgewichtszustand auf der einen Seite der Membrane weit größer ist als auf der anderen.

Die ungleiche Verteilung des Salzes unter den Lösungen auf den beiden Seiten der Membrane muß natürlich bei der Messung des osmotischen Drucks, welchen der nicht diffusible Stoff im Gleichgewichtszustand ausübt, mit berücksichtigt werden. Donnan gibt folgende Behandlung von dieser Frage.

Der wahre osmotische Druck P_0 des nicht diffusiblen, vollständig dissoziierten Stoffes kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$P_0 = 2 c_1 \cdot R \cdot T \quad (4)$$

Für den wegen der ungleichen Verteilung des Salzes entstehenden Gegendruck, P , erhält man den folgenden Ausdruck:

$$P = 2 ((c_2 \div x) \div x) R \cdot T \quad (5)$$

Der beobachtete osmotische Druck P_1 wird dann:

$$\begin{aligned} P_1 &= P_0 \div P = 2 c_1 \cdot R \cdot T \div 2 (c_2 \div 2 x) R \cdot T \\ &= 2 R \cdot T (c_1 \div c_2 + 2 x) \end{aligned} \quad (6)$$

Das Verhältnis zwischen dem beobachteten osmotischen Druck und dem osmotischen Druck des nicht diffusiblen Stoffes wird demnach:

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{c_1 \div c_2 + 2x}{c_1} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2} \quad (7)$$

indem

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}$$

Je kleiner c_2 im Verhältnis zu c_1 ist, desto mehr wird $\frac{P_1}{P_0}$ sich an 1 nähern, desto besser wird also der gemessene osmotische Druck, P_1 , dem gesamten osmotischen Druck, P_0 , der beiden Ionen des nicht diffusiblen Stoffes, sowohl dem des Ions ($R^{\bar{c}}$) als auch dem des an und für sich diffusiblen Ions (Na^+), entsprechen. Ist dagegen c_2 sehr groß im Verhältnis zu c_1 , so nähert $\frac{P_1}{P_0}$ sich dem Wert $1/2$, was bedeutet, daß der gemessene osmotische Druck nur der Hälfte des gesamten osmotischen Drucks, P_0 , des nicht diffusiblen Stoffes entspricht, nämlich derjenigen Hälfte, welche vom nicht diffusiblen Ion ($R^{\bar{c}}$) herrührt.

Die übrigen Abschnitte der hochinteressanten Abhandlung Donnans sind für das Verständnis der im folgenden erwähnten Versuche von geringerem Belang und bleiben deshalb hier unberücksichtigt. Dagegen muß erwähnt werden, daß F. G. Donnan und A. Buckley Harris¹⁾ bei der Messung des osmotischen Drucks von Kongorötlösungen Verhältnisse gefunden haben, welche sich im Einklang mit der Theorie Donnans erklären lassen. Durch diese Untersuchungen wird auch neues Licht auf frühere Versuche von W. M. Bayliss²⁾ und von W. Biltz und A. von Vegesack³⁾ geworfen. Spätere Versuche von F. G. Donnan und G. M. Green⁴⁾ und von

¹⁾ Journal Chem. Soc., Bd. 99, S. 1554 (1911).

²⁾ Proc. Royal Soc., Bd. 81 B, S. 269 (1909).

³⁾ Zeitschrift physik. Chemie, Bd. 68, S. 357 (1909); Bd. 73, S. 481 (1910); siehe auch W. Biltz, ibidem, Bd. 77, S. 91 (1911) und Bd. 83, S. 625 (1913).

⁴⁾ Proc. Royal Soc., Bd. 90 A, S. 450 (1914).

F. G. Donnan und Arth. J. Allmand,¹⁾ bei welchen Versuchen semipermeable Membranen von Cupriferrocyanid zur Anwendung kamen, und bei welchen z. B. die Verteilung des Kaliumchlorids zwischen zwei durch eine solche Membran getrennte Lösungen, von welchen die eine Kaliumferrocyanid und Kaliumchlorid, die andere dagegen nur das letztere enthielt, studiert wurde, haben indessen Resultate gegeben, welche zwar im großen und ganzen mit der Donnanschen Theorie im Einklang stehen, doch aber auch zeigen, daß die Verhältnisse nicht ganz so einfach waren, wie die Theorie es voraussetzt. Trotzdem aber kann es kaum in Zweifel gezogen werden, daß die Grundlage, auf welcher die Theorie Donnans fußt, richtig ist, und es wird deshalb vonnöten sein, die von Donnan hervorgezogenen Verhältnisse zu berücksichtigen, wenn man den osmotischen Druck nicht diffusibler Körper in der Gegenwart von Elektrolyten zu messen hat.

An den im folgenden erwähnten Messungen des osmotischen Drucks von ammoniumsulfathaltigen Eieralbuminlösungen sind die oben mitgeteilten einfachen Donnan'schen Formeln jedoch nicht zu verwerten, und zwar weil die Verhältnisse in solchen Lösungen weit zusammengesetzter sind, als Donnan es beim Entwurf der Theorie vorausgesetzt hat. Wir werden deshalb jetzt versuchen, mit Rücksichtnahme auf diese verwickelte Sachlage die Donnan'sche Betrachtungsweise salzhaltigen Eieralbuminlösungen gegenüber anzuwenden, indem wir einfachheitshalber als Salz das Natriumchlorid wählen.

Zuerst ist dann zu bemerken, daß das Eieralbumin amphoterer Charakter hat, und sich deshalb — wie es in einer vorhergehenden Abhandlung²⁾ ausführlich erwähnt ist — sowohl mit Säuren als auch mit Basen vereinigen kann. In einer salzhaltigen Eieralbuminlösung wird sich das Albumin dann auch — innerhalb eines gar nicht kleinen Gebiets der Wasserstoffionenkonzentrationen — sowohl mit der Säure des gegenwärtigen Salzes als auch mit der Base desselben unter Salz-

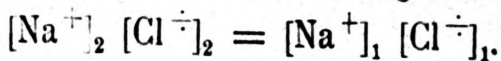
¹⁾ Journal Chem. Soc., Bd. 105, S. 1941 (1914).

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 103, S. 104 u. f.

bildung vereinigen. Es werden indessen äquivalente Mengen von der Säure oder der Base gewöhnlich nicht gebunden; auch darf man nicht voraussetzen, daß die gebildeten Albuminsalze vollständig elektrolytisch dissoziiert sind, und dasselbe gilt von dem gegenwärtigen Chlornatrium, wenn dessen Konzentration einigermaßen stark ist.

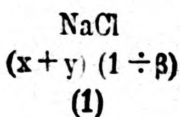
Schließlich muß man damit rechnen, daß nur ein Teil des Albumins sich an der Salzbildung beteiligt, und daß die gesamte Albuminkonzentration demgemäß weder gleich der Konzentration irgend eines der Albuminsalze noch gleich der Summa der beiden gesetzt werden kann.

Bezeichnet man das Eialbumin mit der Formel $RHOH$, erhalten die einfachsten mit Natronhydrat oder mit Salzsäure gebildeten Salze die Formel $ROHNa$ und $RHCl$. Diese Salze geben bei der elektrolytischen Dissoziation beziehungsweise die Ionen ROH^- und Na^+ und die Ionen RH^+ und Cl^- . Es könnten noch mehrere Verbindungen zwischen Eialbumin und Chlornatrium gedacht werden, z. B. $RNaCl$; dieselben könnten bei der elektrolytischen Dissoziation die Ionen RNa^+ , RCl^- , R^+ , Na^+ und Cl^- geben. Ganz davon abgesehen, ob all diese Ionen wirklich existenzfähig sind oder sich wirklich zu gleicher Zeit in einer chlornatriumhaltigen Eialbuminlösung vorfinden, wird die uns hier interessierende Frage lediglich diejenige sein, ob mehr Natriumionen als Chlorionen gebildet sind oder umgekehrt, oder ob vielleicht die Konzentrationen der abdissoziierten Chlor- und Natriumionen die gleichen sind. Sämtliche andere Ionen enthalten nämlich den Albuminrest; sie sind deshalb nicht diffusibel und spielen, was die hier behandelte Frage betrifft, ganz dieselbe Rolle wie das reine Albumin, $RHOH$. Die Bildung dieser Ionen gibt deshalb keinen Anlaß zu irgend einer Änderung des osmotischen Drucks, gleichwie dieselben Ionen auf die Verteilung des Chlornatriums zwischen der Innen- und der Außenflüssigkeit keinen direkten Einfluß ausüben. Diese Verteilung wird lediglich durch die Konzentrationen der Chlor- und Natriumionen laut der oben mit (1) (siehe S. 20) bezeichneten Gleichung Donnans bestimmt:

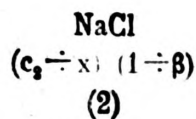


Denken wir uns jetzt, daß wir in Analogie des oben entwickelten ein Anfangssystem haben, wo die Lösung (1) Eieralbumin, RHOH, und die aus demselben gebildeten Salze in einer gesamten Konzentration, die e bezeichnet wird, enthält, während die Konzentration des ans Albumin gebundenen Natronhydrats c_1 und diejenige der gebundenen Salzsäure c'_1 sind. Die Lösung (2) enthält nur Chlornatrium, dessen Konzentration wie oben mit c_2 bezeichnet wird. In der Lösung (1) dissoziieren sich sowohl Natrium- als auch Chlorionen ab, und ein Teil dieser Ionen vereinigt sich zu undissoziiertem Chlornatrium; gleichzeitig diffundiert Chlornatrium (von der Konzentration x) von der Lösung (2) an die Lösung (1) hinüber. Bezeichnen wir die im Gleichgewichtszustand existierende gesamte Konzentration der den Albuminverbindungen abdissoziierten Natriumionen mit $c_1\alpha$ und die entsprechende Konzentration der Chlorionen mit $c'_1\alpha'$ und nehmen wir an, daß $c_1\alpha > c'_1\alpha'$, so läßt sich die Sachlage auch dadurch ausdrücken, daß in allem Chlornatrium (teils in dissoziiertem, teils in undissoziiertem Zustand) von der Konzentration $y = c'_1\alpha'$ und außerdem Natriumionen von der Konzentration $c_1\alpha \div c'_1\alpha'$ abdissoziiert sind. Machen wir nun von einer ähnlichen Bezeichnungsweise wie oben Gebrauch, und nehmen wir an, daß das Volumen der Lösung (1) gleich dem der Lösung (2) ist und daß der Dissoziationsgrad des Chlornatriums in diesen beiden Lösungen derselbe, β , ist, so können die Konzentrationen im Gleichgewichtszustand folgendermaßen ausgedrückt werden:

Na^+	Cl^-
$c_1\alpha \div c'_1\alpha' + (x+y)\beta$	$(x+y)\beta$
Gesamtkonzentration der Verbindungen und Ionen, welche das nicht diffusible Albuminradikal enthalten: e .	



Na^+	Cl^-
$(c_2 \div x)\beta$	$(c_2 \div x)\beta$



Die Konzentrationen des Gleichgewichts werden somit dieselbe sein als diejenigen, welche man erhalten würde, wenn die Lösung (1) ursprünglich eine der Konzentration y ent-

sprechende Chlornatriummenge weniger und die Lösung (2) dieselbe Menge mehr enthalten hätten.

Wenden wir jetzt die Gleichung (1) Donnans (S. 20) auf das Gleichgewichtssystem an, bekommen wir:

$$(c_2 \div x)^2 \beta^2 = [c_1 \alpha \div c_1' \alpha' + (x + y)\beta] (x + y)\beta.$$

Schreibt man in dieser Gleichung $c_2 \div x$ als $(c_2 + y) \div (x + y)$, und führt die Rechnung aus, erhält man:

$$x + y = \frac{(c_2 + y)^2 \beta}{2(c_2 + y)\beta + c_1 \alpha \div c_1' \alpha'} = \frac{(c_2 + c_1' \alpha')^2}{2(c_2 + c_1' \alpha') + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{\beta}}$$

Mittels dieses Ausdrucks kann man das Verteilungsverhältnis des Salzes berechnen; man bekommt:

$$\frac{c_2 \div x}{x + y} = \frac{(c_2 + y) \div (x + y)}{x + y};$$

setzt man hier den oben gefundenen Wert des $(x + y)$ ein, so bekommt man folgendes Verteilungsverhältnis:

$$1 + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{(c_2 + y)\beta} = 1 + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{(c_2 + c_1' \alpha')\beta} \quad (a)$$

Betreffs der osmotischen Drucke findet man:

P_0 , das ist der wahre osmotische Druck der gegenwärtigen nicht diffusiblen Verbindungen und Ionen nebst dem der elektrostatisch festgehaltenen, diffusiblen Ionen, kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$P_0 = RT (e + c_1 \alpha \div c_1' \alpha') \quad (b)$$

Der von der ungleichen Verteilung des Salzes herrührende Gegendruck, P , wird:

$$P = RT [(c_2 \div x) (1 \div \beta) \div (x + y) (1 \div \beta) + 2 (c_2 \div x)\beta \div 2 (x + y)\beta] \\ = RT [(c_2 + y) \div 2 (x + y)] (1 + \beta).$$

Wenn man hierin den Wert des $(x + y)$ einführt, bekommt man:

$$P = RT (1 + \beta) \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{2\beta + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{c_2 + c_1' \alpha'}} \quad (c)$$

Der beobachtete osmotische Druck P_1 wird danach:

$$P_1 = P_0 \div P = RT \left[e + c_1 \alpha \div c_1' \alpha' \div \frac{(c_1 \alpha \div c_1' \alpha') (1 + \beta)}{2\beta + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{c_2 + c_1' \alpha'}} \right] \quad (d)$$

während

$$\frac{P_1}{P_0} = 1 \div \frac{(c_1 \alpha \div c_1' \alpha') (1 + \beta)}{(e + c_1 \alpha \div c_1' \alpha') \left(2\beta + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{c_2 + c_1' \alpha'} \right)} \quad (e)$$

Die hier erhaltenen Ausdrücke werden wir jetzt solchen Eiweißlösungen gegenüber wie denjenigen, von welchen im folgenden die Rede wird, anzuwenden suchen, indem die hier behandelten Fragen für die Auslegung unserer Versuchsergebnisse in zweifacher Beziehung Bedeutung haben. Erstens muß natürlich ein von einer eventuellen ungleichen Verteilung des Ammoniumsulfats herrührender Gegendruck bei dem Studium z. B. vom Einfluß der Ammoniumsulfatkonzentration auf die Größe des osmotischen Drucks des Eieralbumins mit in Betracht gezogen werden, zweitens aber ist es bei der Berechnung der Faktoren x , y und z von größter Wichtigkeit, daß man die Verteilung des Ammoniumsulfats kennt. Wir haben in einer früheren Abhandlung¹⁾ beschrieben, wie es durch Analysen der «Innen»- und «Außenflüssigkeit» und durch Anwendung der Proportionalitätsmethode möglich ist, diejenigen Faktoren zu bestimmen, mit welchen man den Poteinstickstoff multiplizieren muß, um das Gewicht beziehungsweise des wasserhaltigen, ammoniumsulfatfreien Eieralbumins und des vom Eieralbumin gebundenen Ammoniumsulfats zu erhalten. Damit daß die Proportionalitätsmethode in diesem Falle Anwendung finden kann, ist es indessen notwendig, daß die Außenflüssigkeit dieselbe Zusammensetzung wie das Dispersionsmittel der Innenflüssigkeit besitzt, das heißt, dieselbe Zusammensetzung wie die Ammoniumsulfatlösung, die in der Innenflüssigkeit die Eihydratpartikeln umgibt. Es ist deshalb von Interesse zu untersuchen, mit welcher Annäherung diese Bedingung erfüllt ist.

Bei unseren obigen theoretischen Überlegungen haben wir übersichtlichkeithalber vorausgesetzt, daß das gegenwärtige Salz Chlornatrium sei, unsere Betrachtungen lassen sich aber auch dem Ammoniumsulfat gegenüber anwenden, welches sich in der hier erwähnten Beziehung gewiß mit dem einfacher zusammengesetzten Chlornatrium analog verhält; der Unterschied wird sich wahrscheinlich nur in einem verschiedenen Wert des β zeigen.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 103, S. 56.

Wir werden zuerst das Verteilungsverhältnis des Salzes betrachten; wir haben für dasselbe den folgenden Ausdruck [S. 27 (a)] gefunden:

$$1 + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{(c_2 + c_1' \alpha) \beta}$$

Aus diesem Ausdruck — wie schon aus dem einfacheren Ausdruck Donnans: $1 + c_1/c_2$ [S. 22 (3)] — geht hervor, daß das Verteilungsverhältnis sich, insofern als c_2 im Verhältnis zu c_1 und c_1' hinlänglich groß ist, dem Wert 1 nähern wird. Aus dem komplizierteren Ausdruck ersieht man indessen außerdem, daß sich dieses Verhältnis auch für kleine Werte des c_2 an 1 nähern kann und zwar wenn sich die Differenz $c_1 \alpha \div c_1' \alpha'$ dem Wert 0 nähert. Um dieses etwas näher zu beleuchten, werden wir mittels bestimmter Beispiele zu bestimmen versuchen, wie sich das Ammoniumsulfat unter Umständen wie den bei unseren Versuchen obwaltenden verteilt.

Betrachten wir ein im Gleichgewicht stehendes System, dessen Außenflüssigkeit einen dem $S = 7$ entsprechenden Ammoniumsulfatgehalt hat, das heißt pr. 100 g Wasser 7 g Ammoniumsulfat enthält, und dessen Innenflüssigkeit in 1 Liter 1 Gramm-Äquivalent (14,01 g) Proteinstickstoff enthält und eine Wasserstoffionenkonzentration von ca. $16 \cdot 10^{-6}$ zeigt. $S = 7$ entspricht der Ammoniumsulfatkonzentration ca. $n/1^1$) und c_2 wird deshalb gleich ca. 2, indem c_2 ja die Anfangskonzentration der Außenflüssigkeit bedeutet, und da das Salz im Gleichgewichtszustand über das doppelte Volumen verteilt ist — unsere Betrachtungen haben gleich große Volumina der Außen- und Innenflüssigkeit als Voraussetzung —, so wird die Gleichgewichtskonzentration nur die Hälfte der anfänglichen Konzentration werden. Aus dem Abschnitt F dieser Abhandlung (Fig. 9) geht nun hervor, daß ein Ammoniumsulfatgehalt der Außenflüssigkeit von 7 g Salz pr. 100 g Wasser im Verein mit einer Wasserstoffionenkonzentration der Innenflüssigkeit von ca. $16 \cdot 10^{-6}$ einen Faktor $y = \text{ca. } 0,047$ geben, indem y ja derjenige Faktor ist, mit welchem man das Gewicht des Proteinstickstoffs der Innenflüssigkeit multiplizieren muß, um

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 103, S. 205. (Tabelle 32).

das Gewicht des aus Eieralbumin gebundenen Ammoniumsulfats zu erhalten.¹⁾ Das in 1 Liter Innenflüssigkeit gegenwärtige Eieralbumin hat demnach unter diesen Umständen $0,047 \times 14,01$ g Ammoniumsulfat gebunden, und da das Äquivalentgewicht des Ammoniumsulfats 66,07 ist, wird $c_1 = c_1' = 0,047 \cdot 14,01 : 66,07 = \text{ca. } 0,01$, vorausgesetzt, daß das Eieralbumin außer dem gebundenen Ammoniumsulfat nicht auch noch einen Überschuß entweder von Schwefelsäure oder von Ammoniak gebunden hat. Untersuchungen, welche in einer früheren Abhandlung²⁾ mitgeteilt sind, zeigen indessen, daß bei der hier untersuchten Wasserstoffionenkonzentration (ca. 16×10^{-6}) äquivalente Mengen von Schwefelsäure und von Ammoniak gebunden werden, so daß wir demgemäß hier $c_1 = c_1' = \text{ca. } 0,01$ setzen können. Die Größe β ist nicht besonders genau gekannt, kann aber für eine ca. $\frac{1}{3}$ Ammoniumsulfatlösung gleich ca. 0,33 gesetzt werden.³⁾ Von den Größen α und α' wissen wir nichts, wahrscheinlich sind sie aber beide um ein bedeutendes kleiner als 1 und wahrscheinlich ist α , der Dissoziationsgrad des Ammoniumsalzes des Albumins, größer als α' , der Dissoziationsgrad des Albuminsulfats.

Kehren wir jetzt zurück zum Ausdruck des Verteilungsverhältnisses des Salzes,

$$1 + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{(c_2 + c_1' \alpha') \beta},$$

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 103, S. 49 u. 54.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 103, S. 171.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 103, S. 119. (Tabelle 7). Da hier von einer so starken Ammoniumsulfatlösung die Rede ist, daß nicht einmal die erste Ammoniumgruppe als vollständig abdissoziiert angenommen werden kann, so wird in der Formel (l. c. S. 117)

$$\beta = \frac{\beta_1}{2} (1 + \beta_2)$$

$\beta_2 = 0$, also $\beta_1 = 2\beta$. Anders gesagt, man konnte hier das Ammoniumsulfat als das Ammoniumsalz der einbasischen Säure HNH_4SO_4 betrachten, daß heißt c_2 halb so groß und β doppelt so groß machen. Das Resultat würde in diesem Fall, wo der in der Formel eingehende Ausdruck $c_2 \cdot \beta$ ist, dasselbe werden, überall aber, wo es sich um die Konzentration undissoziierten Salzes handelt, also um den Ausdruck $c_2 (1 \div \beta)$, ist das hier erwähnte Verhältnis von Bedeutung (siehe z. B. die Bemerkung unter dem Text S. 109).

so ersehen wir, daß dies Verhältnis mit den angeführten Werten von c_1 , c_1' , c_2 und β nur dann den Wert 1 erhalten kann, wenn der Bruch 0 wird, also wenn $\alpha' = \alpha$, und daß die maximale Abweichung von 1 erreicht wird, wenn man $\alpha' = 0$ und $\alpha = 1$ hat; in diesem letzteren Fall wird der Bruch $\frac{0,01}{2 \cdot 0,33} = 0,015$, und das Verhältnis demnach 1,015 statt 1. Da dieser Grenzfall niemals eintritt, darf man gewiß folgern, daß man, wenn man das Verhältnis gleich 1 setzt, nur einen Fehler begeht, welcher 1% des Wertes nicht überschreitet.

Wir werden sodann untersuchen, welchen Einfluß eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration haben wird, wenn die übrigen Umstände die gleichen bleiben wie im oben beschriebenen Beispiel. Bei einer Wasserstoffionenkonzentration größer als ca. $16 \cdot 10^{-6}$ bindet das Eialbumin etwas weniger Ammoniumsulfat, außerdem aber etwas überschüssige Schwefelsäure. Ist die Wasserstoffionenkonzentration z. B. $25 \cdot 10^{-6}$, so wird y ca. 0,036 sein, und c_1 , wie oben berechnet, wird deshalb $0,036 \cdot 14,01 : 66,07 = \text{ca. } 0,008$. Bei dieser Wasserstoffionenkonzentration bindet indessen ein Milligramm-Äquivalent Proteinstickstoff etwa 6,5 ccm $n/1000$ überschüssige Schwefelsäure (l. c. Fig. 10) und folglich enthält 1 Liter Innenflüssigkeit, worin ja 1 Gramm-Äquivalent Proteinstickstoff, 6,5 ccm $n/1$ gebundene, überschüssige Schwefelsäure, was der Konzentration $0,0065 n/1$ entspricht. Während also $c_1 = 0,008$, wird $c_1' = 0,008 + 0,0065 = 0,0145$. Da nun $\alpha > \alpha'$, so ist es möglich, daß $c_1 \alpha \div c_1' \alpha'$ in diesem Fall Null oder sehr nahe Null ist; für $\alpha = 0,66$ und $\alpha' = 0,33$ z. B. wird die genannte Größe sehr angenähert gleich 0 sein. Wenn auch die angeführten Werte von α und α' schwerlich als angenähert richtig anzusehen sind, so kann es doch kaum bezweifelt werden, daß die Größenordnung die richtige ist, und daß die Differenz $c_1 \alpha \div c_1' \alpha'$ sich deshalb stark an Null nähert, was wieder sagen wird, daß das Verteilungsverhältnis des Salzes bei dieser Wasserstoffionenkonzentration (ca. $25 \cdot 10^{-6}$) sehr nahe gleich 1 ist.

Bei noch höherer Wasserstoffionenkonzentration nimmt die gebundene Menge Ammoniumsulfat noch mehr ab, und

gleichzeitig wächst die gebundene Menge überschüssige Schwefelsäure, dergestalt daß $c_1' \alpha'$ größer als $c_1 \alpha$ wird, und es wird jetzt die Größe der Differenz $c_1' \alpha' - c_1 \alpha$, welche die ungleiche Verteilung des Salzes bedingt. Je höher die Wasserstoffionenkonzentration wird, desto kleiner wird die Größe $c_1 \alpha$ und desto größer wird $c_1' \alpha'$ und man kann, bei hinlänglich starker Wasserstoffionenkonzentration, vom Glied $c_1 \alpha$ ganz absehen. Bei einer Wasserstoffionenkonzentration von z. B. 40×10^{-6} ist die Konzentration der gebundenen überschüssigen Schwefelsäure — berechnet wie oben — $c_1' = \text{ca. } 0,014 \text{ n/l}$ und setzt man $\alpha' = 0,33$, wird das Verteilungsverhältnis des Salzes gleich

$$1 + \frac{0,014 \cdot 0,33}{2,005 \cdot 0,33} = \text{ca. } 1,007.$$

Also selbst bei einer so starken Wasserstoffionenkonzentration als $40 \cdot 10^{-6}$ kann man das Verteilungsverhältnis gleich 1 setzen, ohne daß der Fehler 1% des Wertes erreicht.

Etwas anders liegt die Sache bei Wasserstoffionenkonzentrationen, die niedriger als etwa $16 \cdot 10^{-6}$ sind, indem in diesem Fall sowohl Ammoniumsulfat als auch überschüssiges Ammoniak gebunden werden, und y bedeutet hier denjenigen Faktor, mit welchem man das Gewicht des Proteinstickstoffes multiplizieren muß, um das Gewicht derjenigen Menge Ammoniumsulfat zu erhalten, welche sowohl dem gebundenen Ammoniumsulfat als auch dem gebundenen überschüssigen Ammoniak entspricht.¹⁾ Denken wir uns jetzt dieselben Umstände wie oben, nur mit der Änderung, daß die Wasserstoffionenkonzentration hier nur $10 \cdot 10^{-6}$ beträgt, so finden wir $y = \text{ca. } 0,053$:

c_1 wird somit $\frac{0,053 \cdot 14,01}{66,07} = \text{ca. } 0,011 \text{ n/l}$. Diese Kon-

zentration entspricht indessen der ganzen Menge gebundenen Ammoniaks, und da nur ein Teil desselben in der Form des Ammoniumsulfats vorhanden ist, wird die Konzentration der gebundenen Schwefelsäure, c_1' , niedriger. Aus der Figur 10 (l. c.) geht hervor, daß bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $10 \cdot 10^{-6}$ 1 Milligramm-Äquivalent Proteinstickstoff ca. 6 ccm $\text{n}/_{1000}$ überschüssiges Ammoniak bindet, welches

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 103, S. 54.

— berechnet wie oben — der Konzentration $0,006 \frac{n}{l_1}$ entspricht. Während also $c_1 = 0,011$, wird $c_1' = 0,011 \div 0,006 = 0,005$. In der Differenz $c_1 \alpha \div c_1' \alpha'$ wird das letzte Glied deshalb ohne wesentliche Bedeutung, weil sowohl $c_1' < c_1$ als auch $\alpha' < \alpha$, und bei noch niedrigeren Wasserstoffionenkonzentrationen braucht man nur mit der Größe $c_1 \alpha$ zu rechnen. Die Änderung des Verteilungsverhältnisses des Salzes ist hier von verhältnismäßig größerer Bedeutung als bei den höheren Wasserstoffionenkonzentrationen, weil α weit größer als α' ist. Benutzt man die oben angeführten Werte, wird das Verteilungsverhältnis bei der Wasserstoffionenkonzentration $10 \cdot 10^{-6}$ das folgende werden:

$$1 + \frac{0,011 \cdot 0,66 \div 0,005 \cdot 0,33}{2,002 \cdot 0,33} = 1 + \frac{0,017}{2,002} = \text{ca. } 1,009.$$

Setzt man das Verteilungsverhältnis gleich 1, begeht man also einen Fehler, welcher sich schon bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $10 \cdot 10^{-6}$ an 1% des Wertes nähert, und bei niedrigeren Wasserstoffionenkonzentrationen noch größer ist.

Bei den hier genannten Beispielen haben wir stets mit einer Albuminkonzentration gerechnet, welche 1 Gramm-Äquivalente Proteinstickstoff in 1 Liter Innenflüssigkeit entspricht — also mit einer ziemlich starken Lösung (etwa 9 g wasserfreiem Eialbumin in 100 ccm Lösung) — und mit einer Außenflüssigkeit, die 7 g Ammoniumsulfat in 100 g Wasser enthält. Wir werden jetzt nachsehen, wie eine Änderung der Protein- oder der Ammoniumsulfatkonzentration das Verteilungsverhältnis des Salzes beeinflussen wird.

Was erstens die Albuminkonzentration betrifft, dann sind die gebundenen Mengen von Schwefelsäure oder Ammoniak, mit anderen Worten c_1 und c_1' , mit der Albuminkonzentration direkt proportional, und der Ausdruck für das Verteilungsverhältnis des Salzes zeigt dann, daß der Fehler — in der obigen Weise definiert — nur $\frac{1}{n}$ des oben angegebenen wird, wenn, alles Übrige gleich, die Albuminkonzentration n mal kleiner wird.

Ist die Konzentration des Ammoniumsulfats größer, als was $S = 7$ entspricht, so wird der Fehler unter sonst.

gleichen Umständen auch kleiner, als oben angegeben wird. c_2 wird nämlich größer, während dagegen Fig. 9 (S. 120) zeigt, daß y — und damit c_1 und c_1' — keine Zunahme erfährt, wenn S wächst. β wird natürlich mit wachsendem S etwas kleiner werden, α und α' aber werden sich ebenso verhalten, dergestalt, daß die einzige wesentliche Folge davon, daß S wächst, eine Steigerung des Wertes von c_2 sein wird, also eine Verkleinerung des Bruches im Ausdruck des Verteilungsverhältnisses.

Ist aber die Ammoniumsulfatkonzentration wesentlich niedriger als $S = 7$ entsprechend, so wird der Fehler dagegen etwas größer als oben angegeben sein. Aus der Figur 9 (S. 120) erhellt es nämlich, daß y — und damit auch c_1 und c_1' — zwar mit der Ammoniumsulfatkonzentration abnimmt, aber weniger stark als diese, so daß der Bruch $c_1 \alpha \div c_1' \alpha'$: $(c_2 + c_1' \alpha') \beta$ mit sinkenden Werten von c_2 wachsen wird. Für $S = 0,7$, somit einem zehnmal kleineren Wert von c_2 als im obigen Beispiel entsprechend, wird y ca. 0,013 (für $h = 16 \cdot 10^{-6}$) sein, während y im obigen Beispiel 0,047 war; c_1 und c_1' sind also nur 3—4mal kleiner als oben, während c_2 10mal kleiner ist, und der Fehler wird deshalb etwa 3mal größer werden. Bei noch niedrigeren Ammoniumsulfatkonzentrationen wird der Fehler noch größer werden, unsere Untersuchungen bei so niedrigen Ammoniumsulfatkonzentrationen sind aber nicht zahlreich genug, um daraus zuverlässige quantitative Schlußfolgerungen zu ziehen.

Die Hauptresultate unserer Betrachtungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Das Verhältnis, in welchem das Ammoniumsulfat sich zwischen die Innen- und die Außenflüssigkeit verteilt, ist unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen so gut wie immer sehr nahe gleich 1. Das Verhältnis ist 1 um so näher, je niedriger die Konzentration des Albumins und je höher die des Ammoniumsulfats sind. Bei einer Wasserstoffionenkonzentration, die etwas höher als der isoelektrische Punkt des Eialbumins gelegen ist, wird die Differenz $c_1 \alpha \div c_1' \alpha'$ gleich Null und bei

dieser Wasserstoffionenkonzentration ist das Verteilungsverhältnis deshalb genau gleich 1, die Größe der Protein- oder der Ammoniumsulfatkonzentration unangesehen. Sowohl bei höheren als bei niedrigeren Wasserstoffionenkonzentrationen ist das Verhältnis größer als 1, und die Abweichung vom Werte 1 wächst verhältnismäßig stärker mit der Abnahme als mit der Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration.

Wie schon oben berührt (siehe S. 28), gibt die Berechnung des Faktors r mittels der Proportionalitätsmethode¹⁾ nur dann ganz richtige Resultate, wenn das Verteilungsverhältnis des Salzes genau gleich 1 ist, indem ein größerer Wert des Verhältnisses einen entsprechend kleineren Wert des Bruches $\frac{a_b}{a_f}$ geben wird. Der Faktor r , der sich ja in dem Fall, daß die Außenflüssigkeit proteinfrei ist, aus der Formel

$$r = \frac{100}{p_b} \left(1 \div \frac{a_b}{a_f} \right)$$

berechnet, wird also zu groß, ein Fehler von 1% des Wertes des Bruches $\frac{a_b}{a_f}$ wird aber — wie es in der oben zitierten Abhandlung ausführlich erwähnt ist — dem Wert des r einen Fehler verleihen, welcher bedeutend mehr als 1% beträgt.

Wir werden sodann sehen, welchen Einfluß der durch die ungleiche Salzverteilung entstehende «Donnansche Gegen- druck» auf den osmotischen Druck von ammoniumsulfat- haltigen Eieralbuminlösungen ausübt. Die Formel (d) (S. 27) gibt den folgenden Ausdruck für den beobachteten osmotischen Druck P_1 :

$$P_1 = RT \left[e + c_1 \alpha \div c_1' \alpha' \div \frac{(c_1 \alpha \div c_1' \alpha') (1 + \beta)}{2\beta + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{c_2 + c_1' \alpha'}} \right]$$

Man ersieht alsbald aus dieser Formel, daß wenn $(c_1 \alpha \div c_1' \alpha')$ gleich Null, in welchem Fall das Verteilungsverhältnis des Salzes genau gleich 1 ist (siehe S. 29) wird $P_1 = R \cdot T \cdot e$

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 49.

werden, welches bedeutet, daß der beobachtete osmotische Druck lediglich von den gegenwärtigen nichtdissoziierten Ionen und undissoziierten Verbindungen stammt, mit anderen Worten der Eieralbuminkonzentration proportional ist. Es ist oben gezeigt worden, daß die Größe $(c_1 \alpha \div c_1' \alpha')$ gleich 0 sein wird bei einer Wasserstoffionenkonzentration, welche etwas höher als die isoelektrische Reaktion des Eieralbumins ist, und welche wir zu ca. $25 \cdot 10^{-6}$ geschätzt haben. Von allen bei dieser Wasserstoffionenkonzentration angeführten Messungen des osmotischen Drucks darf man demgemäß ohne wesentliche Fehler annehmen, daß sie einen Wert desselben gegeben haben, welcher der Eieralbuminkonzentration proportional ist. Stellt es sich nun heraus, daß bei dieser Wasserstoffionenkonzentration die Änderung irgend eines anderen Faktors den osmotischen Druck pr. Albumineinheit beeinflusst, so muß man berechtigt sein, daraus zu folgern, daß die Änderung des betreffenden Faktors eine Änderung der Albuminkonzentration oder, anders gesagt, eine Änderung der Anzahl der Albuminpartikeln bewirkt hat. Findet man z. B., daß der osmotische Druck pr. Eieralbumineinheit mit wachsender Ammoniumsulfatkonzentration abnimmt, so darf man daraus erschließen, daß mit der zunehmenden Salzkonzentration eine Kondensation von den Eieralbumin-Partikeln eintritt.

Hat man aber den osmotischen Druck in einer Lösung gemessen, deren Wasserstoffionenkonzentration von 25×10^{-6} wesentlich abweicht, dann wird die Sachlage verwickelter, indem die Größe $(c_1 \alpha \div c_1' \alpha')$ in diesem Fall nicht gleich Null wird. Der Ausdruck für P_1 zeigt, daß diese Größe kleiner oder größer als $R \cdot T \cdot e$ wird, je nachdem $(c_1 \alpha \div c_1' \alpha')$ kleiner oder größer als der Bruch

$$\frac{(c_1 \alpha \div c_1' \alpha') (1 + \beta)}{2\beta + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{c_2 + c_1' \alpha'}}$$

ist, und daß P_1 gleich $R \cdot T \cdot e$ ist, auch wenn $(c_1 \alpha \div c_1' \alpha')$ nicht gleich Null ist, falls nur

$$c_1 \alpha \div c_1' \alpha' = \frac{(c_1 \alpha \div c_1' \alpha') (1 + \beta)}{2\beta + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{c_2 + c_1' \alpha'}}$$

Diese Gleichung nimmt, indem der gemeinsame Faktor $(c_1\alpha \div c_1'\alpha')$ beseitigt wird, die folgende einfache Formel an:

$$c_1\alpha \div c_1'\alpha' = (1 \div \beta) (c_2 + c_1'\alpha') = (1 \div \beta) (c_2 + \gamma)$$

In Worten ausgedrückt heißt dies, daß auch in dem Fall, daß $(c_1\alpha \div c_1'\alpha')$ nicht Null ist, wird P_1 gleich $R \cdot T \cdot e$ sein, wenn nur die Konzentration des in der Innenflüssigkeit elektrostatisch festgehaltenen, nicht diffusiblen Ions der Summa der Konzentration des nicht dissoziierten Salzes in der Innen- und der Außenflüssigkeit gleich ist.¹⁾ Hierauf fußend, kann man leicht schätzen, wie sich der beobachtete osmotische Druck mit der Ammoniumsulfatkonzentration ändern wird, wenn es sich um Lösungen mit einer anderen Wasserstoffionenkonzentration als $25 \cdot 10^{-6}$ handelt, das ist in solchen Fällen, wo $(c_1\alpha \div c_1'\alpha')$ nicht Null ist.

So lange c_2 nur mit ganz kleinen Werten auftritt, wird β sehr nahe gleich 1 sein, so daß

$$c_1\alpha \div c_1'\alpha' > (1 \div \beta) (c_2 + c_1'\alpha')$$

Der beobachtete osmotische Druck wird in diesem Fall größer als $R \cdot T \cdot e$ sein. Mit wachsendem c_2 wird β abnehmen und der Wert des Produktes $(1 \div \beta) (c_2 + c_1'\alpha')$ deshalb stark zunehmen, derart, daß bei einem passenden Wert des c_2 dieses Produkt $(c_1\alpha \div c_1'\alpha')$ gleich wird, also $P_1 = R \cdot T \cdot e$. Bei noch größeren Werten von c_2 wird das genannte Produkt größer als $(c_1\alpha \div c_1'\alpha')$ und P_1 deshalb kleiner als $R \cdot T \cdot e$, da aber α und α' mit wachsenden Werten von c_2 stetig abnehmen, wird sich der Ausdruck $(c_1\alpha \div c_1'\alpha')$ dem Wert Null nähern, und P_1 sich deshalb, wenn c_2 hinlänglich groß wird, an den Wert $R \cdot T \cdot e$ wieder nähern.

Auch über den Einfluß, welchen eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration auf den osmotischen Druck aus-

¹⁾ Da es sich im obigen Ausdruck um die Konzentration undissoziierten Salzes handelt, muß man — jedenfalls bei einigermaßen großen Ammoniumsulfatkonzentrationen (siehe Bemerkung unterm Text S. 94) — statt der Werte von c_2 und $(1 \div \beta)$ mit denjenigen von $c_2/2$ und $(1 \div \beta_1)$ rechnen.

üben wird, kann man sich mittels des Ausdrucks

$$c_1 \alpha \div c_1' \alpha' \gtrless (1 \div \beta) (c_2 + c_1' \alpha')$$

eine Schätzung bilden.

Wir denken uns c_2 konstant. Bei einer hinlänglich niedrigen Wasserstoffionenkonzentration haben wir dann einen so großen Wert von $c_1 \alpha$ (und einen so kleinen Wert von $c_1' \alpha'$), daß im obenstehenden Ausdruck das Zeichen $>$ gilt. P_1 wird hier größer als $R \cdot T \cdot e$ sein. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration wird $c_1 \alpha$ abnehmen und $c_1' \alpha'$ zunehmen: P_1 wird deshalb abnehmen und für $c_1 \alpha \div c_1' \alpha' = (1 \div \beta) (c_2 + c_1' \alpha')$ gleich $R \cdot T \cdot e$ werden. Bei noch größeren Wasserstoffionenkonzentrationen wird $(c_1 \alpha \div c_1' \alpha')$ kleiner als $(1 \div \beta) (c_2 + c_1' \alpha')$; P_1 ist demnach hier kleiner als $R \cdot T \cdot e$, geht durch ein Minimum und steigt wieder, bis P_1 aufs neue, für $c_1 \alpha \div c_1' \alpha' = 0$, gleich $R \cdot T \cdot e$ wird, was wahrscheinlich, wie oben erwähnt, bei der Wasserstoffionenkonzentration ca. 25×10^{-6} eintritt.

Bei noch höheren Wasserstoffionenkonzentrationen wird $c_1 \alpha \div c_1' \alpha' < 0$ und unsere Voraussetzung (siehe S. 26), daß $c_1 \alpha > c_1' \alpha'$, gilt also nicht mehr. Es ist indessen unmittelbar einleuchtend, daß wir all die obenstehenden Betrachtungen wiederholen können, wenn wir $c_1' \alpha' > c_1 \alpha$ und $c_1 \alpha = y$ setzen. Der betreffende Ausdruck wird dann natürlich:

$$c_1' \alpha' \div c_1 \alpha \gtrless (1 \div \beta) (c_2 + c_1 \alpha)$$

und in derselben Weise wie oben versteht man, daß, solange $c_1' \alpha' \div c_1 \alpha$ von Null nur wenig verschieden ist, wird diese Differenz kleiner als $(1 \div \beta) (c_2 + c_1 \alpha)$ sein, mit steigender Wasserstoffionenkonzentration wird sie aber wachsen, bis sie den Wert $(1 \div \beta) (c_2 + c_1 \alpha)$ erreicht und sodann übersteigt. Damit im Einklang wird P_1 zuerst kleiner als $R \cdot T \cdot e$ sein, ein Minimum passieren und danach wieder anwachsen und den Wert $R \cdot T \cdot e$ erreichen; bei noch höheren Wasserstoffionenkonzentrationen wächst P_1 stetig, aber langsamer als bei den niedrigen Wasserstoffionenkonzentrationen, weil — wie schon oben (siehe S. 30) genannt — α' kleiner als α ist. Dasjenige Kurvensystem, welches die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Wasserstoffionenkonzen-

tration unter sonst gleichen Umständen darstellt, wird deshalb zwei Minima mit einem zwischenliegenden Maximum, welches den Wert $R \cdot T \cdot e$ repräsentiert, darbieten.

Schließlich werden wir sehen, welchen Einfluß eine Änderung der Albuminkonzentration auf den pr. Albumineinheit gerechneten osmotischen Druck ausüben wird. Wir betrachten den Ausdruck (d) (S. 27):

$$P_1 = RT \left[e + c_1 \alpha \div c_1' \alpha' \div \frac{(c_1 \alpha \div c_1' \alpha') (1 + \beta)}{2\beta + \frac{c_1 \alpha \div c_1' \alpha'}{c_2 + c_1' \alpha'}} \right]$$

und wir nehmen an, daß c_2 nicht so hoch ist, daß die Dissoziation des Albuminsalzes ganz zurückgedrängt ist, während auf die andere Seite c_2 genügend groß dazu ist, daß die Dissoziationsgrade α und α' lediglich von dem Wert des c_2 bestimmt werden, von der Albuminkonzentration und den Konzentrationen c_1 und c_1' dagegen unabhängig sind. Die Frage wird jetzt diese, ob P_1 unter diesen Verhältnissen n mal größer wird, wenn e n mal größer gemacht, während die Konzentration des Ammoniumsulfats und der Wasserstoffionen konstant gehalten wird. Mustert man die einzelnen Glieder des obigen Ausdrucks durch, sieht man, daß sowohl e als $c_1 \alpha$ und $c_1' \alpha'$ n mal größer werden, da c_1 und c_1' mit e proportional und α und α' konstant sind. Der Bruch dagegen wird nicht n mal größer, denn zwar wird der Zähler n mal größer, aber auch der Nenner wächst, wenn auch weniger. Da nun der Bruch als negatives Glied in obigen Ausdruck eintritt, so wird das Gesamtergebnis deshalb dasjenige sein, daß P_1 unter diesen Umständen, das heißt bei nicht all zu niedrigen Ammoniumsulfatkonzentrationen, stärker als die Albuminkonzentration wächst.

Besitzt dagegen c_2 einen hinlänglich hohen Wert, wird dieses, wie schon oben gesagt, bewirken, daß der Ausdruck $(c_1 \alpha \div c_1' \alpha')$ sich Null und daß P_1 sich demgemäß dem Wert $R \cdot T \cdot e$ nähert. Bei hinreichend großen Ammoniumsulfatkonzentrationen wird P_1 deshalb mit der Albuminkonzentration proportional wachsen.

Betrachten wir zuletzt den zweiten Grenzfall, c_2 gleich 0 oder doch von einer so geringen Größe, daß es im Vergleich mit $c_1'\alpha'$ verschwindend ist, so wird c_1 und c_1' auch hier mit der Albuminkonzentration proportional wachsen, α und α' aber werden nicht konstant, sondern von der Größe c_1 und c_1' abhängig, und in der Weise abhängig, daß α und α' desto kleiner werden, je größer c_1 und c_1' werden. Hieraus folgt, daß in diesem Fall im Ausdruck (d), welcher hier am zweckmäßigsten

$$P_1 = RT \left[e + (c_1\alpha \div c_1'\alpha') \left(1 \div \frac{1 + \beta}{2\beta + \frac{c_1\alpha \div c_1'\alpha'}{c_2 + c_1'\alpha'}} \right) \right]$$

geschrieben wird, nur e mit n vervielfältigt, wenn die Albuminkonzentration n mal größer wird, während $(c_1\alpha \div c_1'\alpha')$ zwar zunimmt, aber in geringerem Maß.

Was endlich die Größe

$$1 \div \frac{1 + \beta}{2\beta + \frac{c_1\alpha \div c_1'\alpha'}{c_2 + c_1'\alpha'}}$$

betrifft, so wird diese mit wachsender Albuminkonzentration annäherungsweise konstant bleiben, indem β , wenn c_2 ganz klein ist, gleich 1 gesetzt werden kann, und der Bruch $(c_1\alpha \div c_1'\alpha') / (c_2 + c_1'\alpha')$ sich mit wachsender Albuminkonzentration nur wenig ändert, insofern als c_2 im Vergleich mit $c_1'\alpha'$ verschwindend klein ist. Das Gesamtergebnis wird deshalb dasjenige, daß P_1 unter diesen Umständen, das heißt bei sehr kleinen Ammoniumsulfatkonzentrationen langsamer als die Albuminkonzentration wächst. Wird dieses mit dem oben erwähnten entgegengesetzten Verhältnis bei etwas stärkeren Ammoniumsulfatkonzentrationen verglichen, dann ist es unmittelbar einleuchtend, daß eine zwischenliegende, passende Ammoniumsulfatkonzentration vorkommen muß, bei welcher der beobachtete osmotische Druck mit der Albuminkonzentration proportional wächst.

In den folgenden experimentellen Abschnitten, wo wir die Resultate unserer bisherigen Versuche zusammengestellt haben, wird unter anderen auch der Frage nähergetreten werden,

inwieweit sich die gefundenen Ergebnisse mit den oben angeführten auf Donnans Prinzipien basierten Betrachtungen im Einklang erklären lassen.

Im Abschnitt A werden wir das Verfahren, welches wir bei der Messung und Berechnung des osmotischen Drucks von Eieralbuminlösungen angewendet haben, ausführlich besprechen, und von den Fehlerquellen, mit welchen die Methode behaftet ist, Rechenschaft ablegen.

Abschnitt B wird die Frage behandeln, ob eine Eieralbuminlösung gegebener Zusammensetzung immer einen und denselben konstanten osmotischen Druck zeigt.

Die Abschnitte C, D und E werden die Abhängigkeit behandeln, in welcher der osmotische Druck zur Konzentration beziehungsweise des Ammoniumsulfats, der Wasserstoffionen und des Proteins steht.

Schließlich werden wir im Abschnitt F das Verfahren beschreiben, welches wir bei der Berechnung der Faktoren r , x , y und z benutzt haben.

A. Die bei der Messung des osmotischen Drucks angewandte Methode.

Eine ausführliche Übersicht über die bisher benutzten Methoden zur Messung des osmotischen Drucks ist hier nicht vonnöten, da Ernst Cohen und J. W. Commelin¹⁾ und später Alexander Findlay²⁾ gute und einander supplierende historische Übersichten dieser Frage gegeben haben. Wir können uns deshalb mit ein paar orientierenden Bemerkungen begnügen, aus welchen hervorgehen wird, in welchen Punkten die von uns befolgte Methode von den sonst üblichen abweicht.

Weitaus der größte Teil der bisherigen Messungen des osmotischen Drucks sind mit Apparaten ausgeführt, mittels welcher man direkt denjenigen Druck mißt, welcher nach und nach in einem mit einem Manometer versehenen, übrigens aber

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. 64. S. 1 (1908).

²⁾ A. Findlay, Der osmotische Druck (deutsch von Guido Szivessy) 1914.

geschlossenen Osmometer wegen des durch die semipermeable Membrane hineindiffundierenden Lösungsmittels entsteht; der maximale in dieser Weise erreichte Druck stellt dann den osmotischen Druck der Innenflüssigkeit dar. Auf diesem Wege sind sämtliche in der Einleitung erwähnte Messungen des osmotischen Drucks von Proteinlösungen ausgeführt und das gleiche gilt, so weit es aus den bisher publizierten spärlichen Mitteilungen zu ersehen ist, von den Untersuchungen W. O. Pauli über den osmotischen Druck der Proteinlösungen.

Auch die scharfsinnig konstruierten Apparate, welche H. N. Morse und seine Mitarbeiter¹⁾ bei ihren bahnbrechenden Arbeiten über den osmotischen Druck der Zuckerarten benutzt haben, sind auf demselben Prinzip gebaut.

Die von uns angewandte Methode — deren schließliche Ausbildung wir im wesentlichen Grade dem Herrn J. A. Christiansen verdanken — ist im Gegensatz hierzu eine Art Kompensationsmethode, deren Prinzip einfach dasjenige ist, den Gegendruck zu bestimmen, welcher auf die Innenflüssigkeit des Osmometers ausgeübt werden muß, um den osmotischen Druck der Lösung zu kompensieren. Da nun bei einem Gegendruck, welcher kleiner als der osmotische Druck der Innenflüssigkeit ist, Außenflüssigkeit durch die Membran in die Innenflüssigkeit stetig hineinströmt, während ein Gegendruck, der größer als der osmotische Druck der Innenflüssigkeit ist, eine entgegengerichtete Bewegung der Flüssigkeit hervorruft, so ist bei diesem Verfahren die Aufgabe demnach, den Gegendruck zu bestimmen, bei welchem keine Strömung zwischen der Innen- und der Außenflüssigkeit stattfindet, indem dieser Gegendruck dem osmotischen Druck der Innenflüssigkeit gleich ist.

Dieses Prinzip wurde zum erstenmal von G. Tammann²⁾ bei einigen Bestimmungen des osmotischen Drucks vom Rohrzucker angewendet. Tammann war indessen darüber im Klaren, daß das benutzte Verfahren, bei welchem Cupriferricyanid auf einem unglasierten Thonzylinder ausgeschieden als

¹⁾ H. N. Morse, The osmotic pressure of aqueous solutions, Washington (1914).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 9, S. 97 (1890).

Membran fungierte, dessen Einzelheiten hier aber nicht weiter interessieren, in vielen Punkten einer Verbesserung bedürftig war. Berkeley und E. G. J. Hartley¹⁾ haben später bei ihrer Messung des osmotischen Drucks einiger Zuckerarten einen verbesserten Apparat verwendet, welcher nach demselben Prinzip gebaut war, und in welchem das Cupriferrocyanid auch als Membran diente. Die Messungen dieser Forscher können in mehreren Beziehungen den Untersuchungen von Moore und seinen Mitarbeitern beigeordnet werden und sind bis in die jüngste Zeit fortgesetzt worden.²⁾

Für die Messung solcher kleinen osmotischen Drucke wie derjenigen, von welchen bei der Untersuchung von Proteinlösungen die Rede ist, hat man — soviel wir wissen — bisher keinen Apparat nach dem oben genannten Prinzip konstruiert; wir werden deshalb im folgenden eine Beschreibung aller Einzelheiten geben, sowohl was die Einrichtung unseres Apparats als auch was die Ausführung der Messungen betrifft.

a) Der benutzte Apparat und das gebrauchte Verfahren.

Auf der Figur 1 ist der angewandte Apparat schematisch dargestellt. Das Osmometer besteht aus einem Kollodiumhäutchen A, welches an einem Glaskragen, B, angebracht ist, in dessen Hals ein geschliffenes Glasrohr absolut wasserdicht hineinpaßt. Dieses verjüngt sich etwas über dem Schliff in einem Kapillarrohr, welches, mit einer Marke auf dem Glaskragen als Nullpunkt, in Millimeter geteilt ist. Das Kapillarrohr ist mit einem Glashahn, C, versehen, mittels welchen der Raum unter demselben abgesperrt werden kann (siehe übrigens die eingehendere Beschreibung der Einzelheiten und der Benutzung des Osmometers (S. 50).

Das Osmometer ist nebst einem elektrisch getriebenen Rührapparat, D, und einem Beckmann'schen Thermometer, E, in einem unversilberten Dewar'schen Gefäß angebracht, welches

¹⁾ Philosophical Transactions (London) A., Bd. 206, S. 481 (1906).

²⁾ Proceedings of the Royal Society (London) A., Bd. 92, S. 477 (1916).

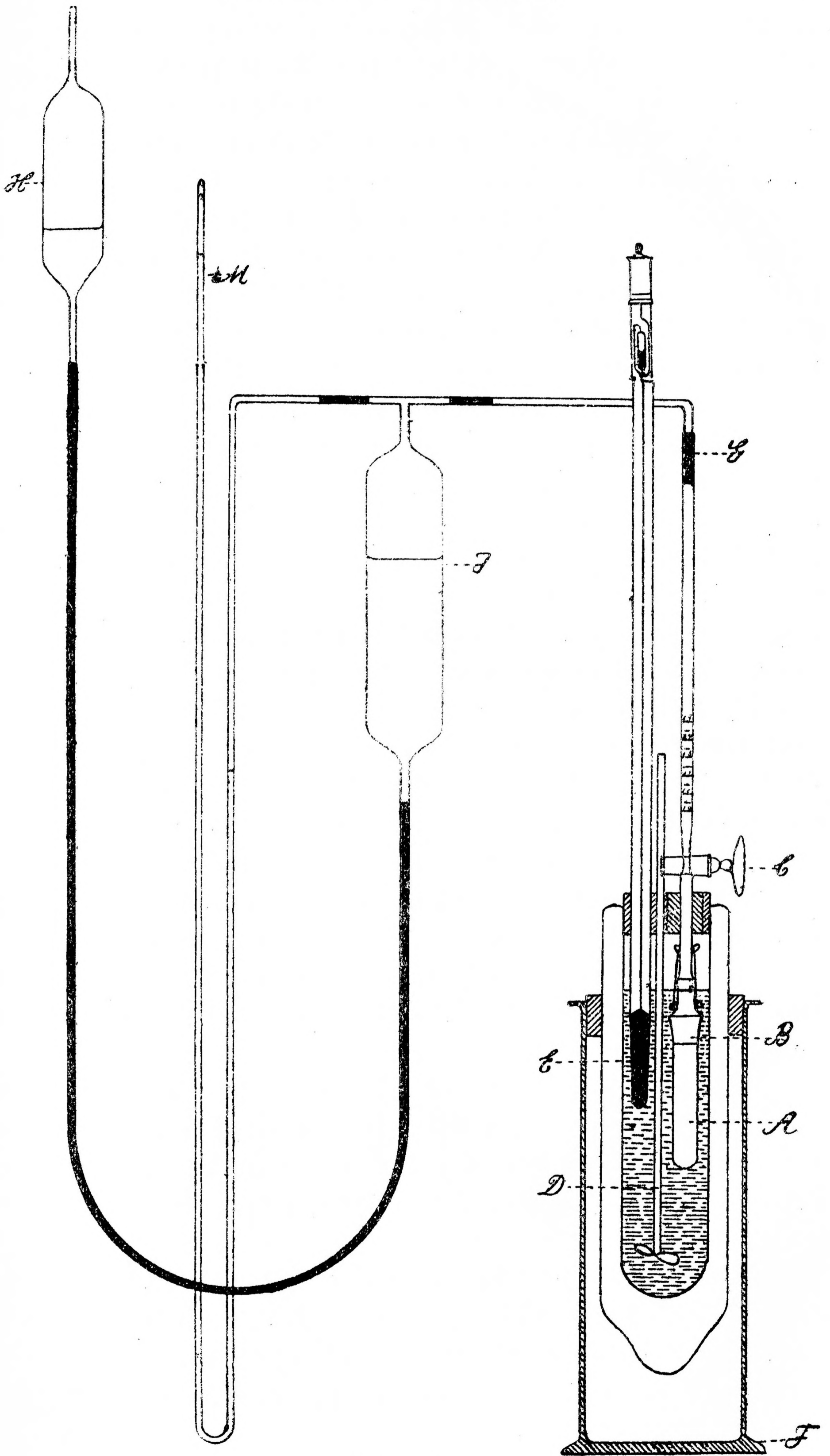
letztere seinerseits in einem Cylinderglas, F, steht, daß in einen auf der Figur nicht aufgenommenen, gut regulierten Wasserthermostaten eingesenkt ist (siehe weiter S. 53).

Das Osmometer kann, mittels eines Kautschukschlauches G, mit dem Gegendruckapparat luftdicht verbunden werden; die Anwendung des letzteren geht aus der Figur unmittelbar hervor. Hebt oder senkt man den Behälter H, der mittels eines Kautschukschlauches mit einem Behälter I verbunden und wie letzterer teilweise mit Wasser gefüllt ist, so ändert man den Druck über der Oberfläche des Wassers in I und damit auch den Gegendruck im Osmometer in entsprechender Weise. Die Größe des Druckes liest sich in jedem gegebenen Augenblick dem Manometer M ab, welches Wasser enthält und mit einem in der Figur nicht gezeichneten Maßstab versehen ist.

Wenn eine Messung zur Ausführung vorliegt, bringt man die Proteinlösung, deren osmotischer Druck zu ermitteln ist, in das Osmometer in der Weise, daß dasselbe bis etwa über dem Hahn C vollständig damit gefüllt ist (die «Innenflüssigkeit», über das Füllen siehe S. 51), während soviel «Außenflüssigkeit» ins Dewar-Gefäß gebracht wird, daß dieselbe eben an die Nullmarke des Kragens B reicht.

Diese Außenflüssigkeit muß von solcher Beschaffenheit sein, daß sie so weit als möglich dieselbe Zusammensetzung wie das Dispersionsmittel der Innenflüssigkeit hat, damit die diffusiblen Bestandteile der Innen- und Außenflüssigkeit unter sich im «Diffusionsgleichgewicht» stehen (siehe des näheren S. 54).

Verbindet man jetzt das Osmometer — der Hahn C offen — mit dem Gegendruckapparat, und gibt man durch Heben oder Senken von H einen Gegendruck, p_m , in Zentimetern Wassersäule gemessen, auf der Oberfläche der Proteinlösung in der Osmometer-Kapillaren, und ist der Druck, welcher vom Niveauunterschied zwischen der Innen- und Außenflüssigkeit herrührt, p_e (in Zentimetern Wasserdruck unter gehöriger Rücksicht auf das spezifische Gewicht der Proteinlösung und der kapillaren Steighöhe umgerechnet (siehe weiter S. 53); so wird der gesamte Gegendruck $p_m + p_e$ sein. Hat jetzt die



Figur 1.

Außenflüssigkeit die richtige Zusammensetzung, so werden, wie schon genannt, die Außen- und Innenflüssigkeit in «Diffusionsgleichgewicht» stehen, und der osmotische Druck der letzteren wird dann, wenn von einem eventuellen Donnan'schen Gegendruck abgesehen wird, demjenigen gesamten Gegendruck gleich sein, welcher erforderlich ist, um dem System das vollständige Gleichgewicht beizubringen, sodaß der Meniskus der Osmometer-Kapillaren weder steigt noch sinkt. Die Messung, die also bezweckt, denjenigen Gesamtgedruck zu bestimmen, bei welchem der Meniskus unbeweglich bleibt, kann sofort vorgenommen werden, wenn nur die Außenflüssigkeit die absolut richtige Zusammensetzung besitzt, gewöhnlich wird dies aber nicht der Fall sein. Man tut deshalb am besten, sobald das Osmometer an seinen Platz gebracht, und die Außenflüssigkeit zur Nullmarke aufgefüllt ist, den Hahn C zu schließen und bis zum nächsten Tag zu warten, um ein vollständiges «Diffusionsgleichgewicht» zwischen der Innen- und der Außenflüssigkeit zu erreichen, und erst dann den Hahn C zu öffnen und die Messung auszuführen.

Die Messung an sich betreffend hat es sich gezeigt, daß die Geschwindigkeit, mit welcher der Meniskus in den Osmometer-Kapillaren steigt und sinkt, mit der Differenz zwischen dem angewandten Gesamtgedruck und dem osmotischen Druck proportional ist, jedenfalls so lange diese Differenz nicht allzu groß ist. Es gilt deshalb die Geschwindigkeit zu messen, mit welcher der Meniskus sich bei einem gegebenen Gegendruck bewegt. Um die Methode möglichst genau und möglichst wenig zeitraubend zu gestalten, werden die Änderungen der Stellung des Meniskus mittels eines Ablesemikroskops abgelesen, welches mit einer Mikrometerteilung versehen ist (die Einteilung der letzteren ist eine solche, daß 33,8 der kleinsten Teilstriche einem Millimeter entsprechen).

Stellt es sich jetzt heraus, daß der Meniskus beim Gegendruck p_1 im Laufe einer gegebenen Zeit, z. B. der von uns benutzten Zeiteinheit, 10 Minuten, um v_1 Mikrometerteilstriche steigt, und bei einem Gegendruck, p_2 , in dem gleichen Zeit-

raum um v_2 Teilstriche steigt und nennt man den osmotischen Druck P , wird:

$$\frac{P \div p_1}{v_1} = \frac{P \div p_2}{v_2} = \frac{p_1 \div p_2}{v_2 \div v_1} = \alpha.$$

Der Wert von α ist natürlich vom Querschnittsareal der Kapillare abhängig, ist aber eine für jedes Kollodiumhäutchen charakteristische, von der Permeabilität und dem Oberflächenareal des Häutchens abhängige Größe, welche mit der Zeit nur wenig variiert, und welche denjenigen Größer- oder Minderdruck angibt, welcher vonnöten ist, um den Meniskus, während 10 Minuten, einen Mikrometerstrich zu verschieben. α läßt sich, wie es die Formel anzeigt, mittels zwei Messungen bestimmen, und mittels α kann sodann P aus einer einzelnen Messung berechnet werden, indem

$$\begin{aligned} P \div p_1 &= \alpha \cdot v_1 \\ P &= p_1 + \alpha \cdot v_1. \end{aligned}$$

Ist die Verschiebung während t Minuten u Teilstriche gewesen, wird sie in 10 Minuten natürlich $10 \cdot \frac{u}{t}$ ausmachen, und obiger Ausdruck erhält deshalb die allgemeine Form:

$$P = p + \alpha \cdot 10 \cdot \frac{u}{t}, \quad (I)$$

wo p die Summe p_m und p_e ist.

Wird u mit Vorzeichen gerechnet, so daß ein Steigen in den Osmometer-Kapillaren positiv, ein Fallen negativ gerechnet wird, so kann man mittels der Formel (I) den osmotischen Druck aus irgend einer einzelnen Messung berechnen.

Stellt man eine Reihe von Messungen graphisch zusammen, indem man die angewandten Gegendrucke (p_1, p_2 usw.) als Abszissen und die beobachteten Verschiebungen des Meniskus pr. 10 Minuten (v_1, v_2 usw.) als Ordinaten benutzt, so müssen die gefundenen Punkte, wenn unsere Voraussetzungen stichhaltig sind, und wenn die Innen- und die Außenflüssigkeit wirklich im «Diffusions-Gleichgewicht» sind, auf einer Geraden liegen, deren Schnittpunkt mit der Abszissenachse den osmotischen Druck P gibt, indem dieser Gegendruck der Verschiebung 0 entsprechen wird. Man ersieht leicht, daß auch

der Wert von α bestimmt ist, sobald jene Gerade gezogen ist. Diese graphische Methode ist ein bißchen umständlicher als die Benutzung der Formel (I), sie liefert aber eine vortreffliche Übersicht über die Übereinstimmung der einzelnen Messungen unter einander.

Es versteht sich von selbst, daß die Genauigkeit der Methode in hohem Maß davon abhängt, daß die Temperatur während der Messung konstant erhalten wird, da das Osmometer widrigenfalls wie ein Thermometer wirken wird. Wir haben deshalb für eine möglichst gute Temperaturkonstanz Sorge getragen, indem wir, wie schon oben gesagt, das Osmometer in ein Dewar-Gefäß angebracht haben, welches seinerseits in einem sorgfältig eingestellten Thermostaten steht. Außerdem ist, wie ebenfalls oben bemerkt, ein Beckmannsches Thermometer in die Außenflüssigkeit gesteckt, welches die Ablesung von Tausendstel-Graden erlaubt, und es hat sich herausgestellt, daß sich die Temperatur mit Leichtigkeit derart regulieren läßt, daß die Änderung derselben in der Außenflüssigkeit des Osmometers während mehrerer Stunden nur einige wenige Tausendstel-Grade beträgt.

Übrigens läßt sich die von der Temperaturänderung herührende Korrektion leicht berechnen, wenn man das Querschnittareal der Kapillare, s , den Ausdehnungskoeffizient der betreffenden Flüssigkeit, δ , und das gesamte innere Volumen des Osmometers, r , kennt, indem die Korrektion pr. Tausendstel-Grad, k_T , dann

$$k_T = r \delta / 1000 s^4)$$

wird.

Für die von uns angewandten vier Apparate ist k_T in den Teilungen der Mikrometerskala ausgedrückt, bzw. 0,020,

¹⁾ Diese Berechnung ist nicht ganz richtig, indem sie nicht berücksichtigt, daß derjenige Teil des Kapillarrohrs, welcher sich über dem Dewar-Gefäß befindet, eine andere Temperatur haben und während der Messung eine andere Temperaturänderung erleiden kann als diejenige, die das Beckmann-Thermometer anzeigt. Da es sich hier indessen nur um einen kleinen Bruchteil des ganzen Volumens der Innenflüssigkeit handelt, so haben wir diesen Umstand bei der Berechnung der Temperaturkorrektion vernachlässigt.

0,044, 0,078 und 0,085 gewesen, und die Korrektion der einzelnen Messung bekommt man einfach durch Multiplizieren der in Tausendstel-Graden ausgedrückten Temperaturänderung mit k_{τ} . Auch hier muß man natürlich mit Vorzeichen rechnen, und es ist leicht einzusehen, daß, wenn die von einer während der Messung eingetretenen Temperatursteigerung herrührende Korrektion positiv gerechnet wird, dieselbe von der direkt gemessenen Verschiebung des Meniskus zu subtrahieren ist. Bezeichnen wir jetzt diese letztere mit h (in den Einheiten der Mikrometerskala ausgedrückt und eine Steigerung positiv gerechnet) und die Temperaturänderung während der Messung mit τ (in Tausendstel-Graden und die Temperatursteigerung positiv gerechnet), so haben wir

$$h \div k_{\tau} \cdot \tau = u$$

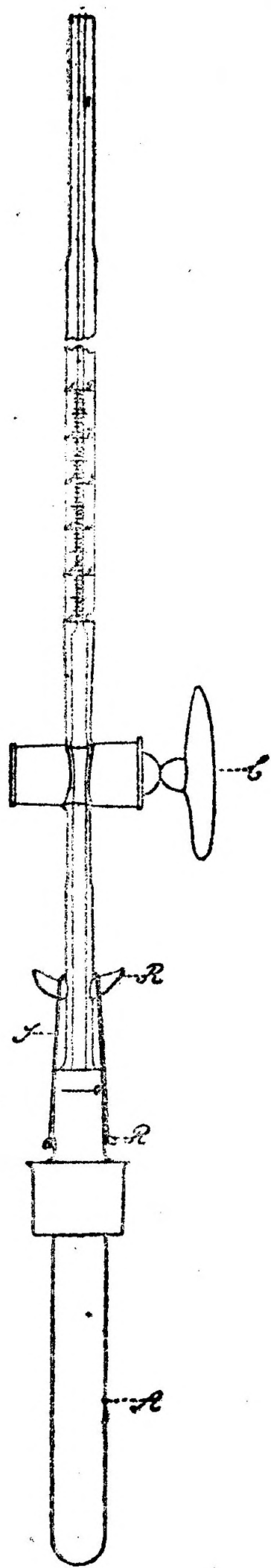
Es ist dieser wegen der Temperaturänderung korrigierte Wert, u , der Verschiebung des Meniskus, welcher in die Formel (S. 47) eingeht.

Nach der Ausführung der letzten Einzelmessung, bei welcher immer dafür Sorge getragen wurde, daß die Innenflüssigkeit eine geraume Zeit, am liebsten ein paar Stunden, unter eben demjenigen Gegendruck stand, welcher dem osmotischen Druck entsprach, wurden zur Analyse Proben sowohl der Innen- als auch der Außenflüssigkeit entnommen. Der Hahn, C, wurde geschlossen, das Osmometer aus der Außenflüssigkeit herausgenommen und danach der Oberteil des Osmometers abgenommen; jetzt wurde möglichst schnell ca. 5 ccm der Innenflüssigkeit herauspipettiert und gewogen, während der übergebliebene Teil derselben ausgegossen und für Wasserstoffionenmessungen verwendet wurde. Zuletzt wurden Proben der Außenflüssigkeit entnommen und gewogen, und dieselben sowie die Proben der Innenflüssigkeit analysiert, indem nach dem in einer früheren Abhandlung¹⁾ beschriebenen Verfahren ihr Gehalt an Ammoniak- und Proteinstickstoff bestimmt wurde. Schließlich bestimmten wir in 100 ccm der Außenflüssigkeit den Inhalt sowohl von «koagulablem» als von «nicht koagulablem» Stickstoff.

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 56.

b) Einzelheiten der Apparatur und die Methodik betreffend.

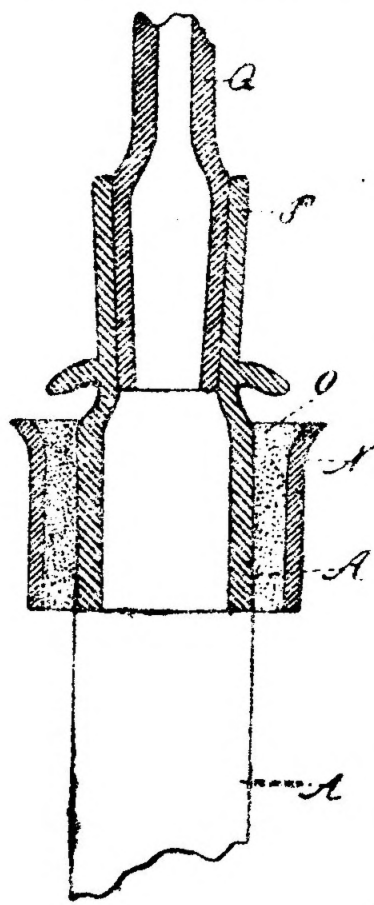
1. Das Osmometer. Die Figuren 2 und 3 geben die wichtigsten Teile des Osmometers in einem größeren Maßstab wieder.



Figur 2.

Das Kollodiumhäutchen, A, welches ca. 15 ccm faßt, wird in ganz derselben Weise wie die früher beschriebenen, größeren Häutchen des Dialysierapparates¹⁾ gemacht, nur sind die Dimensionen des bei der Darstellung benutzten Reagierglases kleiner bemessen. Das Kollodium betreffend, welches wir verwendet haben, ist zu bemerken, daß es uns das letzte Jahr nicht möglich gewesen ist, uns ein Handelspräparat zu verschaffen, das zur Darstellung des Häutchens brauchbar war, auch nicht wenn wir es wie beschrieben²⁾ reinigten. Herr Hans Jessen-Hansen hat dann nach dem von W. Biltz und A. Vegesack³⁾ angegebenen Verfahren durch Nitrieren von Baumwolle ein Kollodium dargestellt, welches nichts zu wünschen übrig ließ.

Figur 3 zeigt, wie das Häutchen an den oberen Teil des Osmometers festgemacht ist. Nachdem das Häutchen, A, vorsichtig über den untersten Rand des Glaskragens, dessen oberer geschliffener Teil an der Figur mit P gemarkt ist, gezogen ist, schiebt man über das Häutchen und den Kragen



Figur 3.

ein Stück dicht schließenden Gummischlauch und über diesen wieder einen gut schließenden Glasring, N. In dieser Weise ist es uns ohne Schwierigkeiten gelungen, das Osmometer voll-

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 34.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Zeitschr. physik. Chemie Bd. 68, S. 364 (1909).

ständig dicht darzustellen, jedenfalls bei solchen Drucken, welche bei unseren Versuchen benutzt wurden. Die Figur 3 zeigt noch außerdem das zugeschliffene Rohr, Q, welches in den Schliff, P, genau hineinpaßt, und welches sich in das geteilte Kapillarrohr verjüngt.

Auf der Figur 2 ist angedeutet, wie das Kapillarrohr mittels der angeschmolzenen, hervorragenden Glasstifte, R, und der Kautschuckschnüre, S, in der richtigen Stellung festgehalten wird. Auch ist der Nullstrich angegeben, welcher den Anfangspunkt der Teilung der Kapillare bezeichnet.

Wird das Häutchen nicht gebraucht, hebt man es (mit aufgesetztem Glaskragen usw.) in Toluolwasser auf.

Ist ein Versuch auszuführen, spült man das Häutchen so gut wie möglich mit der betreffenden Außenflüssigkeit ab, und beläßt es während etwa 10 Minuten in der reinen Außenflüssigkeit ganz eingesenkt. Danach gießt man die Außenflüssigkeit so gut wie möglich ab und bringt die Innenflüssigkeit mittels einer Pipette — vorsichtig, um Luftblasen zu vermeiden — in das Häutchen hinein und füllt es bis zum oberen Rand des Glaskragens. Sodann setzt man das Kapillarrohr vorsichtig — der Hahn, C, offen — und derart auf, daß die Innenflüssigkeit in das Rohr hinaufsteigt, ohne irgendwo Luftblasen zu bilden.¹⁾ Wenn das Kapillarrohr am Platz ist, gießt man mittels einer Kapillarpipette, deren lang ausgezogene Spitze durch das ganze Kapillarrohr bis unter den Hahn herunter reicht, mehr Innenflüssigkeit ins Kapillarrohr, bis sich der Meniskus ungefähr mitten an der Teilung des Rohrs einstellt.²⁾

¹⁾ Das Kapillarrohr muß selbstverständlich vor dem Versuch gereinigt und getrocknet sein; außerdem muß der Schliff mit Vaseline oder Hahnfett eingerieben, jeder Überschuß desselben aber sorgfältigst beseitigt sein, weil sich sonst leicht Luftblasen bilden.

²⁾ Mit einiger Übung bietet diese Operation keine Schwierigkeit, wenn man nur darum besorgt ist, die Kapillarpipette auswendig gut abzuwischen, bevor man sie ins Kapillarrohr hineinsteckt, und weiter dafür sorgt, daß die Pipettenspitze ganz voll von Flüssigkeit ist und daß die Ausströmung erst anfängt, wenn die Spitze in die Flüssigkeit hineintaucht; dadurch wird die Bildung von Luftblasen vermieden. Sollten sich trotz allem irgendwo Luftblasen gebildet haben, dann müssen dieselben mittels

Schließlich legt man die Kautschukschnüre, S. an, stellt das Osmometer in die Außenflüssigkeit ins Dewar-Gefäß hinein (siehe Figur 1, S. 45), schließt sodann den Hahn, C. und mißt die Außenflüssigkeit derart ab, daß ihre Oberfläche genau bei der Nullmarke des Kapillars steht.

Jetzt kann das Kapillarrohr durch den Kautschukschlauch, G (Figur 1), mit dem Gegendruckapparat verbunden werden, wonächst alles für die Messung bereit ist. Wie schon oben bemerkt (S. 46), ist es jedoch zweckmäßiger, das Ganze während einiger Stunden oder am liebsten über Nacht ruhig (mit geschlossenem Hahn C) stehen zu lassen, damit sich vollständiges Temperatur- und Diffusions-Gleichgewicht einstellen kann, und erst dann die Messung vorzunehmen.

Noch ist zu bemerken, daß die Außenflüssigkeit vor dem Versuch mit Toluol geschüttelt und sodann filtriert wird, und daß man während des ganzen Versuchs einen mit Toluol gesättigten kohlenstofffreien Luftstrom durch die Außenflüssigkeit leitet. Dieser Luftstrom stockt nur während des Messens. Da Toluol durch das Kollodiumhäutchen diffundiert, genügt dieser toluolgesättigte Luftstrom, besonders wenn man vor dem Versuch die Innenflüssigkeit mit Toluol sättigt, um sowohl die Außen- als auch die Innenflüssigkeit gegen Fäulnis zu schützen, selbst wenn der Versuch sich über mehrere Tage streckt. Übrigens verrät sich eine eintretende, selbst ganz schwache Fäulnis sofort durch ein Steigen des osmotischen Drucks. Es ist nicht praktisch so viel Toluol anzuwenden, daß sich eine Schicht an der Oberfläche der Außenflüssigkeit findet oder bildet, denn teils wird dies eine genaue Probenahme von der Außenflüssigkeit beim Schluß des Versuches erschweren, teils greift flüssiges Toluol die Kautschukschnüre S stark an.

eines Platindrahtes oder einer trockenen reinen Kapillarpipette weggeschafft werden, indem selbst kleine Luftblasen bei der Messung des osmotischen Druckes zu bedeutenden Fehlern Anlaß geben können. Die Gegenwart solcher lästiger Luftblasen wird indessen leicht dadurch entdeckt, daß es unter solchen Umständen unmöglich ist, übereinstimmende Resultate zu bekommen und zwar auch dann nicht, wenn die Messungen mit ganz kurzen Zeitintervallen vorgenommen werden.

2. Der angewandte Thermostat besteht aus einem rektangulären Kupferkasten, der an zwei einander gegenüberstehenden Seiten mit einem durch die ganze Höhe gehenden Glasfenster versehen ist, welches das Durchsehen durch den Thermostaten ermöglicht. Derselbe ist von solchen Dimensionen ($33 \times 33 \times 42$ cm), daß er zwei Cylindergläser (mrk. F auf der Figur) auf einmal faßt, von welchem jedes ein Dewar-Gefäß mit Osmometer enthält. Die Temperatur des Thermostaten ist bei allen unseren bisherigen Versuchen ca. 18° gewesen, und die Regulierung wird mittels eines langsamen Kaltwasserstromes und durch Erhitzen mit einer elektrischen Glühlampe bewerkstelligt. Die Lampe wird mittels eines üblichen elektrischen Thermoregulators angezündet und erlöscht, selbstverständlich ist der Thermostat mit einem Rührer versehen. Die Temperaturschwankungen von Tag zu Tag sind gewöhnlich weit kleiner als $0,1^{\circ}$ gewesen.

3. Die von der Kapillarwirkung herrührende Steigerung im Kapillarrohrchen bestimmt man mittels einer anderen Kapillare mit bekanntem Durchmesser und für diese Bestimmung gebraucht man den Rückstand der Innenflüssigkeit, welcher beim Füllen des Osmometers übrig blieb, indem man von den kleinen Änderungen der Kapillarwirkung absieht, welche eventuelle Änderungen der Zusammensetzung der Innenflüssigkeit während des Versuches möglicherweise herbeiführen können.

Findet man jetzt bei der Messung der Kapillarwirkung in einem Kapillarrohr mit einem Durchmesser von b mm eine Steighöhe von a cm, und hat das Kapillarrohr des Osmometers einen Durchmesser von b' mm, und ist das spezifische Gewicht der Innenflüssigkeit d_e , so wird die von der Kapillarwirkung herrührende Korrektion, in cm Wasserdruck ausgedrückt, gleich

$$a \cdot d_e \cdot b/b'$$

sein.

e) Beschreibung einer einzelnen Messung.

Um das Verfahren noch mehr zu verdeutlichen, teilen wir hier alle Einzelheiten der Messungen und der Analysen einen einzelnen Versuch, Nr. 61 gemarkt, betreffend mit. Zur

Untersuchung lagen eine Lösung von 6 mal umkrystallisiertem Eialbumin, nebst einer etwa 7n-Lösung reinen Ammoniumsulfats vor. Die Analyse dieser Lösungen hatte gegeben, daß

100 g Eihydratlösung

2,0678 g Proteinstickstoff und

2,6585 » Ammoniakstickstoff

und daß 100 g Ammoniumsulfatlösung

8,1371 g Ammoniakstickstoff

enthielten.

Bei der Umrechnung des Proteinstickstoffs zu Eihydrat gebrauchten wir den Faktor 8,4 und nahmen auf das ans Eihydrat gebundene Ammoniumsulfat keine Rücksicht, indem dieses Verfahren bei der vorläufigen Berechnung hinlänglich genau ist, weil diese hauptsächlich dem Zweck dient, daß man der Außenflüssigkeit dieselbe oder doch annäherungsweise dieselbe Zusammensetzung wie dem Dispersionsmittel beizubringen imstande sein soll. Braucht man weiter für das Umrechnen des Ammoniakstickstoffs zu Ammoniumsulfat den üblichen Faktor 4,7163, bekommt man, daß

100 g Eihydratlösung

17,370 g Eihydrat,

12,538 » $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und

70,092 » Wasser enthalten,

und daß

100 g Ammoniumsulfatlösung

38,377 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und

61,623 » Wasser

enthalten.

Die beim Versuch benutzte Innenflüssigkeit wurde in einem 25 Kubikzentimeter-Kolben gemischt und bestand aus ca. 20 ccm Eihydratlösung (Gewicht 22,203 g), ca. 1 ccm Ammoniumsulfatlösung (Gewicht 1,154 g) nebst Wasser zur Marke (Gewicht des Wassers: 4,065 g). Die Innenflüssigkeit hatte demnach die folgende Zusammensetzung:

	Eihydrat	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Wasser
22,203 g Eihydratlösung	3,857 g +	2,784 g +	15,562 g
1,154 » $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung		0,443 g +	0,711 »
4,065 » Wasser			4,065 »
27,422 g	3,857 g +	3,227 g +	20,338 g

In der Innenflüssigkeit fanden sich also

auf 100 g Wasser 18,964 g Eihydrat
und 15,867 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

und die Außenflüssigkeit war jetzt derart zu bereiten, daß ihr Gehalt an Ammoniumsulfat in 100 g Wasser möglichst angenähert derselbe wie derjenige der Innenflüssigkeit wurde.

Die Außenflüssigkeit wurde dann folgenderweise dargestellt:

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Wasser	
179,70 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung	68,963 g	+ 110,737 g	enthaltend
321,50 > Wasser		321,500 >	
<hr/>			
501,20 g	68,963 g	+ 432,237 g	

Danach enthielt die Außenflüssigkeit

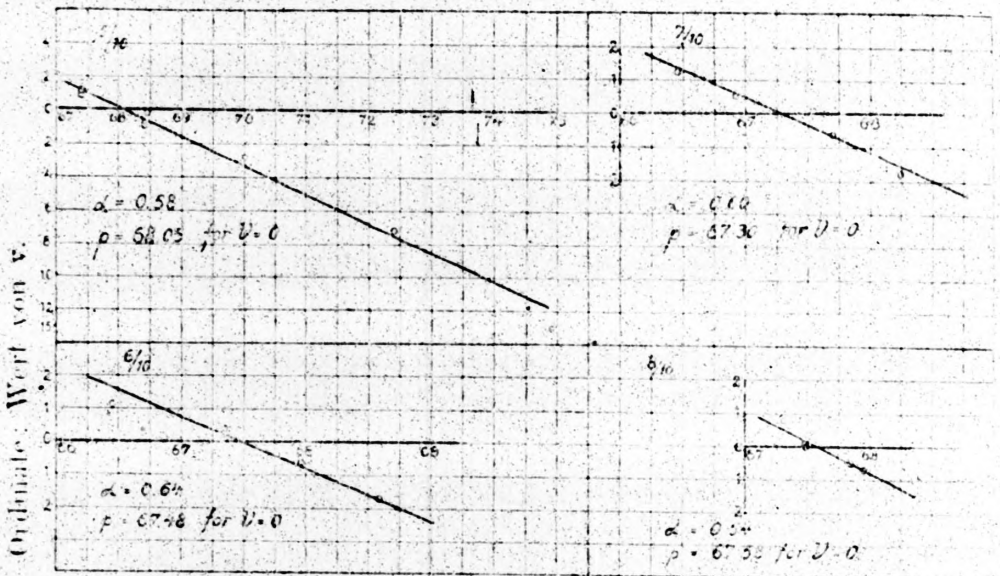
auf 100 g Wasser 15,955 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Nach der Zubereitung wurden sowohl die Innen- als auch die Außenflüssigkeit mit Toluol geschüttelt, und nach einigem Stehenlassen im Eisschrank wurde in demselben der Überschuß von Toluol abfiltriert, wonach die filtrierten Lösungen im Eisschrank verweilten, bis sie, unmittelbar bevor sie ins Osmometer gefüllt, auf 18° erwärmt wurden.

Zur Messung benutzten wir Apparat Nr II. mit dem Häutchen Nr. 6; der Apparat wurde 3. 10. 1914 gefüllt und zusammengestellt, wonächst der Hahn der Osmometerkapillare geschlossen wurde. Die Messungen wurden von 5. 10. bis 8. 10. vorgenommen und die Resultate sind in der Tabelle 53 (S. 58) zusammengestellt.

Die auf der Figur 4 und in der Tabelle 53 angeführten Messungsergebnisse und Berechnungen verstehen sich leicht, wenn man sich der obigen Beschreibung des Verfahrens erinnert, es ist deshalb nur eine einzelne Bemerkung vonnöten. Während der Nacht zwischen dem 5. 10. und dem 6. 10. war die Flüssigkeit in der Osmometerkapillare um ca. 2 cm gestiegen, wahrscheinlich weil der Hahn nicht ganz dicht gewesen war. Vor der ersten Messung am 6. 10. wurde deshalb mittels einer Kapillarpipette soviel der Flüssigkeit herausgenommen, daß der Stand ungefähr derselbe wie am vorhergehenden Tag war.

Betreffs des Messungsergebnisses ersieht man, daß sich während der zwei Tage, welche zwischen der Füllung des Apparats und der ersten Messung verlaufen sind, ein so gut wie vollständiges Diffusionsgleichgewicht eingestellt hat, indem sich der osmotische Druck während der ganzen Meßzeit sehr angenähert konstant erhält. Das kleine, aber sicher nachweisbare Sinken des osmotischen Drucks, welches zwischen dem 5. 10. und dem 6. 10. auftritt, ist doch kaum dem oben erwähnten ganz unbedeutenden Volumenzuwachs zu verdanken, sondern rührt wahrscheinlich davon her, daß das Diffusionsgleichgewicht erst am 6. 10. vollständig erreicht worden ist.



Abszisse: Wert von p .

Figur 4.

Nach beendeter Messung wurden Proben für die Analysen, wie oben erwähnt, entnommen:

Es wurde mittels der Pipette Nr. 1¹⁾ 5 ccm Innenflüssigkeit abgemessen, welche in einem 100 ccm-Meßkolben gewogen, danach mit Wasser bis an die Marke aufgefüllt und wieder gewogen wurden. Nach gutem Schütteln wurden 3×20 ccm von der verdünnten Lösung für die Analyse abgewogen:

¹⁾ Da 5 mit dieser Pipette bei Zimmertemperatur abgemessene Kubikzentimeter Wasser 5,032 g wogen, konnte das spezifische Gewicht der Innenflüssigkeit (de. siehe Tabelle 5b) mit einer Genauigkeit, die für diesen Zweck hinlänglich ist, zu $5,4980 : 5,032 = 1,093$ gesetzt werden.

Gewicht der 5 ccm 5,4980 g	Gewicht der 100 ccm 100,212 g	Gewicht der 20 ccm Kolben Nr. 36: 20,069 g , , 39: 20,065 g , , 44: 20,054 g <hr/> Mittel: 20,063 g
-------------------------------	----------------------------------	---

Die beim Titrieren verwendete Thiosulfatlösung war 1,0035 n 14,01; der Minderverbrauch dieser Lösung war bei der Bestimmung des

	Ammoniakstickstoff	Proteinstickstoff
Kolben Nr. 36	27,69 ccm	17,94 ccm
, , 39	27,64 "	17,82 "
, , 44	27,63 "	17,94 "
<hr/> Mittel	<hr/> 27,653 ccm	<hr/> 17,90 ccm

100 g Innenflüssigkeit enthielten demgemäß:

$$\frac{27,653 \cdot 1,0035 \cdot 100,212 \cdot 100}{20,063 \cdot 5,4980 \cdot 1000} = 2,5210 \text{ g Ammoniakstickstoff (a}_b\text{)}$$

nebst, in derselben Weise berechnet, 1,6319 g Proteinstickstoff (p_b).

Aus der Außenflüssigkeit maßen wir 10 ccm ab, die wir in einem 100 ccm-Meßkolben wogen, danach mit Wasser bis an die Marke nachfüllten und wieder wogen. Nach gutem Schütteln wogen wir für die Analyse 3 × 8,5 ccm¹⁾ der verdünnten Lösung ab:

Gewicht der 10 ccm 10,785 g	Gewicht der 100 ccm 100,563 g	Gewicht der 8,5 ccm Kolben Nr. 46: 8,555 g , , 54: 8,544 g , , 83: 8,609 g <hr/> Mittel: 8,569 g
--------------------------------	----------------------------------	--

Es fand sich kein Proteinstickstoff und beim Titrieren des Ammoniakstickstoffs war der Minderverbrauch an Thio-sulfat-lösung bei dem

Kolben Nr. 46: 26,65 ccm
, , 54: 26,63 "
, , 83: 26,86 "
<hr/> Mittel: 26,713 ccm

¹⁾ Wir maßen hier die zu analysierende Menge derart ab, daß der Ammoniakgehalt der einzelnen Proben demjenigen der Proben der Innenflüssigkeit nach Möglichkeit gleich kam (siehe diese Zeitschrift, Bd. 103, S. 57).

Tabelle 3

(Versuch 61.)

Apparat Nr. II mit Häutchen Nr. 6; spezifisches Gewicht der Innenflüssigkeit (d_0) = 1,03 (siehe S. 56), Kapillarwirkung 0,78 cm (siehe S. 53). Temperatur (C.): $T_{\text{Beckm}} + 15,71$. Der Apparat wurde am 19. 1914 um 4⁴⁵ zusammengesetzt.

Datum; Nummer der Messung	Dauer der Messung in Minuten t	Die ge- messene Änderung des Kapillars- stands während der Zeit t h	Die dem Beck- mann- Thermo- meter ab- gelesene Mittel- tempera- tur $T_{\text{Beckm.}}$	Die wäh- rend der Messung beob- achtete Tempera- turände- rung in $\frac{1}{1000}$ - Graden τ	(Die Kor- rektion pr. $\frac{1}{1000}$ - Grad $k_{\tau} = 0,020$) $k_{\tau} \times \tau$	Die ge- messene und korri- gierte Än- derung d. Kapillar- standes während der Zeit t $h \div k_{\tau} \times \tau$ $= u$	Änderung des Kapillar- standes während 10 Minu- ten $\frac{10u}{t} = v$	Der dem Mano- meter ab- gelesene Wasser- druck in cm p_m	Höhe der Flüssig- keitssäule in der Kapillare in cm h_e	Druck der Flüssig- keitssäule d. Kapil- lare in cm Wasser- druck (d_e ist das spez. Gew. der Lösg.) $h_e \times d_e = p_e$	Der gesamte Gegen- druck in cm Wasser- druck $p_m + p_e$ $= p$	Wert der Größe a in cm Wasser- druck (gra- phisch ermittelt siehe Figur 4) α	Wert in cm Wasser- druck von $\alpha \cdot v$	Der os- motische Druck in cm Wasser- druck $p + \alpha \cdot v$ $= P$	Mittel \div Kapil- larwir- kung
5./10.	1	9	2,566	+ 2	+ 0,04	11,7	13,0	30,50	14,12	15,43	74,93		7,54	(67,39)	68,13 0,78 67,35
	2	19	2,568	+ 3	+ 0,06	13,5	7,1	30,97	14,12	15,43	72,40		4,12	68,28	
	3	12	2,568	+ 2	+ 0,04	3,4	2,8	31,59	14,12	15,43	70,02		1,62	68,40	
	4	21	2,570	0	0	0,5	0,2	32,02	14,11	15,42	68,44	0,58	0,12	68,32	
	5	25	2,570	0	0	2,0	0,8	32,00	14,11	15,42	68,42		0,46	67,96	
	6	21	2,567	5	0,10	1,8	0,9	32,00	14,11	15,42	68,42		0,52	67,90	
	7	10	2,561	3	0,06	1,2	1,2	31,98	14,11	15,42	67,40		0,70	68,10	
	8	40	2,555	11	0,22	3,5	0,9	31,98	14,12	15,43	67,41		0,52	67,93	
6./10.	9	30	2,535	2	0,04	5,1	1,7	31,54	14,68 ¹⁾	16,05	68,59		1,09	67,50	67,46 0,73 66,68
	10	19	2,533	1	0,02	1,2	0,6	31,92	14,68	16,05	67,97		0,38	67,59	
	11	20	2,532	2	0,04	0,8	0,4	31,50	14,69	16,06	67,36	0,64	0,26	67,62	
	12	16	2,530	1	0,02	0,2	0,1	31,50	14,69	16,06	67,36		0,06	67,42	
	13	12	2,529	1	0,02	1,3	1,1	31,40	14,69	16,06	66,46		0,70	67,16	
7./10.	14	26	2,490	1	0,02	3,1	1,2	30,29	14,80	16,18	66,47		0,72	67,19	67,26 0,78 66,48
	15	39	2,493	4	0,08	2,1	0,5	30,73	14,81	16,19	66,92		0,30	67,22	
	16	23	2,496	3	0,06	1,3	0,6	31,52	14,81	16,19	67,71	0,60	0,36	67,35	
	17	21	2,499	2	0,04	3,8	1,8	32,09	14,79	16,17	68,26		1,08	67,18	
	18	36	2,501	1	0,02	0,3	0,1	31,14	14,79	16,17	67,31		0,06	67,37	
8./10.	19	16	2,501	0	0	1,3	0,5	31,15	14,80	16,18	67,33		0,43	67,76	67,59 0,78 66,81
	20	11	2,502	1	0,02	0,8	0,7	31,77	14,80	16,18	67,95		0,38	67,57	
	21	19	2,502	0	0	1,0	0,5	31,67	14,80	16,18	67,85	0,54	0,27	67,58	
	22	26	2,504	2	0,04	0,2	0,1	31,31	14,80	16,18	67,49		0,05	67,54	
	23	135	2,510	11	0,22	0,3	9	31,31	14,80	16,18	67,49		0	67,49	

¹⁾ Siehe S. 55.

100 g Außenflüssigkeit enthielten demgemäß:

2,9169 g Ammoniakstickstoff (a_f).

Außerdem enthielten 100 ccm der Außenflüssigkeit 0,08 mg «koagulablen» Stickstoff und weniger als 0,1 mg «nicht koagulablen» Stickstoff.

Durch elektrometrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration fanden wir dieselbe zu sein:

in der Innenflüssigkeit $h = 13,58 \cdot 10^{-6}$; $p_H = 4,867$ und

» » Außenflüssigkeit $h = 17,91 \cdot 10^{-6}$; $p_H = 4,747$.

Das Resultat des beschriebenen Versuchs wird dann dasjenige, daß eine ammoniumsulfathaltige Eieralbuminlösung von der Zusammensetzung und der Wasserstoffionenkonzentration der Innenflüssigkeit bei $18^\circ, 21(2^\circ, 50 + 15^\circ, 71)$ mit einer Ammoniumsulfatlösung von der Zusammensetzung und Wasserstoffionenkonzentration der Außenflüssigkeit in vollständigem Gleichgewicht ist, wenn auf die Eieralbuminlösung ein Druck lastet, welcher dem Druck einer 66,81 cm hohen Wassersäule von der Zimmertemperatur (20°) gleich ist. Dieser Druck ist deshalb ein Maß des osmotischen Drucks der betreffenden Eieralbuminlösung unter den obwaltenden Umständen.

Aus den erhaltenen Werten von a_b , p_b , a_f und p_f (p_f ist hier gleich 0) läßt sich natürlich r mittels der Formel

$$r = \frac{100 (a_f \div a_b)^2}{a_f \cdot p_b \div a \cdot p_f}$$

berechnen.

Im gegenwärtigen Fall wird

$$r = \frac{100 (2,9169 \div 2,5210)}{2,9169 \cdot 1,6319} = 8,32.$$

d) Berechnung der Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Eieralbuminkonzentration.

Die Gestalt, unter welcher wir das Ergebnis einer Messung des osmotischen Drucks oben zusammengefaßt haben, gibt ein-

*) Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 49.

fach die bei der direkten Messung ermittelten Werte wieder. Bei der Bearbeitung eines größeren Versuchsmaterials ist es indessen des Vergleichs halber notwendig, die direkt erhaltenen Größen derart umzurechnen, daß die Resultate die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Albuminkonzentration veranschaulichen.

Die einfachste und noch dazu die häufigst benutzte Ausdrucksweise der Albuminkonzentration ist diejenige, daß die Konzentration c dem in der Volumeneinheit der Lösung gegenwärtigen Stickstoff proportional und weiter der osmotische Druck P dem c proportional gerechnet wird, derart, daß P gleich $R \cdot T \cdot C$ wird. Man setzt also voraus — ganz wie wir es der Einfachheit wegen bei den oben wiedergegebenen Betrachtungen über den Donnan'schen Gegendruck gemacht haben —, daß das Gesetz van't Hoff's für die hier in Rede stehenden Lösungen gilt. Das Gesetz van't Hoff's gilt indessen nur für ganz schwache Lösungen, wo das Volumen des gelösten Stoffs mit dem des Lösungsmittels verglichen zu vernachlässigen ist. Bei einigermaßen starken Eieralbuminlösungen darf man indessen nicht annehmen, daß dies der Fall ist, und wir haben es deshalb bei unseren Berechnungen vorgezogen, immer das Volumen des Eihydrats mit zu berücksichtigen.

Wie in der Einleitung¹⁾ dieser Reihe von Abhandlungen des näheren beschrieben ist, geben wir aus dem oben erwähnten Grund gewöhnlich die Albuminkonzentration nicht im Verhältnis zum Volumen der Lösung, sondern im Verhältnis zum Volumen oder Gewicht des Dispersionsmittels an. Es ist daselbst erwähnt, daß wir unter dem Ammoniumsulfatgehalt, S , des Dispersionsmittels diejenige Anzahl Gramme Ammoniumsulfat verstehen, welche 100 g Wasser des Dispersionsmittels enthalten, und durch die Eihydratkonzentration, E , die Anzahl Milligramm-Äquivalente Proteinstickstoff pr. 100 g Wasser des Dispersionsmittels. In solchen Fällen — wie z. B. bei der Angabe der Größe des osmotischen Drucks —, wo es mit dem Eihydratgehalt, e , der Volumeneinheit des Dispersionsmittels zu

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 19.

rechnen zweckdienlich ist, wird $\epsilon = E/V_s$, wo V_s dasjenige Volumen des Dispersionsmittels in ccm bei 18° bedeutet, welches 100 g Wasser enthält.¹⁾

Setzen wir jetzt vorläufig voraus, daß die Größe des osmotischen Drucks mit der Konzentration, ϵ , sowie dieselbe oben definiert ist, proportional ist, und nehmen wir weiter an, das jedes einzelne Albuminmolekül oder wie ein Molekül wirkende Albuminpartikel n Stickstoffatome enthält, so wird

$$P = \frac{R \cdot T \cdot \epsilon}{n} = \pi \cdot \epsilon$$

also

$$\pi = \frac{P}{\epsilon} = \frac{P \cdot V_s}{E}$$

wo $\pi (= \frac{R \cdot T}{n})$ den osmotischen Druck pr. Milligramm-Äquivalent Proteinstickstoff pr. Kubikzentimeter Dispersionsmittel angibt. Da wir den Druck in cm Wasserdruck messen und das Kubikzentimeter als Volumeneinheit benutzen, so haben wir bei 18°:

$$R \cdot T = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} T_{18} = \frac{22,412 \times 76 \times 13,596 \times 1 \times 291}{273} = 24685 \text{ cm.}$$

In seiner eingehenden und vorzüglichen Erwähnung der Berechnung des osmotischen Drucks stellt A. Findlay²⁾ eine auf thermodynamischem Weg abgeleitete für ideale Lösungen geltende Gleichung von folgender Form auf:

$$P = \frac{R \cdot T}{V_0} \left(x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots \right),$$

wo V_0 das Molekularvolumen des Lösungsmittels in Kubikzentimeter bei einem Druck von 1 Atmosphäre bedeutet, und wo x den molären Bruchteil gelösten Stoffes oder anders gesagt das Verhältnis zwischen der Zahl der gelösten Moleküle und der gesamten Zahl der gegenwärtigen Moleküle bezeichnet.

Bei der Anwendung auf die von uns untersuchten Lösungen läßt sich diese Gleichung derart vereinfachen, daß sie dieselbe Form wie die von uns oben benutzten annimmt. Setzen wir nämlich E , wie oben, der Anzahl von Milligramm-Äquivalenten Proteinstickstoff pr. 100 g Wasser

¹⁾ Die Berechnung dieser Größen mittels der Analysenresultate betreffend wird teils auf die Einleitung (l. c. S. 10) teils auf die Tabelle 32 (diese Zeitschr., Bd. 103, S. 205) und teils auf die folgende (S. 66) in Einzelheiten mitgeteilte Berechnung verwiesen.

²⁾ A. Findlay, Der osmotische Druck; deutsche Ausgabe von G. Szivessy 1914. S. 39.

des Dispersionsmittels gleich, und bezeichnen wir mit n die Anzahl von Stickstoffatomen in einem Proteinmoleküle. Dasjenige Volumen der Lösung, welches 100 g Wasser enthält, wird dann E/n Milligramm-Moleküle Eieralbumin enthalten, und bezeichnen wir jetzt die Anzahl der Milligramm-Moleküle von Wasser und von Ammoniumsulfat bzw. in dem genannten Volumen der Lösung mit a und mit s ,¹⁾ so können wir den molären Bruchteile x des gelösten Stoffes folgendermaßen zum Ausdruck bringen:

$$x = \frac{\frac{E}{n}}{\frac{E}{n} + a + s}$$

Da nun E/n immer ganz klein ist und jedenfalls $(a + s)$ gegenüber vernachlässigt werden kann, so kann x gleich

$$\frac{E}{n} : (a + s)$$

gesetzt werden.

Da weiter die Größe x unter diesen Umständen einen ganz kleinen Wert bekommt, können all diejenigen Glieder der Gleichung Findlays, die x in höherem Potenzen als 1 enthalten, weggeworfen werden, ohne daß man dadurch einen nennenswerten Fehler einführt. Die Gleichung erhält dann die folgende Form:

$$P = \frac{R \cdot T}{V_0} \cdot \frac{E}{n(a + s)}$$

V_0 bedeutet, weil wir mit Milligramm-Molekülen rechnen, das Volumen eines Milligramm-Moleküles der Lösungs- oder, in diesem Fall, des Dispersionsmittels; letzteres besteht ja aus einer Ammoniumsulfatlösung, welche im Volumen V_s a Milligramm-Moleküle Wasser und s Milligramm-Moleküle Ammoniumsulfat enthält. V_0 kann demgemäß folgenderweise ausgedrückt werden:

$$V_0 = \frac{V_s}{a + s}$$

Wird dieser Ausdruck für V_0 in die Gleichung eingeführt, und erinnert man sich, daß $E/V_s = \epsilon$, bekommt man:

$$P = \frac{R \cdot T (a + s)}{V_s} \cdot \frac{E}{n(a + s)} = R \cdot T \frac{\epsilon}{n}$$

also denselben Ausdruck als den von uns benutzten.

Auch das Verfahren, welches H. N. Morse und seine Mitarbeiter bei ihren Berechnungen anwenden, ist von ähnlicher Art wie das unsrige.

¹⁾ a wird natürlich immer gleich $100000 : 18,02 = \text{ca. } 5550$ sein, während die Größe s von dem Ammoniumsulfatgehalt s abhängig sein wird.

Dieser Forscher¹⁾ gibt nämlich den osmotischen Druck pr. Gramm-Moleküle Zucker pr. Kilogramm Lösungsmittel an, und da letzteres bei den Untersuchungen Morzes Wasser ist, so wird ein Kilogramm nahezu ein Liter gleich sein.

Wenn unsere oben genannte Voraussetzung richtig ist, daß der osmotische Druck mit der Konzentration c proportional ist, dann wird π , welches ja gleich P/c ist, konstant und vom Gehalt der Lösung an diffusiblen Stoffen unabhängig gefunden werden. Wie zu erwarten war, findet man indessen nicht ein konstantes π , sondern dagegen ein π , welches mit der Ammoniumsulfat- und der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung variiert, und die Frage wird dann, wie diese Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung der Lösung und der Größe des π zu erklären ist. Bei unseren diesbezüglichen Überlegungen haben wir besonders drei Verhältnisse im Auge gehabt, welche nach unserem Dafürhalten jedes für sich eine Rolle spielen und nicht außer acht zu lassen sind:

1. Die elektrolytische Dissoziation eventueller Albuminsalze unter Bildung elektrostatisch festgehaltener, diffusibler Ionen; es ist schon in der Einleitung dieser Abhandlung erwähnt worden, daß sowohl Wo. Pauli als auch B. Moore und seine Mitarbeiter (siehe S. 19) in ihren neueren Arbeiten diesem Verhältnis ein besonderes Gewicht beilegen.

2. Die Wirkung eines eventuellen Donnan'schen Gegen-drucks, und

3. eine eventuelle Änderung des Dispersitätsgrads der dispersen Phase; betreffs der Art dieser Änderung haben wir sowohl einer Verminderung des Dispersitätsgrads (z. B. durch Kondensation von zwei oder mehreren Eieralbuminpartikeln) als auch einer Vergrößerung desselben (z. B. durch Zugabe von Salz zu salzfreien oder sehr salzarmen Eieralbuminlösungen) [man vergleiche die Anschauungen Moores und Roafs (S. 14)], unsere Aufmerksamkeit gewidmet.

Es handelt sich also hier um sehr verwickelte Verhältnisse, wo mehr als ein Faktor eine Rolle spielt, und es

¹⁾ H. M. Morse, The osmotic pressure of aqueous solutions (1914) S. 97.

ist deshalb nicht möglich gewesen — trotz des recht ansehnlichen Versuchsmaterials, das uns zu Gebote steht — eine auch nur einigermaßen eingehende Behandlung der quantitativen Seite der Frage durchzuführen. Wir haben uns vorläufig darauf beschränken müssen, darzutun zu suchen, daß die gefundenen Änderungen von π sich mit den oben entwickelten Gesichtspunkten im Einklang erklären lassen.

Man darf hier nicht vergessen, daß die Berechnung von π nicht nur die Kenntnis von P, sondern auch die der Größe von E voraussetzt, und daß die Berechnung dieser letzteren wieder zur Voraussetzung hat, daß man die Faktoren y und z kennt. Nun ist es indessen in einer früheren Abhandlung¹⁾ ausführlich auseinandergesetzt worden, daß die durch einen einzelnen Versuch direkt erhaltenen Analysenresultate nur die Berechnung von r erlauben, während die Werte von y und von z nicht direkt zu ermitteln sind, sondern durch eine Zusammenstellung der Werte von r aus 2 oder mehreren Versuchen geschätzt werden müssen. Die Größen y und z und dadurch E und π sind somit nicht nur von den bei dem betreffenden Versuch erhaltenen Daten abhängig, sondern auch, ob zwar natürlich in kleinerem Maßstab, von den Resultaten einer Reihe von analogen Versuchen. Wir haben dann, wie es im folgenden Abschnitt F des näheren erwähnt werden wird, auf dem vorliegenden Versuchsmaterial fußend, Kurven konstruiert, welche zeigen, wie y und z mit der Ammoniumsulfat- und die Wasserstoffionenkonzentration variieren, und mittels der von diesen Kurven abgeleiteten Werte haben wir die Berechnung von E und π durchgeführt. Es ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, daß ein noch größeres Versuchsmaterial als dasjenige, welches uns im Augenblick zu Gebote steht, den benutzten Kurven irgend eine Änderung beibringen kann, derart, daß die Berechnung von E und π auch zu ändern sein wird. Wir haben es indessen trotzdem zweckmäßig gefunden, die Berechnungen auf der vorliegenden Grundlage durchzumachen, nicht am wenigsten, um dadurch darüber ins klare zu kommen, in

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 50.

welchen Richtungen fortgesetzte Untersuchungen zu wünschen übrig bleiben.

Schließlich möchten wir in diesem Zusammenhang noch betonen, daß die direkt erhaltenen, im vorigen Unterabschnitt (S. 60) beschriebenen Versuchsergebnisse natürlich von einer eventuellen Neuberechnung nicht im mindesten beeinflußt werden. Diese direkt gemessenen Größen müssen die Grundlage einer eventuellen Umrechnung bilden, und sie werden deshalb im folgenden immer bei jedem einzelnen Versuch aufgeführt gefunden werden.

Noch werden wir zur näheren Erläuterung des Verfahrens die Einzelheiten der Berechnung von π mittels der durch den Versuch Nr. 61 erhaltenen Resultate mitteilen. Die Analysen zeigten (siehe S. 57 und S. 60), daß 100 g Innenflüssigkeit

2,5210 g Ammoniakstickstoff (a_b),
und 1,6319 g Proteinstickstoff (p_b)

und daß 100 g Außenflüssigkeit

2,9169 g Ammoniakstickstoff (a_f)

enthielten.

Die Wasserstoffionenkonzentration der Innenflüssigkeit war $13,58 \cdot 10^{-6}$.

Da 2,9169 g Ammoniakstickstoff

$2,9169 \times 4,7163 = 13,757$ g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

entsprechen, werden 100 g Außenflüssigkeit

13,757 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und

86,243 g Wasser

enthalten, und somit finden wir pr. 100 g Wasser

15,951 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (S).

Aus der Figur 10 (S. 122) erhellt es jetzt, daß, wenn $S = 15,951$, wird

$z = 8,69$ für $h = 10 \times 10^{-6}$ und

$z = 8,67$ für $h = 16 \times 10^{-6}$;

für $h = 13,58 \cdot 10^{-6}$ setzen wir demgemäß $z = 8,68$.

Ebenso erhellt es aus der Figur 9 (S. 120), daß, wenn $S = 15,951$, wird

$y = 0,045$ für $h = 10 \times 10^{-6}$

$y = 0,043$ für $h = 16 \times 10^{-6}$;

für $h = 13,58 \cdot 10^{-6}$ setzen wir also $y = 0,044$.

100 g Innenflüssigkeit werden dann die folgende Zusammensetzung haben:

$$\begin{aligned}
 p_b \times z &= 1,6319 \times 8,68 && = 14,165 \text{ g Eihydrat} \\
 a_b \times 4,7163 \div p_b \times y &= 2,5210 \times 4,7163 \\
 &\div 1,6319 \times 0,044 && = 11,818 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \\
 \text{Der Rest ist Wasser} &&& = 74,017 \text{ g Wasser.}
 \end{aligned}$$

Für 100 g Wasser findet man also

$$\begin{aligned}
 &19,137 \text{ g Eihydrat und} \\
 &15,967 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (S_{(i)}).
 \end{aligned}$$

Hieraus ersieht man, daß der Ammoniumsulfatgehalt ($S_{(i)} = 15,967$) im Dispersionsmittel der Innenflüssigkeit demjenigen der Außenflüssigkeit ($S = 15,951$) gleich ist, indem der Unterschied nur etwa $\frac{1}{1000}$ ausmacht und somit kleiner als der Analysenfehler ist. Hieraus folgern wir erstens, daß der Fehler einer eventuellen ungleichen Salzverteilung wegen belanglos ist, und weiter, daß die Werte von z und y , welche mit dem Ammoniumsulfatgehalt der Außenflüssigkeit als Ausgangspunkt abgeleitet sind, auch für die Innenflüssigkeit benutzt werden können.¹⁾

Da $P = 66,81$ cm Wasserdruck (bei 20° gemessen), (siehe Tabelle 53, S. 58), und da V_s (für $S = 15,951$) gleich $107,48^2$ ist, so bekommt man:

$$E = \frac{19,137 \times 1000}{14,01 \times z} = \frac{19137}{14,01 \times 8,68} = 157,37$$

$$\epsilon = \frac{E}{V_s} = \frac{157,37}{107,48} = 1,4642$$

$$\pi = \frac{P}{\epsilon} = \frac{66,81}{1,4642} = 45,63 \text{ cm Wasserdruck (bei } 20^\circ \text{ gemessen).}$$

e) Die Elastizität des Kollodiumhäutchens.

Wie oben erwähnt ist, haben wir die Änderung des Kapillarstandes während 10 Minuten als ein Maß des Ober- oder Unterdrucks betrachtet. Dies ist selbstverständlich nur

¹⁾ Sollte man einen wesentlichen Unterschied in den Werten von S für die Innen- und die Außenflüssigkeit herausbekommen, so ist eine Neuberechnung der Zusammensetzung der Innenflüssigkeit vorzunehmen, indem man den bei der ersten Berechnung erhaltenen Wert für S in der Innenflüssigkeit bei der graphischen Ableitung von z und y benutzt.

²⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 205 (Tabelle 32).

dann richtig, wenn diese Änderung lediglich der Strömung des Dispersionsmittels durch die Wandungen des Kollodiumhäut- chens zu verdanken ist (und weiter, wie oben erwähnt, wenn die Geschwindigkeit der Strömung mit dem Ober- bzw. dem Unterdruck proportional ist). Falls ein Teil der Änderung des Kapillarstandes dagegen der Ausdehnung oder der Zusammen- ziehung des Häutchens während des Messens zuzuschreiben ist, dann werden die einzelnen Messungsergebnisse mit einem größeren oder kleineren Fehler behaftet sein.

Wir haben dies Verhältnis selbstverständlich nicht außer acht gelassen, indem es nicht bezweifelt werden kann, daß das Häutchen eine gewisse Elastizität besitzt. Die uns hier einzig interessierende Frage ist indessen nicht diejenige, ob das Häutchen elastisch ist oder nicht, sondern nur die, ob eine eventuelle Ausdehnung oder Zusammenziehung desselben seinen vollen Umfang sofort erreicht, wenn der Druck ver- größert bzw. verkleinert wird, oder ob außerdem noch eine Nachwirkung stattfindet. Wir müssen uns hier erinnern, daß das Osmometer mit geschlossenem Hahn C (siehe die Figur 1, S. 45) nahezu 24 Stunden vor der ersten Messung steht, und da der Druck im Osmometer schnell eine Größe erreicht, die dem osmotischen Druck nahezu gleich kommt, so ist das Kollodiumhäutchen beim Anfang der Messungen schon eine geraume Zeit einem Druck ausgesetzt gewesen, welcher dem- jenigen, bei welchem die Messungen ausgeführt werden, un- gefähr gleich ist. Das Häutchen hat somit gute Zeit gehabt, dasjenige Volumen anzunehmen, welches dem osmotischen Druck entspricht, und die Volumenänderungen, welche mit den kleinen Druckänderungen während der Messung verknüpft sind, sind nur ganz klein und die entsprechenden Nachwirkungen natürlich noch kleiner.

Ob zwar die hier erwähnte Fehlerquelle deshalb kaum von wesentlicher Bedeutung sein kann, so haben wir doch einige Versuche angestellt, um uns darüber einen Begriff machen zu können, von welcher Größenordnung die von der Elastizität des Häutchens herstammenden Fehler sind. Bei diesen Versuchen, welche mit den Häutchen Nr. 5 und Nr. 7

ausgeführt wurden, schafften wir zuerst vollständiges Gleichgewicht herbei, bestimmten den osmotischen Druck in der üblichen Weise, und sodann untersuchten wir, welche Änderung im Kapillarstand ein gegebener Ober- oder Minderdruck hervorrief, indem wir den Zustand des Häutchens vor dem Anfang der Messung berücksichtigten, und indem wir die Dauer des Messens variierten.

Es zeigte sich dabei, daß eine Änderung des Gegendrucks von 1 cm eine sofortige Änderung des Kapillarstandes von ca. 6 Teilstrichen der Mikrometerteilung (ca. 0,2 mm) hervorrief, wenn wir mit dem Häutchen Nr. 5 arbeiteten, und ein wenig mehr, wenn es dem Häutchen Nr. 7 galt. Es ist somit kein Zweifel darüber, daß die Häutchen eine gewisse Elastizität besitzen, und die Frage wird danach diejenige sein, ob hier nur von einer augenblicklichen Ausdehnung oder Zusammenziehung die Rede ist, oder ob außerdem auch noch eine Nachwirkung stattfindet. Unter den vielen Versuchen, die wir zur Erläuterung dieses Verhältnisses angestellt haben, werden wir nur einen einzelnen anführen, welcher ihnen allen typisch ist. Der Versuch wurde mit dem Häutchen Nr. 5 ausgeführt, und beim Anfang der Messung gab es ein vollständiges Gleichgewicht mit einem Gegendruck von 71,10 cm Wassersäule. Diesen Gegendruck verkleinerten wir um ca. 0,8 cm und beobachteten sodann den Kapillarstand alle fünf Minuten. Das Ergebnis war wie folgt:

Zeitdauer von der Verkleinerung des Gegendruckes in Minuten	Steigerung des Kapillarstandes in Mikrometerteilungen		Die Größe des Minderdrucks in cm-Wassersäule
	in allem	pr. 10 Min.	
0	—	—	0,82
5	5,2	10,4	0,80
10	9,9	9,9	0,79
15	14,8	9,9	0,78
20	19,2	9,6	0,76
25	23,4	9,4	0,75
30	27,5	9,2	0,74
35	31,1	8,9	0,73
40	34,7	8,7	0,72

Diese Zusammenstellung zeigt, daß das Steigen des Kapillarstandes pr. 10 Minuten mit der Zeit abnimmt. Dieses ist wohl zum Teil dem Umstand zu verdanken, daß der Minderdruck, das heißt die treibende Kraft, der Steigerung des Kapillarstandes wegen (33,8 Mikrometerteilungen = 1 mm) abnimmt, die oben erwähnte Nachwirkung spielt aber hier auch eine Rolle. Anfangs der Messung sinkt der Gegendruck um 0,82 cm Wassersäule, und das Häutchen zieht sich demzufolge zusammen; der wesentlichste Teil dieser Zusammenziehung geschieht zwar momentan, allein das Häutchen zieht sich auch später ein wenig zusammen, dergestalt daß die beobachtete Steigerung des Kapillarstandes nicht nur der hineindiffundierten Außenflüssigkeit, sondern auch dem Zusammenziehen des Häutchens zu verdanken ist, und dieses Verhältnis macht sich natürlich während der ersten Minuten nach der Verkleinerung des Gegendrucks am stärksten geltend.

Wir haben nicht wenige Versuche in der Absicht ausgeführt, die Bedeutung dieser Fehlerquelle für die Bestimmung des Nullpunkts oder mit anderen Worten für die Ermittlung des osmotischen Drucks (siehe S. 47 und Figur 4, S. 56) festzulegen, und wir haben gefunden, daß die folgenden Umstände die Genauigkeit der Nullpunktbestimmung beeinflussen:

1. Das erste Ablesen des Kapillarstandes darf nicht sofort nach der Änderung des Gegendrucks, sondern erst nach einigen Minuten vorgenommen werden, damit die Nachwirkung nur klein wird.

2. Zwischen dem ersten und dem letzten Ablesen des Kapillarstandes muß so weit als möglich jede der Einzelmessungen die gleiche Zeit in Anspruch nehmen, derart daß die Nachwirkung immer verhältnismäßig die gleiche Bedeutung erlangt.

3. Der Zustand des Gleichgewichts muß so weit als möglich als Ausgangspunkt der Messung dienen, zwar gibt auch in diesem Falle eine Änderung des Gegendrucks eine größere Verschiebung des Meniskus als diejenige, welche die Diffusion durch die Wandungen des Häutchens verursacht, und der Wert von α (siehe S. 47 und Fig. 4, S. 56) wird demzufolge ein anderer, der Nullpunkt bleibt aber der richtige (d. h.

gleich demjenigen, welchen man finden würde, wenn das Häutchen ohne jegliche Elastizität wäre).

Werden die Messungen unter gehöriger Rücksichtnahme des oben Angeführten angestellt, wird die Bestimmung des Nullpunkts durch die Elastizität des Häutchens nicht oder so gut wie nicht beeinflusst werden. Anders verhält es sich, falls die verschiedenen Einzelmessungen von sehr verschiedener Dauer sind, oder falls man nicht immer die Gleichgewichtslage als Ausgangspunkt benutzt, sondern in einigen Fällen z. B. von einem großen Überdruck zu einem großen Minderdruck hinübergeht oder umgekehrt, was natürlich eine besonders große Nachwirkung zur Folge haben wird.

Als wir unsere ersten Versuche machten, waren wir über die Bedeutung der hier erwähnten Fehlerquelle nicht im Klaren (siehe z. B. die Tabelle 53, S. 58), und es ist auch nicht möglich, sich immer so einzurichten, daß Fehler um der Elastizität des Häutchens willen ganz zu vermeiden sind. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß einige unserer Versuchsergebnisse mit einem aus dieser Quelle stammenden Fehler behaftet sind. Wir meinen indessen annehmen zu dürfen, daß dieser Fehler ohne irgend welche praktische Bedeutung ist, weil es sich bei den oben erwähnten Kontrollversuchen herausgestellt hat, daß wir einen größeren Fehler in der Nullpunktbestimmung als 0,24 cm Wassersäule zu erreichen nicht imstande waren, und zwar auch dann nicht, wenn wir die Beobachtungen der Änderung des Kapillarstandes in der den obigen Regeln am meisten widerstreitenden Weise kombinierten. Da wir uns nimmer — auch nicht bei unseren allerersten Versuchen — so grob gegen die obigen Regeln veründigt haben, so dürfen wir gewiß, auch was unsere ersten Versuche betrifft, die hier erwähnte Fehlerquelle vernachlässigen.

f) Ist das Kollodiumhäutchen dem Eieralbumin gegenüber völlig impermeabel?

Schließlich werden wir noch eine Frage behandeln, auf welche A. von Antropoff in einer vor einigen Jahren publi-

zierten Abhandlung¹⁾ die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Antropoff hat nachgewiesen, daß, sofern die benutzte Membran für den nicht diffusiblen Stoff nicht ganz impermeabel ist, so wird, bei einer Messung des osmotischen Drucks in der üblichen Weise, der Maximaldruck kleiner, bisweilen um ein bedeutendes kleiner als der wirkliche osmotische Druck sein, und zwar auch dann, wenn der diffusible Stoff nur in so kleinen Mengen durch die Membran passiert ist, daß die Konzentration desselben in der Außenflüssigkeit eine ganz geringfügige ist. Dieses hat, zeigt Antropoff, darin seinen Grund, daß für eine nur teilweise semipermeable Membran der Maximaldruck nicht der Druck ist, welcher den Durchgang der Lösungsmittel durch die Membran eben hindert, sondern dagegen derjenige, bei welchem das Volumen des in das Häutchen hineindiffundierenden Lösungsmittels dem Volumen des aus demselben heraustretenden, wenig diffusiblen Stoffes gleich ist. Der Maximaldruck wird also nicht dem osmotischen Druck gleich, sondern kleiner als derselbe sein.

Auch für das von uns eingeschlagene Verfahren wird diese Fehlerquelle von Bedeutung sein, falls die Permeabilität des Häutchens dem Eialbumin gegenüber nicht vernachlässigt werden kann. Eine hinlänglich große Permeabilität wird ja nämlich bewirken, daß der Gegendruck, bei welchem keine Verschiebung des Meniskus zu beobachten ist, nicht denjenigen Druck angibt, bei welchem das Dispersionsmittel weder in das Häutchen hinein noch aus demselben herauswandert, sondern dagegen nur bedeutet, daß während der Einheit der Zeit ein eben so großes Volumen vom Dispersionsmittel in das Häutchen hinein wie vom Eialbumin aus demselben herauswandert. Wir werden deshalb versuchen einzuschätzen, welche Rolle diese Fehlerquelle bei unsern Versuchen spielt.

Bezeichnet δ die Menge des Dispersionsmittels in Kubikmillimetern, welche in der Zeiteinheit (10 Minuten) das Häutchen passiert, wenn der Über- oder Unterdruck 1 cm Wassersäule ist, während Δ die Menge Eihydrat, in Kubikmillimetern gemessen, bezeichnet, welche unter den obwaltenden Umständen in derselben Zeit in die Außenflüssigkeit austritt, so wird

¹⁾ Zeitschr. physik. Chemie, Bd. 76, S. 721 (1911).

$(P \div p) \delta \div \Delta$ die Zunahme des Volumens der Innenflüssigkeit während der Zeiteinheit angeben. Mit den oben (siehe die Unterabschnitte a und c) angewandten Bezeichnungen, wird also

$$(P \div p) \delta \div \Delta = \frac{v \cdot s}{33.8}$$

wo s das Querschnittsareal des Kapillarrohrs in Quadratmillimetern ist, während 33.8 die Mikrometerteilstriche, welche auf 1 Millimeter kommen, bedeutet.

Ist v gleich 0, rechnen wir, daß p gleich P ist, während wir der obigen Gleichung gemäß

$$(P \div p) \delta \div \Delta = 0 \text{ und} \\ p = P \div \frac{\Delta}{\delta}$$

bekommen.

Die Größe Δ kann man durch die Bestimmungen des koagulablen Albumins in der Außenflüssigkeit nach dem Abschluß des Versuchs einschätzen. Es fand sich dann gewöhnlich 0.05—0.20 mg «koagulabler Stickstoff» in 100 ccm Außenflüssigkeit, demgemäß in der ganzen Außenflüssigkeit (etwa 250 ccm) 0.13—0.50 mg, und nur in ganz vereinzelt Fällen haben wir die doppelte Menge gefunden. Ein so großer Gehalt an koagulablem Stickstoff betrachten wir als anormal und als von fehlerhafter Versuchsanordnung herrührend, z. B. davon, daß der Schliff undicht gewesen ist, oder daß sich ein wenig der Innenflüssigkeit beim Anbringen des Kapillarrohrs in den Schliff an die Außenseite des Häutchens gedrängt hat. Rechnen wir indessen mit 1 mg koagulablem Stickstoff in der gesamten Außenflüssigkeit, entspricht dieses — was eine einfache Rechnung gibt — etwa 6.7 cmm Eihydrat, wenn man den Faktor, mit welchem man den Proteinstickstoff, um das Eihydrat zu erhalten, multiplizieren muß, gleich 8.4 und das spezifische Gewicht des Eihydrats gleich 1.26 setzt. Rechnet man jetzt die Versuchsdauer zu 3 Tagen, welches die kürzeste Dauer ist, die wir gebraucht haben, wird die während der Zeiteinheit (10 Minuten) herausdifundierte Menge Eihydrat

$$\Delta = \frac{6.7}{6 \times 2\frac{1}{2} \times 3} = \text{ca. } 0.015 \text{ cmm}$$

sein.

Wenn man Δ kennt, kann man δ berechnen, indem die obige Gleichung gibt:

$$\delta = \frac{\frac{v \cdot s}{33,8} + \Delta}{P \div p}$$

Als Beispiel können wir einige der Einzelmessungen des Versuchs Nr. 61 (Tabelle 53, S. 58) nehmen, in welchen v seinen größten numerischen Wert hat, und in welchen sich deshalb δ am genauesten bestimmen läßt. Bei diesem Versuch gebrauchten wir den Apparat Nr. II, dessen Kapillarrohr ein Querschnittsareal, s , von 3,68 Quadratmillimeter hatte; $\frac{s}{33,8}$ wird also 0,109 Quadratmillimeter.

Rechnen wir jetzt δ nach obiger Formel aus, indem $\Delta = 0,015$ cmm ist, und $P \div p$ gleich $\alpha \cdot v$ (Tabelle 53 drittletzter Stab), bekommen wir die folgenden Werte für δ :

$$\text{Messung Nr. 1: } \delta = \frac{\div 13,0 \cdot 0,109 + 0,015}{\div 7,54} = 0,19$$

$$\text{„ „ 2: } \delta = \frac{\div 7,1 \cdot 0,109 + 0,015}{\div 4,12} = 0,18$$

$$\text{„ „ 7: } \delta = \frac{+ 1,2 \cdot 0,109 + 0,015}{+ 0,70} = 0,21$$

$$\text{„ „ 13: } \delta = \frac{+ 1,1 \cdot 0,109 + 0,015}{+ 0,70} = 0,19$$

δ (im Mittel): 0,19 cmm,

Kehren wir jetzt zum Ausdruck

$$p = P \div \frac{\Delta}{\delta}$$

zurück, kann derselbe in diesem Fall wie

$$p = P \div \frac{0,015}{0,19} = P \div 0,08$$

geschrieben werden.

Man ersieht somit, daß der Fehler, den wir begehen, indem wir $P = p$ setzen, wenn $v = 0$, ohne jegliche Bedeutung ist, und dies dessenungeachtet, daß wir in unserer Berechnung vorausgesetzt haben, daß das Häutchen für Eihydrat eine ganz abnorm große Durchlässigkeit gehabt hat. Im folgenden lassen wir deshalb diese Fehlerquelle ganz außer acht, weil

sie, was die von uns benutzten Kollodiumhäutchen betrifft, ganz belanglos ist.

B. Zeigt eine Eieralbuminlösung von gegebener Zusammensetzung immer denselben osmotischen Druck?

Bei der Beantwortung der hier gestellten Frage haben wir teils die eventuellen Änderungen des osmotischen Drucks einer Albuminlösung während der Aufbewahrung und teils die eventuellen Variationen des osmotischen Drucks verschiedener Eieralbuminpräparate im Auge gehabt. Das Verfahren bei der experimentellen Beantwortung der Frage mußte selbstverständlich dasjenige sein, den osmotischen Druck sowohl von verschiedenen Eieralbuminproben als auch von derselben Probe in verschiedenen Altersstufen zu bestimmen, indem man so weit als tunlich immer die Messung unter identischen Bedingungen σ : bei derselben Konzentration des Ammoniumsulfats, der Wasserstoffionen und des Eieralbumins, und natürlich auch bei derselben Temperatur ausführte. Es ist nun indessen eine überaus heikle, um nicht zu sagen unmögliche Sache, identische Versuchsbedingungen innezuhalten bei solchen Versuchen, welche mit Zwischenräumen von vielen Monaten und mit Ausgangsmaterialien (Eieralbumin- und Ammoniumsulfatlösungen) verschiedenen Ursprungs und Zusammensetzung auszuführen sind, und noch dazu mit einer Methodik, die einen durch Diffusion zwischen einer Innen- und einer Außenflüssigkeit hervorgebrachten Gleichgewichtszustand verlangt. Glücklicherweise verlangt unser Zweck nicht, daß der Anspruch auf identische Versuchsbedingungen in seiner vollen Strenge aufrecht erhalten wird, indem es möglich erscheint, durch kleine Korrekturen der Messungsergebnisse eventuelle Variationen der Versuchsumstände zu berücksichtigen. Wie es in den folgenden Abschnitten näher erwähnt wird, läßt sich nämlich die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von den einzelnen Versuchsumständen graphisch ausdrücken, und mittels des betreffenden Kurvenmaterials können dann die genannten Korrekturen ohne Schwierigkeiten beschafft werden.

In der Tabelle 54 (S. 78) haben wir eine Reihe Messungen zusammengestellt, welche uns dazu besonders geeignet

erschienen, die Frage zu beleuchten, welche uns im gegenwärtigen Abschnitt beschäftigt. Einige der in der Tabelle aufgeführten Versuche sind eben zu diesem Zweck angestellt worden, andere aber gehören zu Versuchsreihen, welche ganz andere Zwecke verfolgen. Das Material ist dadurch reichhaltiger geworden, andererseits aber ist es bisweilen notwendig gewesen, ziemlich große Korrekturen anzuwenden, weil die betreffenden Versuchsumstände ziemlich weit von denjenigen entfernt waren, welche wir als für diese Reihe normal gewählt haben, nämlich eine Ammoniumsulfatkonzentration dem $S = 15,6$ entsprechend, eine Wasserstoffionenkonzentration der Innenflüssigkeit von $13 \cdot 10^{-6}$ und eine Eieralbuminkonzentration, welche $\epsilon = 1,2-1,8$ entsprach.

Wenn man sich der im vorhergehenden Abschnitt gegebenen ausführlichen Beschreibung des Verfahrens bei den Messungen und bei der Berechnung des osmotischen Drucks erinnert (siehe S. 53 und S. 66), verlangt das Zahlenmaterial keine weitere Erklärung; nur wird es vonnöten sein, ein paar Bemerkungen hinzuzufügen mit Bezug auf das Verfahren bei der Korrektur des gefundenen Wertes von π (die drei letzten senkrechten Stäbe der Tabelle).

Der drittletzte senkrechte Stab der Tabelle enthält die Korrektur, welche zu π addiert werden muß, um denjenigen Wert zu bekommen, welchen π gehabt haben würde, falls S den Wert 15,6 gehabt hätte, während die Versuchsumstände übrigens unverändert blieben; diese Korrektur erhält man mittels der Figur 5 (S. 89). Im ersten Versuch (Nr. 57) der Tabelle z. B. ist $S = 14,719$; die mittlere Kurve der Figur 5 ($h = 13 \cdot 10^{-6}$ entsprechend) zeigt, daß man für $S = 14,719$, $\pi = 48,06$ hat, während π für $S = 15,6$ gleich 46,80 ist, die Korrektur wird deshalb: $46,80 \div 48,06 = \div 1,26$. Die Korrekturen in diesem Stab sind sämtlich in dieser Weise ermittelt. Da die drei Kurven der Figur 5, welche bei den Wasserstoffionenkonzentrationen $25 \cdot 10^{-6}$, $13 \cdot 10^{-6}$ und $5 \cdot 10^{-6}$ die Abhängigkeit zwischen S und π darstellen, nahezu parallel sind, jedenfalls auf demjenigen Teil, welcher hier in Betracht kommt, so ist es bei der Bestimmung der Korrektur erlaubt, sich

ohne weiteres der mittleren Kurve zu bedienen, welche dem $h = 13 \cdot 10^{-6}$ entspricht, auch wenn die Wasserstoffionen-konzentration von diesem Wert wesentlich abweicht.

Laut ganz desselben Prinzips, allein unter Benutzung der Figur 6 (S. 94) sind die Korrekturen des vorletzten Stabs der Tabelle ermittelt.¹⁾

Durch Addition dieser Korrekturen an den experimentell ermittelten Wert von π ist schließlich der korrigierte Wert desselben bestimmt, und es sind natürlich diese, im letzten Stab der Tabelle aufgeführten, korrigierten Werte von π , welche man vergleichen muß, wenn man die uns hier beschäftigende Frage zu beantworten sucht. Eine Durchsicht des letzten Stabs der Tabelle zeigt jetzt, daß die korrigierten Werte von π sogar in vorzüglichem Einklang stehen, indem die Abweichung vom Mittel nur in einem Fall 1 cm übersteigt und gewöhnlich weit kleiner ist. Es ist kein Zweifel darüber, daß diese Abweichung innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler fällt, sodaß demgemäß die Folgerung erlaubt sein muß, daß die von uns untersuchten Eieralbuminlösungen unter den für die Reihe angelegten «normalen Versuchsbedingungen» immer denselben osmotischen Druck zeigen.

Fragt man jetzt, welcher Art die untersuchten Lösungen von Eieralbumin sind, so geben die ersten Stäbe der Tabelle darüber Aufklärung. Aus dem zweiten Stab der Tabelle geht hervor, daß wir zwei Lösungen von nicht dialysiertem Eieralbumin (gemarkt I. D. Æ . 1 und I. D. Æ . 7) und eine Lösung von dialysiertem Eieralbumin (D. Æ . 4 gemarkt), und diese Lösungen auf sehr verschiedenen Altersstufen untersucht haben. Es ist schon in einer vorhergehenden Abhandlung²⁾ erwähnt worden, daß wir die mit Toluol versetzten Eieralbuminlösungen in Eis im Eisschrank aufheben, und daß es

¹⁾ Aus dem sechsten senkrechten Stab der Tabelle, von rechts gerechnet, erhellt es, daß ϵ in den verschiedenen Versuchen von ca. 1,2 bis ca. 1,8 variiert hat. Diese Variation verlangt indessen — wie es aus einer Versuchsreihe, welche im Abschnitt E (siehe S. 100 näher erwähnt wird, hervorgeht —, keine Anbringung einer Korrektur an π .

²⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 53.

Tabelle
Der osmotische Druck einiger Albuminlösungen

Die Nummer des Versuchs	Die angewandte Eieralbuminlösung		Experimentator. Die Nummer des Osmometers u. des Häutchens	Bei der Analyse wurde gefunden			Die Ammoniumsulfatgehalt der Außenflüssigkeit in g pr. 100 g Wasser S	
	Art und Marke	Alter in Tagen		in 100 g Außenflüssigkeit	in 100 g Innenflüssigkeit	Die Wasserkonzentration der Innenflüssigkeit h · 10 ⁶		
57	I. D. Æ. 1	15	Chr. I 3	2,7205	2,2693	1,9100	12,16	14,719
58	» 1	16	» II 6	2,5848	2,1772	1,9090	13,15	13,883
59	» 1	20	» II 6	2,4761	2,0933	1,8698	12,71	13,222
61	» 1	24	» II 6	2,9169	2,5210	1,6319	13,58	15,951
87	» 1	175	Golds. II 6	2,8636	2,4884	1,6046	11,14	15,614
88	» 1	175	» III 3	2,8559	2,4637	1,6534	10,96	15,566
89	» 1	182	» II 6	2,8632	2,4778	1,6315	11,51	15,612
90	» 1	182	» III 3	2,8659	2,4754	1,6429	10,45	15,629
137	I. D. Æ. 7	18	» II 6	2,8319	2,4648	1,5064	13,43	15,415
138	» 7	18	» III 3	2,8321	2,3651	1,9706	13,84	15,416
163	» 7	407	Pal. IX 5	2,8382	2,4432	1,6775	14,45	15,455
164	» 7	407	» VII 7	2,8324	2,4468	1,6547	13,06	15,418
103	D. Æ. 4	80	Golds. II 6	2,9621	2,5983	1,4847	10,50	16,239
110	» 4	129	» III 3	2,5747	2,2663	1,4299	11,59	13,822
111	» 4	174	» II 6	2,5653	2,2577	1,4142	12,42	13,764
127	» 4	216	» II 6	2,8880	2,5519	1,4061	4,85	15,768
165	» 4	690	Pal. IX 5	2,6501	2,3270	1,4927	4,54	14,284
166	» 4	690	» VII 7	3,3234	2,9084	1,4732	4,61	18,588

mit ungefähr der gleichen Zusammensetzung.

Die den ermittelten Werten von h und S entsprechenden Werte von			Die Innenflüssigkeit enthält demnach pr. 100 g Wasser			$\epsilon = \frac{E}{V_s}$	Osmotischer Druck in cm Wassersäule			
z Fig.	y (Fig.)	V _s (Tab.)	Ammoniumsulfat in g S _(i)	Ei-hydrat in g E _(i)	Milligr.-Äquival. Proteinstoff E = $\frac{E}{E(i) \cdot 1000}$ 14,01 · z		P. (gemessen)	$\pi = \frac{P}{\epsilon}$	Die Korrektur in cm, welche dem π addiert werden muß, um d. Messung auf S h = 15,6 u. h = 13 · 10 ⁻⁶ zu beziehen	
1,69	0,045	106,87	14,587	22,804	187,30	1,7526	86,16	49,16	÷ 1,26 ÷ 0,40	47,50
1,69	0,045	106,45	13,908	22,660	186,12	1,7484	86,29	49,35	÷ 2,45 + 0,05	46,95
1,70	0,046	106,13	13,231	21,998	180,47	1,7005	84,18	49,50	÷ 3,25 ÷ 0,12	46,13
1,68	0,044	107,48	15,967	19,137	157,37	1,4642	66,81	45,63	+ 0,50 + 0,27	46,40
1,69	0,044	107,31	15,681	18,744	153,95	1,4346	68,00	47,40	+ 0,01 ÷ 0,92	46,49
1,69	0,044	107,29	15,586	19,394	159,29	1,4847	69,60	46,88	÷ 0,02 ÷ 1,00	45,86
1,69	0,044	107,31	15,651	19,106	156,93	1,4624	69,28	47,37	+ 0,01 ÷ 0,70	46,68
1,69	0,044	107,32	15,654	19,262	158,21	1,4742	72,26	49,02	+ 0,02 ÷ 1,25	47,79
1,69	0,044	107,21	15,342	17,376	142,72	1,3312	61,69	46,34	÷ 0,30 + 0,20	46,24
1,69	0,044	107,21	15,414	23,849	195,88	1,8271	85,15	46,60	÷ 0,30 + 0,38	46,68
1,69	0,044	107,23	15,477	19,706	161,86	1,5095	70,95	47,00	÷ 0,22 + 0,60	47,38
1,69	0,044	107,22	15,464	19,391	159,27	1,4855	69,99	47,12	÷ 0,30 0,00	46,82
1,69	0,044	107,63	16,272	17,224	141,47	1,3144	60,78	46,24	+ 0,95 ÷ 1,25	45,94
1,70	0,045	106,42	13,811	16,170	132,66	1,2466	63,19	50,69	÷ 2,50 ÷ 0,68	47,51
1,70	0,046	106,40	13,724	15,956	130,91	1,2304	62,09	50,46	÷ 2,58 ÷ 0,30	47,58
1,69	0,044	107,39	15,795	16,119	132,39	1,2328	62,77	50,92	+ 0,20 ÷ 5,27	45,85
1,69	0,045	106,65	14,330	17,042	139,98	1,3125	70,10	53,41	÷ 1,92 ÷ 5,55	45,94
1,68	0,043	108,81	18,562	17,383	142,94	1,3137	63,02	47,97	+ 4,90 ÷ 5,42	47,45

Mittel: 46,7

dadurch möglich ist, den Abbau des Eieralbumins durch Mikroorganismen zu hindern. Dagegen ist es nicht zu vermeiden, daß ein größerer oder kleinerer Teil des Albumins sich während des Stehenlassens in denaturierter Form ausscheidet. Was die nicht dialysierten Proben betrifft, welche reichliche Mengen von Ammoniumsulfat enthalten, handelt es sich gewöhnlich; selbst nach vielen Monaten, nur um Denaturieren ganz minimaler Mengen, die dialysierten, nahezu ammoniumsulfatfreien Eieralbuminlösungen aber sind weit weniger stabil.

So enthielt diejenige Probe dialysierter Eieralbuminlösung, von welcher in der Tabelle 54 die Rede ist, schon nach 80 tägiger Aufbewahrung einen bedeutenden Niederschlag, dessen Menge sich nach und nach vermehrte, jedoch nach 216 Tagen kaum mehr als einige wenige Prozente der ganzen Eieralbuminmenge ausmachte. Anders nach 690-tägiger Aufbewahrung. Der Niederschlag war dann sehr bedeutend, und eine quantitative Bestimmung ergab, daß nicht weniger als etwa 58% des gesamten Eieralbumins in denaturiertem Zustand ausgeschieden war. Um in den Versuchen Nr. 165 und Nr. 166 einigermaßen die gleiche Eieralbuminkonzentration wie in den übrigen Versuchen zu erhalten, war es deshalb hier vonnöten, nach dem Abfiltrieren des gebildeten Niederschlags eine passende Menge festen Ammoniumsulfats im Filtrat zu lösen, statt, wie in den übrigen Versuchen, die Eieralbuminlösung mit einer passenden Menge Ammoniumsulfatlösung zu versetzen. Die Messungsergebnisse dieser beiden Versuche zeigen nun, daß das noch in Lösung gegenwärtige Eieralbumin einen völlig normalen osmotischen Druck ausübt. Es scheinen somit beim Denaturieren keine Zwischenprodukte zwischen dem genuinen und dem denaturierten Eieralbumin gebildet zu werden, jedenfalls keine, welche sich durch Änderungen des osmotischen Drucks der Lösung kund tun.

Wir müssen doch darauf aufmerksam machen, daß sich die Lösung gleichzeitig mit der Denaturierung des Eieralbumins auch noch in einer anderen Beziehung verändert hatte: die Wasserstoffionenkonzentration hatte sehr bedeutend abge-

nommen (siehe achten senkrechten Stab), indem sie nach der Denaturierung nur $4-5 \cdot 10^{-6}$ war, während sie vor derselben $10-12 \cdot 10^{-6}$ betrug. Versuch Nr. 127, welchen wir mit der Eieralbuminlösung ausführten, bevor eine wesentliche Denaturierung eingetreten war, geht in eine Versuchsreihe ein, welche, um den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den osmotischen Druck zu studieren, ausgeführt wurde (siehe Abschnitt D), und das Versuchsgemisch war mit Ammoniakwasser versetzt worden; darin liegt die Ursache der niedrigen Wasserstoffionenkonzentration der Lösung in diesem Versuch. Dieser letztere Versuch ist in der Tabelle 54 um des Vergleichs mit den Versuchen Nr. 165 und Nr. 166 willen mit aufgenommen, alle drei Versuche aber fallen ja der niedrigen Wasserstoffionenkonzentration der Versuchsgemische wegen etwas außerhalb der übrigen.¹⁾

¹⁾ Den genaueren Zusammenhang der Denaturierung des Eieralbumins mit der Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung haben wir vorläufig nicht studiert, wir erinnern aber daran, daß wir zu hervorgezogen haben, welche andeuten könnten, daß bei Denaturierung wiederholten Malen (diese Zeitschr., Bd. 103, S. 71 und S. 247) Verhältnisse des Eieralbumins Ammoniak abgespalten wird. Die Menge desselben ist indessen nicht hinlänglich, die bedeutende Änderung der Wasserstoffionenkonzentration allein zu bewirken, indessen ist es aber natürlich nicht ausgeschlossen, daß auch andere Stoffe als Ammoniak beim Denaturieren freigemacht werden. Diesbezüglich zeigen die hier beschriebenen Versuche nur, daß solche eventuell freigemachten Stoffe diffusibel sein müssen, da sie den osmotischen Druck nicht beeinflussen.

Es muß doch hier bemerkt werden, daß die Außenflüssigkeiten keinen besonders großen Gehalt weder an «koagulablem» noch an «nicht koagulablem Proteinstickstoff» zeigten (100 ccm Außenflüssigkeit enthielten in Nr. 165: 0,05 mg und in Nr. 166: 0,04 mg «koagulablen Stickstoff» nebst in Nr. 165: 0,18 mg und in Nr. 166: 0,21 mg «nicht koagulablen Stickstoff»).

Es ist deshalb möglich, daß die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration nicht oder nur teilweise dem hier hervorgezogenen Verhältnis zu verdanken, sondern in irgend einer anderen Weise zu erklären ist. Als eine naheliegende Möglichkeit nennen wir diejenige, daß das denaturierte Eieralbumin mehr Schwefelsäure als Ammoniak gebunden hat. Ebenfalls muß man sich erinnern, daß das Glas durch einen so langen Zeitraum wie denjenigen, von welchem hier die Rede ist, greifbare Mengen alkalischer Stoffe abgeben kann.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß im dritten Stab der Tabelle mitgeteilt ist, von wem die osmotischen Messungen ausgeführt sind, und welche verschiedenen Osmometer und Kollodiumhäutchen bei den Messungen gebraucht worden sind. Man sieht, daß die in der Tabelle verzeichneten Versuche von drei verschiedenen Experimentatoren (den Herren J. A. Christiansen, S. Goldschmidt und S. Palitzsch) mit fünf verschiedenen Osmometern und mit vier verschiedenen Kollodiumhäutchen ausgeführt sind, und daß demgemäß auch nicht in dieser Beziehung von irgend welcher Einseitigkeit die Rede sein kann.

Wir meinen deshalb aus unseren hier erwähnten Versuchen die Folgerung ziehen zu dürfen, daß eine Eieralbuminlösung gegebener Zusammensetzung immer einen und denselben konstanten osmotischen Druck zeigt.

C. Der Einfluß der Ammoniumsulfatkonzentration auf die Größe des osmotischen Drucks.

Zur Beleuchtung des Einflusses, welchen die Konzentration des Ammoniumsulfats auf die Größe des osmotischen Drucks einer Eieralbuminlösung ausübt, haben wir in jeder der Tabellen 55, 56 und 57 eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, bei welchen die Ammoniumsulfatkonzentration variierte, während die sonstigen Versuchsumstände ungefähr die gleichen blieben.

Die Tabellen sind nach ganz demselben Prinzip wie die Tabelle 54 ausgearbeitet, und haben deshalb keine eingehende Erklärung nötig. Im neunten senkrechten Stab findet man den Wert von S , der innerhalb jeder Reihe variablen Größe. Jede Reihe entspricht seiner besonderen Wasserstoffionenkonzentration bzw. $13 \cdot 10^{-6}$, $25 \cdot 10^{-6}$ und $5 \cdot 10^{-6}$, da aber die Wasserstoffionenkonzentration der Innenflüssigkeit — wie es aus dem achten senkrechten Stab der Tabellen erhellt — der für die Reihe erwählten normalen Wasserstoffionenkonzentration nicht genau gleich ist, so ist der ermittelte Wert von π mittels der Figur 6 (S 94) derart korrigiert, daß der korrigierte Wert von π , welchen man im letzten senkrechten Stab der Tabellen findet, denjenigen Wert anzeigt, den π haben würde.

wenn die Wasserstoffionenkonzentration die der Reihe normale wäre, und die Versuchsumstände übrigens unverändert blieben.¹⁾

Bei der Bestimmung der benutzten Korrekturen haben wir immer die voll aufgezeichnete Kurve der Figur 6 benutzt, obgleich diese Kurve nur bei einer dem $S = 15,6$ entsprechenden Ammoniumsulfatkonzentration gültig ist. Wie im folgenden Abschnitt erwähnt wird, ist nämlich diese Ammoniumsulfatkonzentration die einzige, bei welcher das vorliegende Versuchsmaterial hinreichend groß ist, daß man eine genaue Kurve über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf der Grundlage der Versuchsergebnisse konstruieren kann. Andererseits zeigt die gestrichelte Kurve der Figur 6, welche für eine dem $S = 4,3$ entsprechende Ammoniumsulfatkonzentration gilt, zu dessen genauer Konstruktion uns aber nicht hinlänglich viele Versuche zu Gebote stehen, einen mit der Hauptkurve ungefähr parallelen Verlauf, und wir meinen deshalb, daß die Fehler der kleinen Korrekturen, von welchen in den Tabellen 55, 56 und 57 die Rede ist, nur von unwesentlicher Bedeutung sind.

Übrigens unterlassen wir nicht zu bemerken, daß wir uns des prinzipiell Unrichtigen unseres Verfahrens wohl bewußt sind, wenn wir in den obigen Versuchen die Figur 6 bei der Bestimmung der Korrekturen benutzen, während wir später (siehe S. 94) die auf der Grundlage der Versuche in den Tabellen 55, 56 und 57 gezeichneten Kurven (Figur 5) als Hilfskurven bei der Konstruktion der Figur 6 benutzten. Wir sehen indessen keinen anderen Ausweg als den hier befolgten, und wir meinen auch nicht, daß wir dadurch Fehler von wesentlichem Belang einführen. Bei der Bestimmung der Korrekturen — sowohl im einen wie im anderen Fall — handelt es sich nämlich, was jede einzelne Tabelle betrifft, nur um eine und dieselbe kleine Partie der bei der Korrekturenbestimmung benutzten Kurve, und der Verlauf der Kurve in diesem kleinen Abschnitt ist nicht nur mittels der dieser Partie entsprechenden Versuche bestimmt, sondern von dem ganzen bei der Konstruktion der Kurve benutzten Versuchsmaterial abhängig.

Wir meinen daher, daß, wenn zwar die eingeführten Korrekturen nur annähernd richtig sind, so geben doch die korrigierten Werte von π eine bessere Übersicht über diejenigen Verhältnisse, zu deren Erläuterung die Versuche angestellt worden sind, als die nicht korrigierten Werte von π , es darf aber nicht vergessen werden, daß diese letzteren die Grundlage bilden, auf welcher das Ganze fußt, und daß es dieselben sind, an welche man bei einer eventuellen späteren Neubearbeitung des Versuchsmaterials zurückgreifen muß.

¹⁾ Aus dem fünften senkrechten Stab der Tabelle, von rechts gerechnet, erhellt es, daß ϵ in den verschiedenen Versuchen nur von etwa 1,2 bis etwa 1,5 variiert hat; diese Variation verlangt — wie es schon oben (siehe S. 77 Anm.) genannt ist — keine Korrektur von π .

Tabelle

Die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der

Die Nummer des Versuchs	Die angewandte Eieralbuminlösung		Experimentator. Die Nummer des Osmometers u. des Häutchens	Bei der Analyse wurde gefunden			Der Ammoniumsulfatgehalt der Außenflüssigkeit in g pr. 100 g Wasser S	
	Art und Marke	Alter in Tagen		in 100 g Außenflüssigkeit	in 100 g Innenflüssigkeit			
				Ammoniakstickstoff in g (a_p)	Ammoniakstickstoff in g (a_b)	Proteinstickstoff in g (p_b)		Die Wasserkonzentration der Innenflüssigkeit, h $\cdot 10^6$
98	D. Æ. 4	59	Golds. III 3	4,1399	3,6342	1,4392	10,33	24,262
104	„ 4	80	„ III 3	4,0020	3,5101	1,4647	10,21	23,266
62	I. D. Æ. 1	26	Chr. I 3	3,5104	3,0188	1,6388	12,22	19,841
112	D. Æ. 4	174	Golds. III 3	3,3241	2,9358	1,3928	11,64	18,592
97	„ 4	58	„ II 6	3,2861	2,8746	1,4870	10,33	18,341
103	„ 4	80	„ II 6	2,9621	2,5983	1,4847	10,50	16,239
61	I. D. Æ. 1	24	Chr. II 6	2,9169	2,5210	1,6319	13,58	15,951
90	„ 1	182	Golds. III 3	2,8659	2,4754	1,6429	10,45	15,629
87	„ 1	175	„ II 6	2,8636	2,4884	1,6046	11,14	15,614
89	„ 1	182	„ II 6	2,8632	2,4778	1,6315	11,51	15,612
88	„ 1	175	„ III 3	2,8559	2,4637	1,6534	10,96	15,566
163	„ 7	407	Pal. IX 5	2,8382	2,4432	1,6775	14,45	15,455
164	„ 7	407	„ VII 7	2,8324	2,4468	1,6547	13,06	15,418
137	„ 7	18	Golds. II 6	2,8319	2,4648	1,5064	13,43	15,415
110	D. Æ. 4	129	„ III 3	2,5747	2,2663	1,4299	11,59	13,822
111	„ 4	174	„ II 6	2,5653	2,2577	1,4142	12,42	13,764
105	„ 4	86	„ II 6	2,1341	1,8792	1,4744	10,86	11,192
96	„ 4	52	„ III 3	1,6859	1,4813	1,5384	10,52	8,638
146	„ 7	72	„ III 3	0,8816	0,7779	1,4823	13,37	4,338
95	„ 4	52	„ II 6	0,8581	0,7590	1,5433	10,40	4,217
94	„ 4	46	„ III 3	0,5312	0,4736	1,5835	11,27	2,570
93	„ 4	46	„ II 6	0,3579	0,3228	1,5815	10,12	1,717
82	„ 3	90	Chr. II 6	0,1881	0,1688	1,7714	14,45	0,895
92	„ 4	32	Golds. III 3	0,1786	0,1626	1,5614	11,32	0,849
81	„ 3	90	Chr. III 3	0,09363	0,08617	1,7781	15,67	0,444
91	„ 4	32	Golds. II 6	0,09219	0,08690	1,5997	10,84	0,437

55.

Ammoniumsulfatkonzentration ($h = 13 \times 10^{-6}$).

Die den ermittelten Werten von h und S entsprechenden Werte von			Die Innenflüssigkeit enthält demnach pr. 100 g Wasser			$\epsilon = \frac{E}{V_s}$	Osmotischer Druck in cm Wassersäule			
z (Fig. 10 S. 122)	y (Fig. 9 S. 120)	V_s (Tab. 32 Bd. 108, S. 205)	Ammoniumsulfat in g $S_{(i)}$	Ei-hydrat in g $E_{(i)}$	Milligr.-Äquivalent Proteinstickstoff E $\frac{E}{E_{(i)} \cdot 1000}$ $\frac{E}{14,01 \cdot z}$		P (gemessen)	$\pi = \frac{P}{\epsilon}$	Die Korrektion in cm, welche dem π addiert werden muß um die Messung auf $h = 13 \cdot 10^{-6}$ zu beziehen	Korrigierter Wert von π (auf $h = 13 \cdot 10^{-6}$ bezogen)
8,69	0,040	111,75	24,260	17,763	145,90	1,3056	39,63	30,35	÷ 1,35	29,00
8,69	0,040	111,23	23,307	17,983	147,70	1,3279	43,94	33,09	÷ 1,40	31,69
8,69	0,042	109,45	19,792	19,892	163,38	1,4927	59,25	39,69	÷ 0,36	39,33
8,69	0,043	108,81	18,602	16,331	134,14	1,2328	52,97	42,97	÷ 0,62	42,35
8,69	0,043	108,69	18,337	17,561	144,24	1,3271	58,19	43,85	÷ 1,35	42,50
8,69	0,044	107,63	16,272	17,224	141,47	1,3144	60,78	46,24	÷ 1,25	44,99
8,68	0,044	107,48	15,967	19,137	157,37	1,4642	66,81	45,63	+ 0,27	45,90
3,69	0,044	107,32	15,654	19,262	158,21	1,4742	72,26	49,02	÷ 1,25	47,77
8,69	0,044	107,31	15,681	18,744	153,95	1,4346	68,00	47,40	÷ 0,92	46,48
8,69	0,044	107,31	15,651	19,106	156,93	1,4624	69,28	47,37	÷ 0,70	46,67
8,69	0,044	107,29	15,586	19,394	159,29	1,4847	69,60	46,88	÷ 1,00	45,88
8,69	0,044	107,23	15,477	19,706	161,86	1,5095	70,95	47,00	+ 0,60	47,60
8,69	0,044	107,22	15,464	19,391	159,27	1,4855	69,99	47,12	0,00	47,12
8,69	0,044	107,21	15,342	17,376	142,72	1,3312	61,69	46,34	+ 0,20	46,54
8,70	0,045	106,42	13,811	16,170	132,66	1,2466	63,19	50,69	÷ 0,68	50,01
8,70	0,046	106,40	13,724	15,956	130,91	1,2304	62,09	50,46	÷ 0,30	50,16
8,72	0,049	105,15	11,220	16,409	134,31	1,2773	67,93	53,18	÷ 1,06	52,12
8,75	0,052	103,93	8,672	16,904	137,89	1,3268	73,13	55,12	÷ 1,25	53,87
8,62	0,046	101,97	4,306	15,279	126,51	1,2407	69,17	55,75	+ 0,18	55,93
8,67	0,050	101,92	4,215	16,098	132,53	1,3003	73,71	56,69	÷ 1,30	55,39
8,24	0,036	101,20	2,568	15,391	133,56	1,3198	75,37	57,11	÷ 0,80	56,31
7,84	0,028	100,84	1,716	14,397	131,07	1,2998	75,65	58,20	÷ 1,45	56,75
7,48	0,017	100,50	0,891	15,410	147,06	1,4633	79,49	54,32	+ 0,60	54,92
7,33	0,018	100,48	0,842	13,033	126,92	1,2631	70,69	55,97	÷ 0,78	55,19
7,15	0,012	100,32	0,4431	14,629	146,04	1,4557	79,54	54,64	+ 1,08	55,72
6,92	0,014	100,31	0,4375	12,502	128,95	1,2855	73,10	56,87	÷ 1,06	55,81

Tabelle

Die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der

56.

Ammoniumsulfatkonzentration ($h = 25 \times 10^{-6}$).

Die Nummer des Versuchs	Die angewandte Eieralbuminlösung		Experimentator. Die Nummer des Osmometers u. des Häutchens	Bei der Analyse wurde gefunden				Der Ammoniumsulfatgehalt der Außenflüssigkeit in g pr. 100 g Wasser S	Die den ermittelten Werten von h und S entsprechenden Werte von			Die Innenflüssigkeit enthält demnach pr. 100 g Wasser			Osmotischer Druck in cm Wassersäule				
	Art und Marke	Alter in Tagen		Ammoniakstickstoff in g (a_f)	Ammoniakstickstoff in g (a_b)	Proteinstickstoff in g (p_b)	Die Wasserkonzentration der Innenflüssigkeit, h $h \cdot 10^6$		z (Fig. 10 S. 122)	y (Fig. 9 S. 120)	V_s (Tab. 32 Bd. 103, S. 205)	Ammoniumsulfat in g $S_{(i)}$	Ei-hydrat in g $E_{(i)}$	Milligr.-Äquivalent. Proteinstickstoff E $E = \frac{E_{(i)} \cdot 1000}{14,01 \cdot z}$	$\epsilon = \frac{E}{V_s}$	P (gemessen)	$\pi = \frac{P}{\epsilon}$	Die Korrektion in cm, welche dem π addiert werden muß um die Messung auf $h = 25 \cdot 10^{-6}$ zu beziehen	Korrigierter Wert von π (auf $h = 25 \cdot 10^{-6}$ bezogen)
117	D. Æ. 4	191	Golds. II 6	3,6570	3,2233	1,3968	24,83	20,842	8,68	0,041	109,97	20,823	16,670	137,08	1,2465	37,02	29,70	÷ 0,05	29,65
114	» 4	180	» III 3	3,5442	3,1277	1,3862	23,50	20,070	8,67	0,041	109,57	20,050	16,398	135,00	1,2321	42,03	34,11	÷ 0,41	33,70
108	» 4	96	» III 3	3,3339	2,9207	1,4400	22,49	18,657	8,67	0,042	108,85	18,584	16,917	139,27	1,2795	49,62	38,78	÷ 0,67	38,11
116	» 4	185	» III 3	2,9205	2,5654	1,3985	25,41	15,974	8,66	0,042	107,49	15,874	15,963	131,57	1,2240	52,02	42,50	+ 0,10	42,60
113	» 4	180	» II 6	2,5399	2,2425	1,4071	23,07	13,609	8,66	0,042	106,32	13,606	15,764	129,93	1,2221	53,45	43,74	÷ 0,51	43,23
115	» 4	185	» II 6	2,0750	1,8344	1,4404	24,49	10,848	8,65	0,042	104,98	10,883	15,781	130,22	1,2404	60,24	48,56	÷ 0,15	48,41
107	» 4	96	» II 6	1,7510	1,5445	1,4266	22,59	9,002	8,65	0,042	104,10	8,981	15,341	126,59	1,2160	62,02	51,00	÷ 0,65	50,35
129	» 4	224	» II 6	0,8837	0,7829	1,4612	23,33	4,349	8,39	0,028	101,97	4,342	14,578	124,03	1,2163	61,92	50,91	÷ 0,45	50,46
122	» 4	205	» III 3	0,5253	0,4701	1,5212	25,06	2,541	8,16	0,018	101,18	2,564	14,536	127,15	1,2567	64,27	51,14	+ 0,03	51,17
121	» 4	205	» II 6	0,3576	0,3186	1,4924	25,23	1,715	8,02	0,015	100,84	1,711	13,831	123,10	1,2207	61,45	50,34	+ 0,05	50,39
84	» 3	97	Chr. III 3	0,1887	0,1666	1,8041	26,79	0,898	7,86	0,011	100,50	0,901	16,672	151,40	1,5065	75,32	50,00	+ 0,43	50,43
120	» 4	200	Golds. III 3	0,1770	0,1597	1,4803	25,83	0,842	7,83	0,011	100,48	0,841	18,221	120,52	1,1994	61,84	51,56	+ 0,23	51,79
83	» 3	97	Chr. II 6	0,09237	0,08201	1,7908	29,51	0,438	7,80	0,009	100,81	0,4328	16,806	149,21	1,4875	70,85	47,63	+ 1,15	48,78
119	» 4	200	Golds. II 6	0,08840	0,08010	1,4865	26,36	0,419	7,76	0,009	100,81	0,4136	13,093	120,43	1,2006	56,22	46,83	+ 0,35	47,18

Tabelle

Die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der

Die Nummer des Versuchs	Die angewandte Eieralbuminlösung		Experimentator. Die Nummer des Osmometers u. des Häutchens	Bei der Analyse wurde gefunden			Der Ammoniumsulfatgehalt der Außenflüssigkeit in g pr. 100 g Wasser S	
	Art und Marke	Alter in Tagen		in 100 g Außenflüssigkeit		Die Wasserstoffkonzentration der Innenflüssigkeit, h · 10 ⁶		
				Ammoniakstickstoff in g (a _p)	Ammoniakstickstoff in g (a _b)			Proteinstickstoff in g (p _b)
167	D. A. 4	701	Pal. IX 5	3,5673	3,1509	1,4048	3,78	20,228
166	» 4	690	» VII 7	3,3234	2,9084	1,4732	4,61	18,588
127	» 4	216	Golds. II 6	2,8880	2,5519	1,4061	4,85	15,768
165	» 4	690	Pal. IX 5	2,6501	2,3270	1,4927	4,54	14,284
106	» 4	87	Golds. III 3	2,5593	2,2587	1,4675	7,73	13,727
168	» 4	701	Pal. VII 7	1,9407	1,7324	1,6089	4,06	10,076
133	» 4	235	Golds. II 6	0,8889	0,7918	1,4386	5,50	4,376

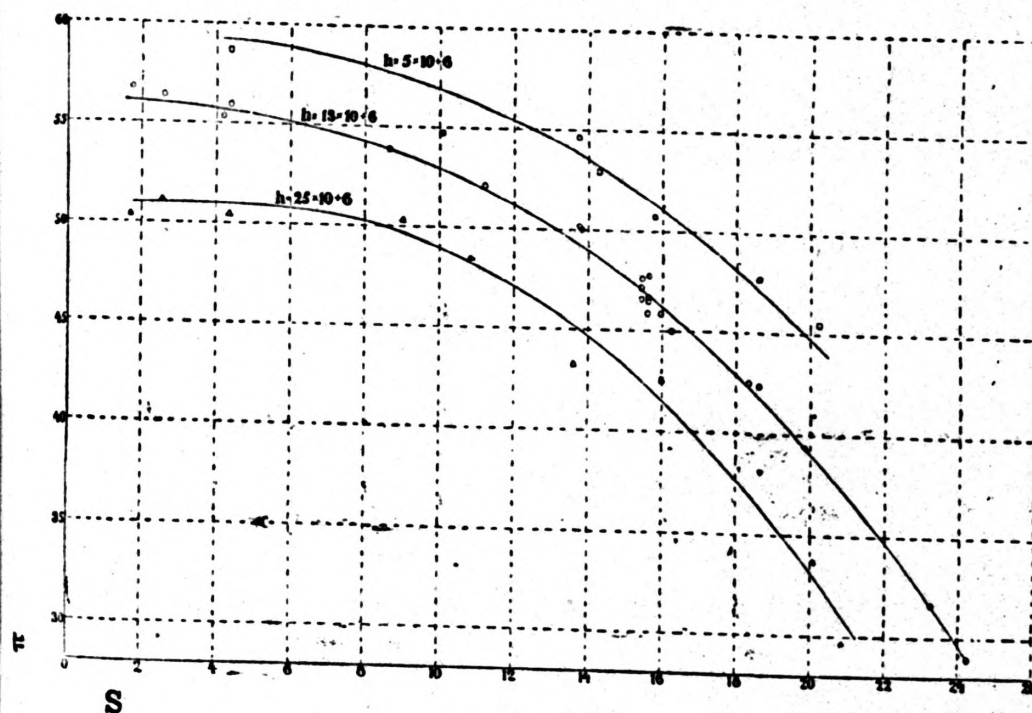
Die in den Tabellen 55, 56 und 57 zusammengestellten Versuchsergebnisse sind auf der Figur 5 graphisch dargestellt, indem der korrigierte Wert von π (der letzte senkrechte Stab der Tabellen) als Ordinate, und S (der neunte senkrechte Stab der Tabellen) als Abszisse benutzt sind.

Wie auf der Figur 5 angegeben, entspricht jede der drei Kurven ihrer eigenen Wasserstoffkonzentration, und man ersieht sofort, daß die mittlere Kurve, welche der Wasserstoffkonzentration $13 \cdot 10^{-6}$ entspricht, die am genauesten ermittelte ist, indem die ihre Konstruktion betreffenden Messungen bedeutend zahlreicher sind, als es bei den anderen Kurven der Fall ist. Ebenfalls ersieht man, daß wir bei dieser Wasserstoffkonzentration Messungen mit höheren Ammoniumsulfatkonzentrationen vorgenommen haben als bei den beiden anderen. Die Ammoniumsulfatkonzentration der betreffenden zwei Versuche (Nr. 98 und Nr. 104, Tabelle 55) war so hoch, daß die Innenflüssigkeit nach der Ausnahme des Osmometers

57.

Ammoniumsulfatkonzentration ($h = 5 \times 10^{-6}$).

Die den ermittelten Werten von h und S entsprechenden Werte von			Die Innenflüssigkeit enthält demnach pr. 100 g Wasser			$\epsilon = \frac{E}{V_s}$	Osmotischer Druck in cm Wassersäule			
z (Fig. S. 122)	y (Fig. S. 120)	V _s (Tab. Bd. 103 S. 205)	Ammoniumsulfat in g S _(i)	Ei-hydrat in g E _(i)	Milligr.-Äquivalent Proteinstickstoff E = $\frac{E(i) \cdot 1000}{14,01 \cdot z}$		P (gemessen)	$\pi = \frac{P}{\epsilon}$	Die Korrektion in cm, welche dem π addiert werden muß um die Messung auf $h = 5 \cdot 10^{-6}$ zu beziehen	Korrigierter Wert von π (auf $h = 5 \cdot 10^{-6}$ bezogen)
8,69	0,042	109,65	20,279	16,726	137,38	1,2529	58,50	46,69	÷ 1,20	45,49
8,68	0,043	108,81	18,562	17,383	142,94	1,3137	63,02	47,97	÷ 0,32	47,65
8,69	0,044	107,39	15,795	16,119	132,39	1,2328	62,77	50,92	÷ 0,17	50,75
8,69	0,045	106,65	14,330	17,042	139,98	1,3125	70,10	53,41	÷ 0,45	52,96
8,71	0,048	106,38	13,810	16,679	136,68	1,2848	67,51	52,55	+ 2,10	54,65
8,76	0,052	104,61	10,392	18,111	147,57	1,4107	78,51	55,65	÷ 0,90	54,75
8,74	0,055	101,99	4,363	15,009	122,57	1,2018	69,95	58,20	+ 0,45	58,65



Figur 5.

während der elektrometrischen Messung einen Teil des Eihydrats in krystallinischer Form ausschied; während der osmotischen Messung war die Lösung indessen völlig krystallfrei, und der stete Verlauf der Kurve zeigt, daß die Messungsergebnisse dieser beiden Versuche mit den durch die übrigen Versuche erhaltenen Ergebnissen in bester Übereinstimmung stehen.

Betreffs der beiden anderen und ganz besonders der oberen Kurve ist zwar das Versuchsmaterial spärlicher, es kann aber doch kaum bezweifelt werden, daß die drei Kurven im wesentlichen parallel laufen, was bedeuten muß, daß der Einfluß der Ammoniumsulfatkonzentration auf den osmotischen Druck innerhalb des untersuchten Gebiets von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig ist.

Bezüglich der Größe des osmotischen Drucks in solchen Eieralbuminlösungen, welche nur ganz kleine Mengen von Ammoniumsulfat enthalten, haben wir bisher nur einige wenige Versuche ausgeführt, deren Resultate wir vorläufig nicht in zufriedenstellender Weise zu erklären vermögen, und welche wir daher nur mit ein paar Worten erwähnen mögen. Es handelt sich um die vier Versuche, die zu unterst in jeder der Tabellen 55 und 56 angeführt sind; ein Blick auf den bei diesen Versuchen erhaltenen korrigierten Werten von π zeigt, daß π hier mit der Ammoniumsulfatkonzentration ein wenig abnimmt, besonders tritt dieses Verhältnis in der Tabelle 56 zutage. Auf der anderen Seite geht aus einer Versuchsreihe, welche im Abschnitt E (S. 100) erwähnt werden wird, hervor, daß eine Eieralbuminlösung, die nahezu ammoniumsulfatfrei ist, einen weit größeren osmotischen Druck zeigt, als diejenigen ammoniumsulfathaltigen Lösungen, mit welchen die hier beschriebenen Versuche angestellt sind. Es wird ohne weitere Versuche nicht möglich sein, eine Erklärung dieser scheinbar einander widerstreitenden Resultate zu geben, und wir haben daher die genannten 8 Versuche auf die Figur 5 nicht aufgenommen.

Das Hauptresultat der in diesem Abschnitt erwähnten Versuche meinen wir dann folgendermaßen ausdrücken zu

können: Innerhalb des Gebiets der Ammoniumsulfat- und der Wasserstoffionenkonzentrationen, über welches unsere Versuche sich ausdehnen, nimmt π (der osmotische Druck pro Milligramm-Äquivalent Proteinstickstoff pro Kubikzentimeter Dispersionsmittel) mit wachsender Ammoniumsulfatkonzentration ab; erst bei einem einigermaßen großen Gehalt an Ammoniumsulfat ($S = \text{ca. } 8$) beginnt jedoch diese Abnahme des osmotischen Drucks Fahrt zu nehmen, sodann wird sie aber mit steigender Ammoniumsulfatkonzentration stetig und stark fortgesetzt.

Worin ist jetzt der Grund zu suchen, weshalb der osmotische Druck sinkt, wenn die Ammoniumsulfatkonzentration steigt? In der Einleitung ist auseinandergesetzt worden (siehe S. 37), welchen Einfluß die Dissoziation eventueller Proteinsalze zusammen mit dem «Donnan'schen Gegendruck» auf die gemessene Größe des osmotischen Drucks ausübt. Es ist daselbst nachgewiesen worden, daß die genannten Faktoren unter sonst gleichen Umständen bewirken werden, daß der gemessene osmotische Druck immer kleiner wird, wenn die Ammoniumsulfatkonzentration steigt, jedenfalls innerhalb einer gewissen Grenze. Man könnte daher beim ersten Anblick versucht sein, die Erklärung des Sinkens des Werts von π mit anwachsenden Werten von S in einer solchen kombinierten Wirkung von einer Dissoziation des Proteinsalzes und einem «Donnan'schen Gegendruck» zu suchen. Eine nähere Überlegung zeigt indessen, daß diese Erklärung wenig wahrscheinlich ist. Es ist nämlich in der Einleitung gezeigt worden, daß bei einer passenden Wasserstoffionenkonzentration, welche wahrscheinlich von derjenigen, die der untersten Kurve der Figur 5 entspricht, nicht wesentlich verschieden ist, die genannten Faktoren keine Rolle spielen, ganz unangesehen, welche die Ammoniumsulfatkonzentration der Lösung ist. A priori kann man aber nicht annehmen, daß dies auch der Fall sein kann, was diejenigen Versuche betreffen, die bei schwächeren Wasserstoffionenkonzentrationen ausgeführt sind, und die durch die beiden oberen Kurven der Figur 5 wiedergegeben sind;

nichtsdestoweniger sind diese Kurven der untersten sehr nahe parallel. Dieses parallelen Verlaufs aller drei Kurven wegen wird es uns erlaubt erscheinen, die Versuchsergebnisse der drei Versuchsreihen in derselben Weise zu erklären, und wir meinen daher, daß die mehrmals genannten Faktoren auch bei den den beiden oberen Kurven der Figur 5 entsprechenden Versuchen keine wesentliche Rolle spielen. Eine solche Annahme steht dann auch in gutem Einklang mit dem oben (S. 34) hervorgehobenen Verhältnis, daß die Dissoziation des Proteinsalzes und der «Donnan'schen Gegendruck» nur oder doch wesentlich nur bei schwachen oder doch ziemlich schwachen Ammoniumsulfatkonzentrationen eine wesentliche Bedeutung haben. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Ammoniumsulfatkonzentration in den acht zu unterst in den Tabellen 55 und 56 aufgeführten Versuchen so klein ist, daß es hier die erwähnten Faktoren mit in Betracht zu ziehen notwendig wird, und daß wir hier den Weg haben, auf welchem die Erklärung der oben erwähnten, scheinbar einander widerstreitenden Resultate zu suchen ist (siehe auch Abschnitt E, S. 100).

Die wesentlichste Ursache des mit steigender Ammoniumsulfatkonzentration beobachteten Sinkens des osmotischen Drucks ist nach unserem Dafürhalten, was die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche betrifft, in einem mit wachsender Ammoniumsulfatkonzentration abnehmenden Dispersitätsgrad der dispersen Phase zu suchen, oder anders gesagt, dieses Sinken ist einer mit der Ammoniumsulfatkonzentration wachsenden Kondensation von zwei oder vielleicht von mehreren Eihydratpartikeln zu einer einzelnen Partikel zu verdanken. Diese Kondensation, stellen wir uns vor, wird mittels der divalenten SO_4 -Gruppe etabliert, und da die Kurven der Figur 5 zeigen, daß der osmotische Druck der Lösung ungefähr zur Hälfte verkleinert wird, wenn der Ammoniumsulfatgehalt so stark vergrößert wird, daß die Krystallisation des Eihydrats anfängt (siehe

S. 90), so liegt es nahe, das Verhältnis ganz einfach dadurch zu erklären, daß die Eihydratpartikeln, je nachdem die Ammoniumsulfatkonzentration wächst, unter Bildung eines Eihydratsulfats je zwei und zwei zusammentreten, welches Sulfat dann, wenn die Konzentration eine angemessene Größe erreicht hat, auskrystallisiert.

Geht man von dieser Auffassung aus, so versteht man leicht, daß — bei einer gegebenen Konzentration des Ammoniumsulfats — die Kondensation um so weiter vorgeschritten sein muß, je größer — natürlich innerhalb einer gewissen Grenze — die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ist, und daß der osmotische Druck daher, wie es auch aus der Figur 5 hervorgeht, bei einer gegebenen Ammoniumsulfatkonzentration desto kleiner sein muß, je größer die Wasserstoffionenkonzentration ist.

Als Stütze unserer Auffassung können wir außerdem anführen, daß eine Reihe von Messungen, welche in einer folgenden Abhandlung veröffentlicht werden, gezeigt haben, daß der osmotische Druck einer ammoniumchloridhaltigen Eieralbuminlösung durch eine Vergrößerung des Ammoniumchloridgehalts nur eine ganz unwesentliche Abnahme erfährt. Der Grund dazu, meinen wir, ist derjenige, daß es in diesem Fall keinen divalenten Säurerest gibt, der die Eihydratpartikeln verknüpfen kann.

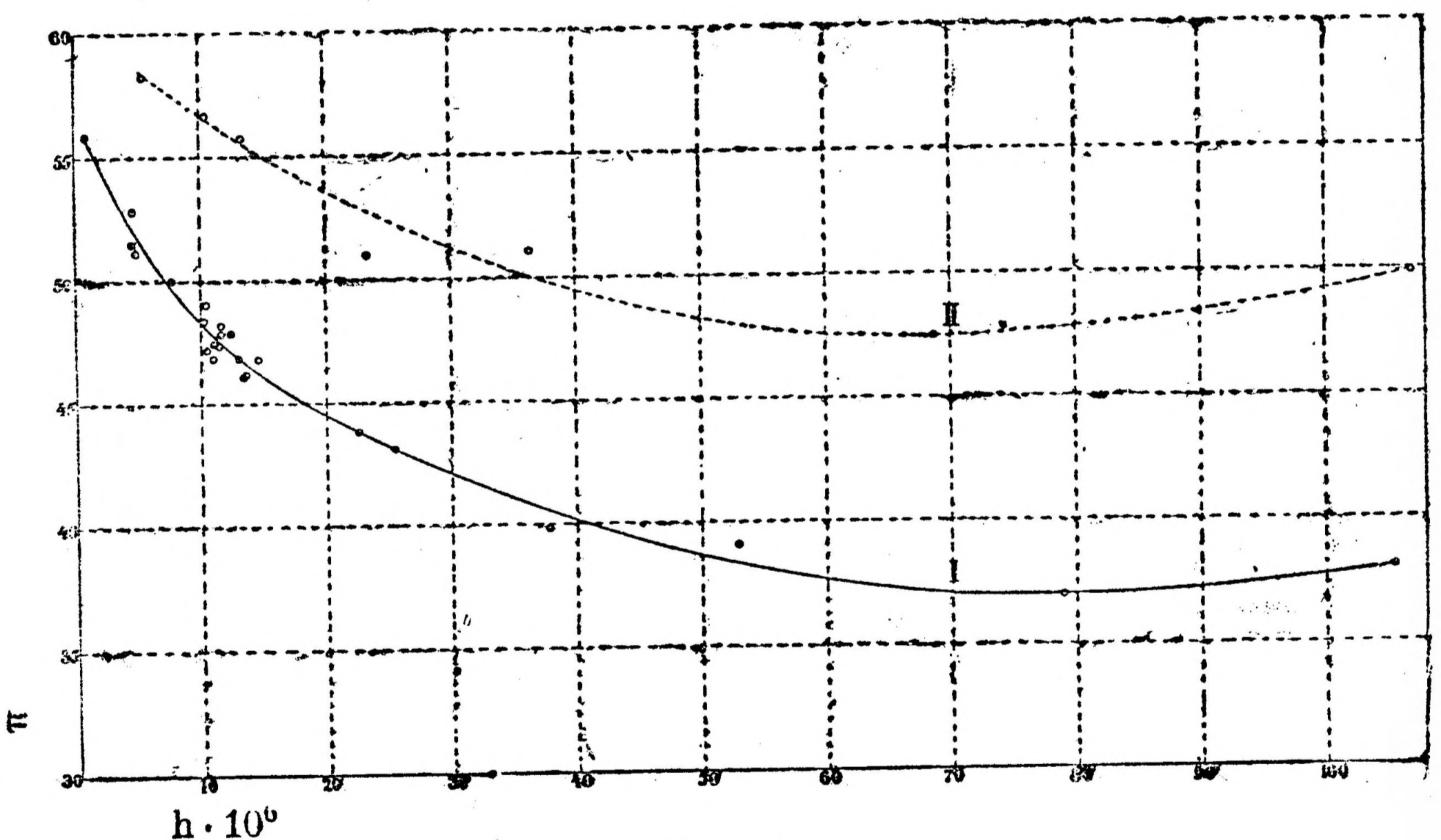
Schließlich mögen wir nur anführen, daß die oben mitgeteilte Auffassung des Krystallisationsprozesses mit den in einer früheren Abhandlung¹⁾ entwickelten Anschauungen über die Zusammensetzung des auskrystallisierten Eihydrats im schönsten Einklang steht.

D. Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den osmotischen Druck.

In jeder der Tabellen 58 und 59 haben wir eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, um den Einfluß zu beleuchten, welchen die Wasserstoffionenkonzentration auf die Größe des

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 256.

osmotischen Drucks einer Eieralbuminlösung ausüben, wenn die übrigen Versuchsumstände konstant erhalten werden. Die in der Tabelle 58 wiedergegebene Reihe, für welche die Ammoniumsulfatkonzentration, $S = 15,6$, als die «normale» erwähnt ist, enthält eine so große Anzahl von Versuchen, daß wir meinen, die graphische Wiedergabe dieser Reihe (Figur 6 I, die voll aufgezeichnete Kurve) als einen ziemlich genauen Ausdruck der gesuchten Abhängigkeit bei der für diese Reihe normalen Ammoniumsulfatkonzentration betrachtet werden darf. Dagegen enthält die in der Tabelle 59 mitgeteilte Reihe, in welcher die «normale» Ammoniumsulfatkonzentration dem $S = 4,3$ entspricht, nur eine kleinere Anzahl von Versuchen, und die graphische Wiedergabe derselben haben wir deshalb nur gestrichelt. (Figur 6 II.)



Figur 6.

Die Tabellen sind nach ganz denselben Prinzipien wie die vorhergehenden Tabellen ausgearbeitet. Zu den gefundenen Werten von π (der drittletzte senkrechte Stab der Tabellen) ist eine mittels der Kurven der Figur 5 erhaltene Korrektur addiert, derart, daß die korrigierten Werte von π (der letzte senkrechte Stab der Tabellen) alle der für die Reihe normalen Ammoniumsulfatkonzentration entsprechen. Gleichwie in den

vorhergehenden Reihen ist auch hier keine Korrektion der verschiedenen Eieralbuminkonzentration wegen eingeführt, indem ϵ nur zwischen ca. 1,2 und ca. 1,5 variiert. Auf der Figur 6 ist der korrigierte Wert von π als Ordinate benutzt, während die Wasserstoffionenkonzentration, h (der achte senkrechte Stab der Tabelle), als Abszisse dient.

Es erhellt aus den Tabellen und besonders deutlich aus der Figur 6, daß der osmotische Druck einer Eieralbuminlösung nicht wesentlich geändert wird, wenn h — unter sonst gleichen Umständen — zwischen $40 \cdot 10^{-6}$ und $100 \cdot 10^{-6}$ variiert, jedoch zeigen die Kurven eine Andeutung eines Minimums zwischen $60 \cdot 10^{-6}$ und $80 \cdot 10^{-6}$. Bei größeren Wasserstoffionenkonzentrationen als $100 \cdot 10^{-6}$ scheint der osmotische Druck ganz langsam mit der Wasserstoffionenkonzentration zu wachsen, und bei kleineren Wasserstoffionenkonzentrationen als $40 \cdot 10^{-6}$ steigt der osmotische Druck stark, wenn die Wasserstoffionenkonzentration abnimmt.

Die Absicht mit den im gegenwärtigen Abschnitt beschriebenen Versuchen ist vor allem diejenige gewesen, Material für die Konstruktion einer oder mehrerer Kurven zu beschaffen, mittels welcher sich die Korrektion von π innerhalb eines begrenzten Gebiets der Wasserstoffionenkonzentrationen bewerkstelligen ließ. Neben diesem ist es selbstverständlich auch unser Zweck gewesen, uns auf der Grundlage der erhaltenen Resultate eine Idee über die Ursache der Änderung des osmotischen Drucks mit der Wasserstoffionenkonzentration zu bilden. Wir sind uns indessen völlig bewußt, daß eine vollständige Klarlegung dieser Verhältnisse weit zahlreichere Versuche verlangt als die, welche uns zur Verfügung stehen, und wir müssen uns daher damit begnügen, hier einige orientierende Bemerkungen diese Frage betreffend hervorzusetzen.

Es ist schon im vorhergehenden Abschnitt erwähnt worden, daß die Dissoziation des Proteinsalzes und der «Donnan'sche Gegendruck» bei den hier in Rede stehenden Ammoniumsulfat-

Die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Wasserstoffionenkonzentration (S = 15,6). Tabella 58.

Die Nummer des Versuchs	Die angewandte Eieralbuminlösung		Experimentator. Die Nummer des Osmometers u. des Häutchens	Bei der Analyse wurde gefunden			Der Ammoniumsulfatgehalt der Außenflüssigkeit in g pr. 100 g Wasser S	Die den ermittelten Werten von h und S entsprechenden Werte von			Die Innenflüssigkeit enthält demnach pr. 100 g Wasser			Osmotischer Druck in cm Wassersäule								
	Art und Marke	Alter in Tagen		in 100 g Außenflüssigkeit	in 100 g Innenflüssigkeit			Die Wasserstoffionenkonzentration der Innenflüssigkeit, h · 10 ⁶	z Fig. 10 (122)	y (Fig. 9 S. 120)	V _s (Tab. Bd. 108, S. 205)	Ammoniumsulfat in g S _(i)	Ei-hydrat in g E _(i)	Milligr.-Äquivalent. Protein-stickstoff E = $\frac{E}{14,01 \cdot z}$	$\epsilon = \frac{P}{V_s}$	P (gemessen)	$\pi = \frac{P}{\epsilon}$	Die Korrektion in cm, welche dem π addiert werden muß, um die Messung auf S = 15,6 zu beziehen	Korrigierter Wert von π (auf S = 15,6 bezogen)			
					Ammoniakstickstoff in g (a _f)	Ammoniakstickstoff in g (a _b)														Proteinstickstoff in g (p _b)		
128	D. Æ.	4	216	Golds.	III	3	2,8884	2,5492	1,4143	0,87	15,771	8,71	0,047	107,39	15,790	16,268	133,31	1,2414	70,36	56,68	+ 0,20	56,88
165	>	4	690	Pal.	IX	5	2,6501	2,3270	1,4927	4,54	14,284	8,69	0,045	106,65	14,330	17,042	139,98	1,3125	70,10	53,41	÷ 1,92	51,49
166	>	4	690	>	VII	7	3,3234	2,9084	1,4732	4,61	18,588	8,68	0,043	108,81	18,562	17,383	142,94	1,3137	63,02	47,97	+ 4,90	52,87
127	>	4	216	Golds.	II	6	2,8880	2,5519	1,4061	4,85	15,768	8,69	0,044	107,39	15,795	16,119	132,39	1,2328	62,77	50,92	+ 0,20	51,12
106	>	4	87	>	III	3	2,5593	2,2587	1,4675	7,73	13,727	8,71	0,048	106,38	13,810	16,679	136,68	1,2848	67,51	52,55	÷ 2,55	50,00
97	>	4	58	>	II	6	3,2861	2,8746	1,4870	10,33	18,341	8,69	0,043	108,69	18,337	17,561	144,24	1,3271	58,19	43,85	+ 4,52	48,37
90	I. D. Æ.	1	182	>	III	3	2,8659	2,4754	1,6429	10,45	15,629	8,69	0,044	107,32	15,654	19,262	158,21	1,4742	72,26	49,02	+ 0,02	49,04
103	D. Æ.	4	80	>	II	6	2,9621	2,5983	1,4847	10,50	16,239	8,69	0,044	107,63	16,272	17,224	141,47	1,3144	60,78	46,24	+ 0,95	47,19
88	I. D. Æ.	1	175	>	III	3	2,8559	2,4637	1,6534	10,96	15,566	8,69	0,044	107,29	15,586	19,394	159,29	1,4847	69,60	46,88	÷ 0,02	46,86
87	>	1	175	>	II	6	2,8636	2,4884	1,6046	11,14	15,614	8,69	0,044	107,31	15,681	18,744	153,95	1,4346	68,00	47,40	+ 0,01	47,41
89	>	1	182	>	II	6	2,8632	2,4778	1,6315	11,51	15,612	8,69	0,044	107,31	15,651	19,106	156,93	1,4624	69,28	47,37	+ 0,01	47,38
110	D. Æ.	4	129	>	III	3	2,5747	2,2663	1,4299	11,59	13,822	8,70	0,045	106,42	13,811	16,170	132,66	1,2466	63,19	50,69	÷ 2,50	48,19
112	>	4	174	>	III	3	3,3241	2,9358	1,3928	11,64	18,592	8,69	0,043	108,81	18,602	16,331	134,14	1,2328	52,97	42,97	+ 4,90	47,87
111	>	4	174	>	II	6	2,5653	2,2577	1,4142	12,42	13,764	8,70	0,046	106,40	13,724	15,956	130,91	1,2304	62,09	50,46	÷ 2,58	47,88
164	I. D. Æ.	7	407	Pal.	VII	7	2,8324	2,4468	1,6547	13,06	15,418	8,69	0,044	107,22	15,464	19,391	159,27	1,4885	69,99	47,12	÷ 0,30	46,82
137	>	7	18	Golds.	II	6	2,8319	2,4648	1,5064	13,43	15,415	8,69	0,044	107,21	15,342	17,376	142,72	1,3312	61,69	46,34	÷ 0,30	46,04
61	>	1	24	Chr.	II	6	2,9169	2,5210	1,6319	13,58	15,951	8,68	0,044	107,48	15,967	19,137	157,37	1,4642	66,81	45,63	+ 0,50	46,13
163	>	7	407	Pal.	IX	5	2,8382	2,4432	1,6775	14,45	15,455	8,69	0,044	107,23	15,477	19,706	161,86	1,5095	70,95	47,00	÷ 0,22	46,78
108	D. Æ.	4	96	Golds.	III	3	3,3339	2,9207	1,4400	22,49	18,657	8,67	0,042	108,85	18,584	16,917	139,27	1,2795	49,62	38,78	+ 5,05	43,83
116	>	4	185	>	III	3	2,9205	2,5654	1,3985	25,41	15,974	8,66	0,042	107,49	15,874	15,963	131,57	1,2240	52,02	42,50	+ 0,58	43,08
123	>	4	209	>	II	6	2,8815	2,5445	1,4026	37,76	15,727	8,65	0,039	107,37	15,735	15,980	131,86	1,2281	48,68	39,64	+ 0,18	39,82
124	>	4	209	>	III	3	2,8964	2,5448	1,4222	52,85	15,822	8,62	0,035	107,42	15,770	16,175	133,93	1,2468	48,35	38,78	+ 0,31	39,09
125	>	4	214	>	II	6	2,8723	2,5286	1,4000	78,89	15,669	8,55	0,028	107,34	15,611	15,720	131,23	1,2226	45,11	36,90	+ 0,08	36,98
126	>	4	214	>	III	3	2,8704	2,5323	1,4071	105,44	15,657	8,49	0,022	107,33	15,644	15,639	131,91	1,2290	46,60	37,92	+ 0,08	38,00

Die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von

Die Nummer des Versuchs	Die angewandte Eieralbuminlösung		Experimentator. Die Nummer des Osmometers u. des Häutchens	Bei der Analyse wurde gefunden			Die Wasserstoffionenkonzentration der Innenflüssigkeit, $h \cdot 10^6$	Der Ammoniumsulfatgehalt der Außenflüssigkeit in g pro 100 g Wasser S
	Art und Marke	Alter in Tagen		in 100 g Flüssigkeit				
				Ammoniakstickstoff in g (a_1)	Ammoniakstickstoff in g (a_2)	Proteinstickstoff in g (p_1)		
133	D. A. 4	235	Golds. II 6	0,8889	0,7918	1,4386	5,50	4,376
95	» 4	52	Golds. II 6	0,8581	0,7590	1,5433	10,40	4,217
146	» 7	72	Golds. III 3	0,8816	0,7779	1,4823	13,37	4,338
129	» 4	224	Golds. II 6	0,8837	0,7829	1,4612	23,33	4,349
130	» 4	224	Golds. III 3	0,8803	0,7806	1,4613	36,31	4,332
131	» 4	230	Golds. II 6	0,8816	0,7728	1,4477	68,71	4,338
132	» 4	230	Golds. III 3	0,8817	0,7734	1,4438	106,9	4,339
134	» 4	235	Golds. III 3	0,8792	0,7751	1,4046	346,7	4,326

konzentrationen kaum eine wesentliche Rolle spielen, wenn die Wasserstoffionenkonzentration vom Wert $ca. 25 \cdot 10^{-6}$ nicht allzu weit entfernt ist. Wenn diese Annahme stichhaltig ist, werden diejenigen Abschnitte der Kurven auf der Figur 6, welche dem Gebiet von Wasserstoffionenkonzentrationen um $25 \cdot 10^{-6}$ umher entsprechen, ohne weiteres den osmotischen Druck der Eieralbuminpartikeln angeben, und daß dieser Druck in den den beiden Kurven der Figur 6 entsprechenden Versuchen ein verschiedener ist, muß — in Übereinstimmung mit den im vorigen Abschnitt hervorgesetzten Betrachtungen — davon herrühren, daß die Kondensation zu Eieralbuminsulfat, alles übrigen gleich, weiter vorgeschritten ist, wenn die Ammoniumsulfatkonzentration dem $S = 15,6$, als wenn sie dem $S = 3,4$ entspricht.

Ist die Wasserstoffionenkonzentration wesentlich kleiner als $ca. 25 \cdot 10^{-6}$, kann, wie es in der Einleitung zur gegen-

der Wasserstoffionenkonzentration ($S = 4,3$).

Die den ermittelten Werten von h und S entsprechenden Werte von			Die Innenflüssigkeit enthält demnach pr. 100 g Wasser			$\epsilon = \frac{E}{V_s}$	Osmotischer Druck in cm Wassersäule			
z (Fig. 10 S. 122)	y (Fig. 9 S. 120)	V_s (Tab. 32 Bd. 103, S. 205)	Ammoniumsulfat in g $S_{(i)}$	Eihydrat in g $E_{(i)}$	Milligr.-Äquivalent. Proteinstickstoff E. $E = \frac{E_{(i)} \cdot 1000}{14,01 \cdot z}$		P (gemessen)	$\pi = \frac{P}{\epsilon}$	Die Korrektion in cm, welche dem π addiert werden muß, um die Messung auf $S = 4,3$ zu beziehen	Korrigierter Wert von π (auf bezogen)
8,74	0,055	101,99	4,363	15,009	122,57	1,2018	69,95	58,20	+ 0,04	58,24
8,67	0,050	101,92	4,215	16,098	132,53	1,3003	73,71	56,69	÷ 0,02	56,67
8,62	0,046	101,97	4,306	15,279	126,51	1,2407	69,17	55,75	+ 0,03	55,78
8,39	0,028	101,97	4,342	14,578	124,03	1,2163	61,92	50,91	+ 0,03	50,94
8,15	0,013	101,97	4,338	14,106	123,54	1,2115	61,80	51,01	+ 0,02	51,03
7,85	0	101,97	4,265	13,368	121,55	1,1920	56,51	47,41	+ 0,03	47,44
7,78	0	101,97	4,262	13,194	121,05	1,1871	59,14	49,82	+ 0,03	49,85
7,75	0	101,96	4,256	12,736	117,30	1,1505	57,90	50,33	+ 0,02	50,35

wärtigen Abhandlung (siehe S. 36) entwickelt ist — die kombinierte Wirkung der Proteinsalzdissoziation und des «Donnan-schen Gegendrucks» eine Rolle spielen, sofern die Ammoniumsulfatkonzentration nicht zu groß ist, und die Wirkung zeigt sich in einer Zunahme des osmotischen Drucks. Auf diesem Wege ließ sich das Steigen der Kurven mit abnehmendem h daher erklären, wenn es sich von Lösungen mit einem ganz kleinen Gehalt an Ammoniumsulfat handelte. Dies ist indessen nicht der Fall, und es geht noch dazu aus der Figur 34 hervor, daß diejenige Kurve, welche der größten Ammoniumsulfatkonzentration entspricht, auch mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration am stärksten ansteigt. Wir glauben deshalb, daß der Grund oder wenigstens der wesentlichste Grund des Ansteigens der Kurven ein ganz anderer ist, und zwar derjenige, daß die Kondensation der Eihydratpartikeln unter Bildung vom Eieralbumin-

sulfat, wie es natürlich ist, in desto kleinerem Maß eintritt, je kleiner die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ist (man vergleiche S. 92). Mit dieser Auffassung als Ausgangspunkt versteht es sich leicht, daß das Ansteigen der Kurve in derjenigen Versuchsreihe am stärksten sein muß, welche die größte Ammoniumsulfatkonzentration betrifft, indem der Umfang der Kondensation hier am weitesten ist.

Auch versteht man leicht das Verhältnis bei Wasserstoffionenkonzentrationen größer als ca. $25 \cdot 10^{-6}$, wenn man dieselbe Betrachtungsweise anwendet. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration wird nämlich die Kondensation zunehmen und der osmotische Druck deshalb abnehmen; nimmt indessen die Wasserstoffionenkonzentration sehr stark zu, wird die Proteinsalzbildung auch stark zunehmen, und die vereinigte Wirkung der Dissoziation des Proteinsalzes und des «Donnan'schen Gegendrucks» kann dann — trotz der großen Ammoniumsulfatkonzentration — eine Steigerung des osmotischen Drucks bewirken, welche Steigerung desto größer sein muß, je kleiner die Ammoniumsulfatkonzentration ist.

Es würde höchst interessant sein, wenn man durch Messungen des osmotischen Drucks von ganz salzarmen Eieralbuminlösungen zeigen könnte, daß die Verhältnisse in solchen Lösungen, wo die Dissoziation des Proteinsalzes und der «Donnan'sche Gegendruck» unzweifelhaft eine Rolle spielen, sich mit der in der Einleitung entwickelten, auf den Prinzipien Donnans basierten Theorie (siehe S. 38) übereinstimmend erklären ließen; derartige Versuch haben wir aber noch nicht angestellt.

E. Der Einfluß der Proteinkonzentration auf den osmotischen Druck.

Wenn die Größe des osmotischen Drucks einer Eieralbuminlösung bei gegebener Zusammensetzung des Dispersionsmittels mit der Menge der dispersen Phase proportional wäre, dann würde π — wodurch ja der osmotische Druck in Zentimeter Wassersäule pr. Milligramm-Äquivalent Eieralbuminstick-

stoff pr. Kubikzentimeter Dispersionsmittel verstanden wird — natürlich konstant sein, wenn die Zusammensetzung des Dispersionsmittels konstant erhalten würde. Es wäre doch kaum zu erwarten, daß die Sachlage sich als eine so einfache herausstellen würde, indem — wie es schon in der Einleitung dieser Abhandlung (siehe S. 39) erwähnt ist — auch die Größe der Proteinsalzdissoziation und des «Donnan'schen Gegendrucks» gewöhnlich von der Konzentration der dispersen Phase abhängig ist. Auch kann man es nicht a priori als gegeben betrachten, daß der prozentische Umfang der Albuminkondensation von der Albuminkonzentration unabhängig ist. Wir haben deshalb auch diese Seite der Sache einer experimentellen Prüfung unterworfen, wir bemerken aber sofort, daß die Verhältnisse hier so verwickelt sind, daß eine völlige Klarlegung derselben weit mehrere Versuche verlangt, als die, welche uns vorläufig zur Verfügung stehen.

Wir haben drei Versuchsreihen ausgeführt, deren Resultate in der üblichen Weise in der Tabelle 60 zusammengestellt sind. Was die Versuchsanordnung betrifft, weicht dieselbe auf einem einzelnen Punkt von der üblichen ein wenig ab, und dieser Punkt muß deshalb mit ein paar Worten erwähnt werden. Es galt ja bei diesen Versuchen die Zusammensetzung des Dispersionsmittels so weit als möglich in sämtlichen Versuchen innerhalb jeder Reihe konstant zu erhalten. Dieses suchten wir dadurch zu erreichen, daß wir die Zusammensetzung der Außenflüssigkeit mittels eines Apparats anpaßten, welcher nach ganz demselben Prinzip wie das Osmometer gebaut, aber von weit größeren Dimensionen war. In diesen Apparat wurde die für die Versuche bestimmte Eieralbuminlösung in möglichst konzentriertem Zustand als Innenflüssigkeit in einem geräumigen Kollodiumhäutchen angebracht, während Wasser oder eine passende Ammoniumsulfatlösung als Außenflüssigkeit diente. Es wurde derart eingerichtet, daß die Außenflüssigkeit außerhalb des Häutchens etwas höher stand als die Innenflüssigkeit innerhalb desselben. Wie im eigentlichen Osmometer war das Kollodiumhäutchen an einem Glaskragen festgemacht, in welchem ein geschliffenes, mit einem Hahn versehenes Glasrohr dicht

hineinpaßten; nach dem Füllen des Apparats wurde der Hahn geschlossen. Es war also von einer Messung des osmotischen Drucks keine Rede; nach dem Schließen des Hahns aber diffundierte die Außenflüssigkeit nach und nach in die Innenflüssigkeit hinein, bis der durch die Volumenzunahme entstandene Druck mit dem osmotischen Druck der Innenflüssigkeit ins Gleichgewicht kam. Wenn der Apparat während einiger Tage — in einem wohlregulierten Thermostaten und unter stetigem Durchleiten toluolgesättigter Luft — gestanden hatte, gingen wir davon aus, daß sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, und daß die Zusammensetzung der Außenflüssigkeit derjenigen des Dispersionsmittels der Innenflüssigkeit entsprach, oder wenigstens in großer Annäherung entsprach. Wir benutzten dann als Außenflüssigkeiten bei den Einzelversuchen der Reihe einen Teil der durch den einleitenden Versuch erhaltenen Außenflüssigkeit, und als Innenflüssigkeiten entweder die erhaltene Innenflüssigkeit oder dieselbe mit mehr oder weniger der Außenflüssigkeit verdünnt. Dadurch erreichten wir, daß die Zusammensetzung des Dispersionsmittels innerhalb jeder Versuchsreihe so weit als nur möglich konstant war, und daß daher die Proteinkonzentration der einzig variable Faktor war.

Die erste in der Tabelle 60 angeführte Reihe, die nur vier Versuche umfaßt, wurde mit einer Probe nicht dialysierten Eieralbumins ausgeführt. Die Konzentration der Wasserstoffionen und des Ammoniumsulfats war, wie es aus dem achten und neunten senkrechten Stab der Tabelle hervorgeht, in allen Versuchen der Reihe sehr angenähert dieselbe, und zwar $h = \text{ca. } 13,7 \cdot 10^{-6}$ und $S = \text{ca. } 15,4$. Aus dem letzten Stab der Tabelle ist zu ersehen, daß π unter diesen Umständen als konstant erachtet werden muß; das Resultat vom Versuch Nr. 136 weicht zwar bedeutend von den anderen ab, wir sind aber geneigt, diese Abweichung den Versuchsfehlern zuzuschreiben, indem die Albuminkonzentration in diesem Versuch so gering ist, daß der gemessene osmotische Druck nur etwa 20 cm Wassersäule beträgt.

Die zweite Versuchsreihe, sechs Versuche umfassend, wurde mit einer Probe von einer dialysierten Eieralbumin-

lösung ausgeführt, zu welcher etwas Ammoniumsulfat zugegeben worden war. Die Ammoniumsulfatkonzentration war in allen Einzelversuchen dieselbe ($S = \text{ca. } 4,36$), es ist uns aber nur, was die drei zuletzt angeführten Versuche betrifft, gelungen, die Wasserstoffionenkonzentration konstant zu erhalten. In den drei ersten Versuchen variierte die Wasserstoffionenkonzentration in einer Weise, die nur durch eine mangelhafte Versuchsanordnung zu erklären ist, diese Variation aber gibt sich auch in dem Wert von π einen Ausschlag (der letzte Stab der Tabelle). Korrigiert man indessen die gefundenen Werte von π (mittels der Figur 6, der oberen Kurve, S. 94) derart, daß die Messungen auf die Wasserstoffionenkonzentration $13,5 \cdot 10^{-6}$ (den Mittelwert von h für die drei zuletzt angeführten Versuche) bezogen werden, dann werden die korrigierten Werte von π die folgenden werden:

$$\text{Versuch Nr. 149: } \pi = 47,54 \div 0,85 = 46,69 \text{ cm}$$

$$\text{„ „ 150: } \pi = 53,93 \div 2,45 = 51,48 \text{ „}$$

$$\text{„ „ 145: } \pi = 51,71 + 0,90 = 52,61 \text{ „}$$

Vergleicht man diese korrigierten Werte von π mit den durch die drei zuletzt angeführten Versuche gefundenen Werten, ersieht man, daß π unter diesen Verhältnissen mit wachsender Proteinkonzentration ein stetes und ausgeprägtes Steigen zeigt.

Ein ganz entgegengesetztes Verhalten zeigen die Resultate der letzten Versuchsreihe, die sechs Versuche umfaßt, in welche die Ammoniumsulfatkonzentration der Außenflüssigkeit so klein ist, daß sie praktisch genommen gleich Null gesetzt werden kann. Betreffs des Gehalts der Innenflüssigkeit an Ammoniakstickstoff zeigt der sechste senkrechte Stab der Tabelle, daß derselbe mit wachsender Proteinkonzentration stetig ansteigt; dieses ist — wenn man sich erinnert, daß die Außenflüssigkeit keinen Ammoniakstickstoff enthält — kaum anders zu erklären als durch die Annahme, daß das Ammoniak der Innenflüssigkeit von dem Eieralbumin gebunden ist. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, findet man jetzt den Faktor y , mit welchem man das Gewicht des Proteinstickstoffs, der Innenflüssigkeit, p_b , zu multiplizieren hat, um das Gewicht

Tabelle

Die Abhängigkeit des osmotischen

Die Nummer des Versuchs	Die angewandte Eieralbuminlösung		Experimentator. Die Nummer des Osmometers u. des Häutchens	Bei der Analyse wurde gefunden			Der Ammoniumsulfatgehalt der Außenflüssigkeit in g pro 100 g Wasser
	Art und Marke	Alter in Tagen		in 100 g Außenflüssigkeit		Die Wasserkonzentration der Innenflüssigkeit, h · 10 ⁶	
				Ammoniakstickstoff in g (a _f)	Ammoniakstickstoff in g (a _b)		

S = ca. 15,4

136	I.D.Æ.7	13	Golds. III 3	2,8342	2,7104	0,5033	14,03	15,429
135	» 7	13	Golds. II 6	2,8324	2,5936	1,0151	13,40	15,418
137	» 7	18	Golds. II 6	2,8319	2,4648	1,5064	13,43	15,415
138	» 7	18	Golds. III 3	2,8321	2,3651	1,9706	13,84	15,416

S = ca. 4,36

149	D.Æ.7	84	Golds. II 6	0,8887	0,8662	0,3031	11,01	4,375
150	» 7	84	Golds. III 3	0,8841	0,8525	0,5031	6,47	4,351
145	» 7	72	Golds. II 6	0,8841	0,8346	0,7536	16,33	4,351
146	» 7	72	Golds. III 3	0,8816	0,7779	1,4823	13,37	4,338
148	» 7	78	Golds. III 3	0,8855	0,7314	2,1827	13,37	4,358
147	» 7	78	Golds. II 6	0,8863	0,6933	2,8415	13,76	4,362

S = ca. 0

144	D.Æ.7	37	Golds. III 3	kleiner als 0,0001	0,0003	0,1465	10,40	0
142	» 7	32	Golds. III 3		0,0005	0,3055	12,50	0
140	» 7	27	Golds. III 3		0,0017	0,7388	16,41	0
139	» 7	27	Golds. II 6		0,0025	1,4671	17,42	0
141	» 7	32	Golds. II 6		0,0027	2,1657	19,45	0
143	» 7	37	Golds. II 6		0,0046	2,8051	18,79	0

60.

Drucks von der Proteinkonzentration.

Die den ermittelten Werten von h und S entsprechenden Werte von			Die Innenflüssigkeit enthält demnach pro 100 g Wasser			$\epsilon = \frac{P}{V_s}$	Osmotischer Druck in cm Wassersäule	
z (Fig. 10 S. 122)	y (Fig. 9 S. 120)	V _s (Tab. 32 Bd. 103, S. 205)	Ammoniumsulfat in g S _(i)	Ei-hydrat in g E _(i)	Milligramm-Äquivalente Proteinstickstoff E $E = \frac{F_{(i)} \cdot 1000}{14,01 \cdot z}$		P (gemessen)	$\pi = \frac{P}{\epsilon}$

h = ca. 13,7 × 10⁻⁶

8,69	0,044	107,22	15,400	5,278	43,35	0,4043	20,89	51,67
8,69	0,044	107,21	15,428	11,167	91,72	0,8555	40,20	46,99
8,69	0,044	107,21	15,342	17,376	142,72	1,3312	61,69	46,34
8,69	0,044	107,21	15,414	23,849	195,88	1,8271	85,15	46,60

h = (6,5-16,3) × 10⁻⁶

8,67	0,050	101,99	4,363	2,817	23,19	0,2274	10,81	47,54
8,75	0,055	101,97	4,359	4,805	39,20	0,3844	20,73	53,93
8,54	0,039	101,97	4,358	7,178	59,99	0,5883	30,42	51,71
8,62	0,046	101,97	4,306	15,279	126,51	1,2407	69,17	55,75
8,62	0,046	101,98	4,323	24,177	200,19	1,9631	119,12	60,68
8,61	0,046	101,98	4,336	33,793	280,14	2,7470	177,53	64,63

h = (10,4-19,5) × 10⁻⁶

6,45	0,007	100,136	0,0004	0,954	10,56	0,1055	12,26	116,21
6,45	0,007	100,136	0,0003	2,010	22,25	0,2222	22,43	100,95
6,45	0,007	100,136	0,0029	5,004	55,38	0,5530	53,64	97,00
6,45	0,007	100,136	0,0015	10,452	115,68	1,1552	99,29	85,95
6,45	0,007	100,136	0,0029	16,237	179,69	1,7945	138,93	77,42
6,45	0,007	100,136	0,0026	22,090	244,47	2,4414	204,81	83,89

des am Eieralbumin gebundenen Ammoniumsulfats zu erhalten, mittels der Formel:

$$y \cdot p_b = a_b 4,7163.$$

Werden diese Rechnungen durchgemacht, erhält man für y einen Wert von ca. 0,008, und wenn wir, wie es aus dem elften Stab der Tabelle hervorgeht, den Wert 0,007 gebraucht haben, ist der Grund dazu derjenige, daß wir bei der Berechnung auch noch darauf Rücksicht genommen haben, daß das Dispersionsmittel der Innenflüssigkeit eine ähnliche kleine Menge Ammoniak wie die Außenflüssigkeit enthalten muß. Man ersieht dann auch aus dem dreizehnten Stab der Tabelle, daß es, wenn der Faktor 0,007 benutzt wird, dem Dispersionsmittel der Innenflüssigkeit eine geringfügige Menge Ammoniumsulfat, $S_{(i)}$, übrig bleibt. Eine Ausnahme bildet nur der Versuch Nr. 141, wo $S_{(i)}$, in dieser Weise berechnet, negativ wird; wahrscheinlich liegt hier ein Versuchsfehler vor, welcher sich auch im Wert von π (letzten Stab) kund tut, indem das Resultat dieses Versuchs in die Reihe der übrigen nicht hineinpaßt. Die Wasserstoffionenkonzentration steigt, wie es aus dem achten Stab der Tabelle zu ersehen ist, mit der Proteinkonzentration stetig, was ganz natürlich ist, da das Eieralbumin der einzige Körper ist, welcher in einigermaßen reichlich bemessener Menge vorhanden ist; man sieht, daß der Versuch Nr. 141 auch dieses Verhältnisses bezüglich ein wenig außerhalb der Reihe der übrigen fällt.

Sieht man vom Versuch Nr. 141 ab, zeigt der letzte senkrechte Stab der Tabelle erstens, daß der Wert von π mit steigender Proteinkonzentration stark abnimmt und zweitens, daß π in dieser Versuchsreihe weit größere Werte hat als diejenigen, welche wir in allen unseren früheren Versuchen gefunden haben. Da es sich hier um eine Probe dialysierten Eieralbumins handelt, konnte man befürchten, daß sich das Eieralbumin während der Dialyse verändert hätte, vielleicht durch Angriff von Bakterien oder in anderer Weise abgebaut worden wäre. Dies ist indessen nicht der Fall, denn dieselbe Probe dialysierten Eieralbumins wurde späterhin (siehe die Versuchsnummern usw.

der Tabelle 60, ersten und dritten senkrechten Stabs) an der zweiten in der Tabelle 60 mitgeteilten Versuchsreihe angewendet, und in dieser Reihe, wo ein wenig Ammoniumsulfat zugesetzt wurde, zeigte das Eieralbumin einen völlig normalen osmotischen Druck (Versuch Nr. 146 aus dieser Reihe paßt somit an seinen Platz in der Tabelle 55 [S. 84] ganz hinein). Obgleich wir nur diese einzige Versuchsreihe mit praktisch gesprochen ammoniumsulfatfreiem Eieralbumin ausgeführt haben, meinen wir uns jedoch berechtigt zu sagen, daß das Eieralbumin unter solchen Umständen einen weit größeren osmotischen Druck besitzt, als in der Gegenwart einigermaßen reichlicher Mengen von Ammoniumsulfat.

Wir haben schon oben bemerkt, daß wir es nicht vermögen, die interessanten, einander scheinbar widerstreitenden Resultate der drei oben beschriebenen Versuchsreihen in erschöpfender Weise zu erklären, einige orientierende Bemerkungen meinen wir es doch angebracht zu tun.

Wir betrachten zuerst die unterste Versuchsreihe, in welcher die Innenflüssigkeiten nur aus dialysiertem Eieralbumin, ohne Zusatz von Ammoniumsulfat, dargestellt sind und daher als im wesentlichen aus einem Gemisch von Eieralbumin mit einem Ammoniumsalz desselben bestehend zu betrachten sind.¹⁾ Dieses letztere wird in wäßriger Lösung in Ammoniumionen und Albuminionen dissoziiert sein, und der Dissoziationsgrad wird desto größer sein, je kleiner die Albuminkonzentration ist. Da nun, wie die unten mitgeteilte, einfache Berechnung zeigt, von einem «Donnan'schen Gegendruck» nicht die Rede sein kann, so erklärt die Annahme einer solchen

¹⁾ Die Dialyse von D. Æ. 7 dauerte drei Wochen und es fand kein Zusatz von Ammoniak statt. Durch eine solche Dialyse ist es, wie schon in einer früheren Abhandlung (Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 29) erwähnt, nicht möglich, jede Spur der Bestandteile des Ammoniumsulfats zu beseitigen, indem das Eieralbumin als Ampholyt mit vorwiegend saurem Charakter etwas Ammoniak, aber nur verhältnismäßig wenig Schwefelsäure bindet. In den obenstehenden Betrachtungen sehen wir von der gegenwärtigen Schwefelsäure ab und haben ihre Menge nicht genau bestimmt.

Dissoziation in natürlicher Weise erstens, daß der osmotische Druck in diesen Versuchen größer als gewöhnlich ist, weil er sowohl von den Eieralbuminpartikeln als auch von den in der Innenflüssigkeit elektrostatisch festgehaltenen Ammoniumionen herrührt, und zweitens, daß der osmotische Druck pr. Eieralbumineinheit (π) mit abnehmender Albuminkonzentration wächst, da der Dissoziationsgrad des Ammonium-Albuminsalzes mit der Verdünnung wächst. Wir haben es also hier mit ganz ähnlichen Verhältnissen zu tun wie in dem in der Einleitung der gegenwärtigen Abhandlung behandelten Grenzfall, wo c_2 eine zu vernachlässigende Größe ist (siehe S. 40), und wo die entwickelte Theorie verlangt, daß der gemessene osmotische Druck langsamer als die Albuminkonzentration wachsen soll. In qualitativer Beziehung stimmen somit unsere Versuchsergebnisse mit der Theorie völlig überein.

Die quantitative Seite der Sache betreffend, zeigt der außerordentlich kleine Ammoniakgehalt der Außenflüssigkeiten (weniger als 1 mg Ammoniakstickstoff in 1 l), daß von einem meßbaren «Donnan'schen Gegendruck» nicht die Rede sein kann, indem der gesamte Ammoniakinhalt der Außenflüssigkeit einem osmotischen Druck entspricht, der kleiner als

$$24685 \cdot \frac{1}{14,01 \cdot 1000} = 1,8 \text{ cm Wassersäule ist (siehe$$

S. 62). Fragt man nun weiter, welchen osmotischen Druck die pr. Milligramm-Äquivalent Eieralbuminstickstoff gebundene Ammoniakmenge ausüben wird, wenn vollständige Dissoziation vorausgesetzt, und wenn y gleich 0,007 gesetzt wird, dann wird die Berechnung sich wie folgt formen: Die von einem Milligramm-Äquivalent Proteinstickstoff gebundene Menge Ammoniakstickstoff beträgt $\frac{0,007 \cdot 14,01}{4,7163}$ mg, und da der os-

motische Druck, welchen eine Ammoniakstickstoffmenge von 14,01 mg pr. Kubikzentimeter ausübt, 24 685 cm Wassersäule beträgt, so wird der gesuchte Druck

$$\frac{0,007 \cdot 14,01}{4,7163} \cdot \frac{24\,685}{14,01} = 36,6 \text{ cm Wassersäule}$$

gleich sein.

Unter der Voraussetzung von vollständiger Dissoziation des Ammoniumsalzes bekommt man also den osmotischen Druck der Eieralbuminpartikeln, wenn man 36,6 cm Wassersäule von dem gefundenen Wert des π subtrahiert. Wird diese Berechnung mit dem Versuch Nr. 144 ausgeführt, so erhält man, daß der osmotische Druck der Eieralbuminpartikeln pr. Milligramm-Äquivalent Proteinstickstoff nicht weniger als $116,21 \div 36,6 = \text{ca. } 79,6$ cm Wassersäule beträgt. Dieser Wert ist wahrscheinlich zu hoch, und zwar weil man sonst annehmen mußte, daß im Versuch Nr. 143 keine wesentliche Dissoziation stattgefunden hatte, da der gesamte gefundene Druck hier nur 83,89 cm Wassersäule beträgt. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß der Versuch Nr. 144 mit einem bedeutenden Versuchsfehler behaftet ist, da die Eieralbuminmenge so klein ist, daß der beobachtete osmotische Druck nur 12,26 cm Wassersäule ausmacht. Wenn man indessen auch von diesem Versuch absieht und annimmt, daß im Versuch Nr. 142 eine vollständige Dissoziation eingetreten ist, so wird in diesem Versuch der osmotische Druck der Eieralbuminpartikeln pr. Milligramm-Äquivalent Proteinstickstoff $100,95 \div 36,6 = 64,35$ cm Wassersäule sein, also um ein bedeutendes größer, als wir ihn in unseren früheren Versuchen gefunden haben.

Wir messen den hier angestellten Betrachtungen keine entscheidende Bedeutung bei, da uns als Stütze dafür nur diese einzige Versuchsreihe zu Gebote steht, wir müssen aber doch noch anführen, daß, falls es sich herausstellen sollte, daß die obigen Folgerungen stichhaltig oder doch nahezu stichhaltig sind, so daß der osmotische Druck, welchen die Eieralbuminpartikeln pr. Milligramm-Äquivalent Proteinstickstoff ausüben, größer ist, als wir ihn in den vorhergehenden Abschnitten gefunden haben, dann muß man die Erklärung entweder in der Annahme suchen, daß die Eieralbuminkondensation bei einer kleineren Ammoniumsulfatkonzentration anfängt, als wir gemeint haben, oder in derjenigen, daß der «Donnan'sche Gegendruck» eine Rolle spielt auch bei solchen großen Ammoniumsulfatkonzentrationen, wo wir dieses Verhältnis zu berücksichtigen nicht für notwendig erachtet haben.

Sollte diese letztgenannte Annahme sich als stichhaltig erweisen, lassen sich auch die Resultate von den beiden in der Tabelle 60 zu oberst angeführten Versuchsreihen in ungezwungener Weise erklären. In der Einleitung dieser Abhandlung ist gezeigt worden (S. 39), daß der gemessene osmotische Druck bei nicht allzu kleinen Ammoniumsulfatkonzentrationen stärker als die Albuminkonzentration wächst, während er bei hinlänglich großen Ammoniumsulfatkonzentrationen mit der Albuminkonzentration proportional wächst. Es ist nahelegend anzunehmen, daß die mittlere Versuchsreihe der Tabelle 60 ($S = 4.36$) dem ersteren, während die obere Versuchsreihe ($S = 15.4$) dem letzteren Fall entspricht.

Wie schon oben gesagt, ist unser Versuchsmaterial nicht groß genug, um diese ziemlich verwickelten Verhältnisse erschöpfend zu erklären, es ist aber klar, daß sich, falls die obige Erklärung die richtige ist, eine zwischenliegende Ammoniumsulfatkonzentration (einem Wert von S zwischen 0 und 4.36 entsprechend) finden muß, bei welcher der gemessene osmotische Druck mit der Albuminkonzentration proportional wächst, bei welcher also π konstant und von der Größe ϵ unabhängig ist. Es wäre deshalb sehr erwünscht, daß einige mehrere Versuchsreihen von derselben Art wie die drei in der Tabelle 60 wiedergegebenen, aber mit anderen Ammoniumsulfatkonzentrationen ausgeführt würden.

Zum Schluß werden wir nur anführen, daß wir uns auch die Frage überlegt haben, ob es möglich wäre, daß die Eieralbuminkonzentration die prozentische Größe der Albuminkondensation beeinflussen konnte, wenn die Zusammensetzung des Dispersionsmittels eine konstante war. Da es sich hier um die Kondensation von zwei (oder mehreren) Partikeln zu einer handelt, wird die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diesem Prozeß verlangen, daß die prozentische Größe der Kondensation mit wachsender Albuminkonzentration zunehmen, der osmotische Druck pr. Milligramm-Äquivalent Proteinstickstoff also abnehmen soll. Auf diesem Weg lassen sich die Verhältnisse der mittleren Versuchsreihe der Tabelle 60 daher nicht erklären.

Durch eine Zusammenstellung der in den Abschnitten C, D und E erhaltenen Resultate ersieht man, daß wir noch nicht imstande sind endgültig zu entscheiden, welchen Wert π unter solchen Versuchsumständen haben wird, wo weder die Albuminkondensation noch die kombinierte Wirkung der Albuminsalzdissoziation und des «Donnan'schen Gegendrucks» eine Rolle spielt, und wo demgemäß der osmotische Druck als mit der Konzentration des nicht kondensierten Albumins proportional gerechnet werden kann. Andererseits zeigen die Resultate unverkennbar, daß π unter den genannten Umständen wahrscheinlich einen Wert von 60—70 cm Wassersäule haben muß. Hierauf fußend kann man sich über die Größe der unkondensierten Eieralbuminpartikeln eine Schätzung bilden, indem ja π gleich $\frac{RT}{n}$ ist, wo RT gleich 24685 cm Wassersäule ist, während n die Anzahl der Stickstoffatome in jeder einzelnen Albuminpartikel bezeichnet (siehe S. 62). Die Berechnung gibt, wie leicht zu ersehen ist, daß für $\pi = 65$ cm, n gleich ca. 380 wird, und daß das Gewicht einer Albuminpartikel — oder wenn man will eines Albuminmolekels — demgemäß in wasserfreiem Zustand ca. $380 \cdot 14,01 \cdot 6,45 = \text{ca. } 34000$ wird.

Erinnert man sich jetzt, was oben (siehe S. 92) als wahrscheinlich angenommen wurde, daß mit wachsender Ammoniumsulfatkonzentration eine Kondensation von je zwei und zwei Eihydratpartikeln unter Bildung eines Eihydratsulfats stattfindet, welches Sulfat sodann, wenn seine Konzentration eine gewisse Größe erreicht hat, auskrystallisiert, und bedenkt man weiter, daß der normale Schwefelsäuregehalt des auskrystallisierten Eieralbumins auf ca. 125 Atome Proteinstickstoff ein Äquivalent Schwefelsäure ¹⁾ beträgt, so kann man sich dadurch die Schätzung bilden — von mehr als einer Schätzung kann natürlich auch nicht die Rede sein —, daß die Eieralbuminkrystalle normal aus zwei Eieralbuminpartikeln, die mittels drei Moleküle Schwefelsäure verknüpft sind, bestehen, indem diese Schwefelsäuremenge ca. $125 \cdot 6 =$

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 256.

ca. 750 Atomen Proteinstickstoff entspricht, während zwei Eieralbuminpartikeln ca. $380 \cdot 2 = \text{ca. } 760$ Atome Proteinstickstoff enthalten.

F. Die Bestimmung der Größen r , x , y und z .

In einer vorhergehenden Abhandlung¹⁾ haben wir die Theorie und Anwendung der Proportionalitätsmethode ausführlich beschrieben, und können deshalb bezüglich der Bedeutung und der Berechnung dieser Größen darauf verweisen.

Die Bestimmung von r . Da der Albumingehalt der Außenflüssigkeit in sämtlichen der in dieser Abhandlung erwähnten Versuche mit demjenigen der Innenflüssigkeit verglichen ohne jegliche Bedeutung ist, findet man r mittels der reduzierten Formel:

$$r = \frac{100 (a_f \div a_b)}{a_f \times p_b}$$

Mittels dieser Formel und unter Benutzung der in den Tabellen 54—60 mitgeteilten Werte von a_f , a_b und p_b kann r für jeden einzelnen Versuch berechnet werden. In der Tabelle 61 (S. 116) haben wir die solcherweise berechneten Werte von r für sämtliche diejenigen Versuche, welche in den Tabellen 55—59 mit aufgenommen sind, zusammengestellt.

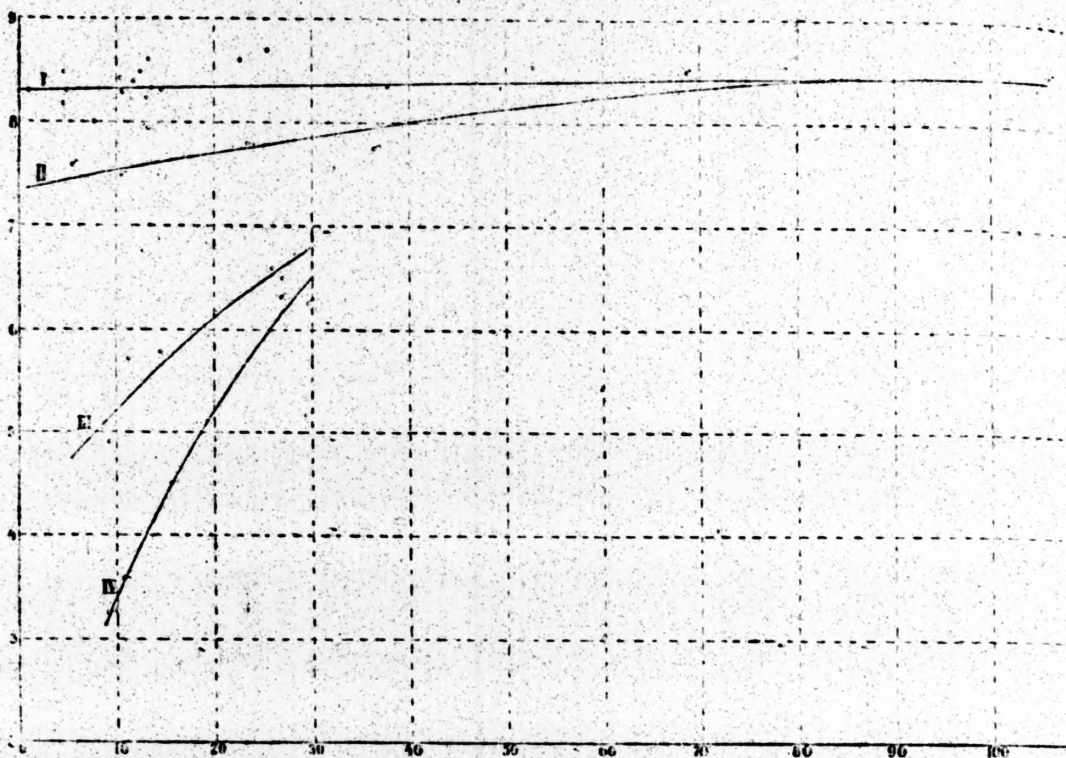
Aus der Tabelle 61, den Abteilungen A und B, geht hervor, daß r für einigermaßen große Ammoniumsulfatkonzentrationen ($S \cong \text{ca. } 10$) nahezu konstant ist, bei abnehmender Ammoniumsulfatkonzentration aber nimmt der Wert von r stark ab. Ebenfalls ersieht man aus den Abteilungen D und E, daß bei der großen Ammoniumsulfatkonzentration ($S = \text{ca. } 15,6$) r von der Wasserstoffionenkonzentration nahezu unabhängig ist, während bei der kleinen ($S = \text{ca. } 4,3$) sein Wert mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration unverkennbar zunimmt. Bei noch kleineren Ammoniumsulfatkonzentrationen tritt diese Abhängigkeit zwischen r und h weit stärker hervor, wie es aus der Figur 7 hervorgeht.

Auf der Figur 7, wo h als Abszisse und r als Ordinate fungieren, sind die Abteilungen D ($S = \text{ca. } 15,6$) und E ($S = \text{ca.}$

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 46.

4,3) der Tabelle 61 durch die Kurven I bzw. II wiedergegeben, während die vier in der Tabelle 61, Abteilung A zuletzt mitgeteilten Versuche und die vier entsprechenden Versuche der Abteilung B nebst einzelnen anderen Versuchen, die in der Tabelle 61 nicht aufgeführt sind, die Grundlage geliefert haben, auf welcher die Kurventeile III ($S = \text{ca. } 0,9$ entsprechend) und IV ($S = \text{ca. } 0,4$) gezeichnet sind.

Eine nähere Betrachtung der Figur 7 zeigt, daß die Genauigkeit, mit welcher r bestimmt ist, zwar nicht besonders groß, doch aber eine leidliche, und jedenfalls so groß ist, daß kein Zweifel darüber sein kann, daß die gezeichneten Kurven die Abhängigkeit zwischen r und h einigermaßen richtig darstellen, was diejenigen Ammoniumsulfatkonzentrationen betrifft, welchen die Kurven entsprechen. Eine größere Genauigkeit als die hier erreichte wäre wohl auch kaum zu erwarten, wenn man sich erinnert, daß der Wert von r hauptsächlich von der Differenz zwischen dem Ammoniakgehalt der Innen- und der Außenflüssigkeit abhängig ist. Zieht man weiter in Betracht, daß das Sinken des Wertes von r der vom Eieralbumin festgehaltenen Ammoniakmenge zu verdanken ist, welche Menge natürlich eine desto größere Rolle spielen wird, je größer sie, sowohl absolut als im Verhältnis zur gesamten gegenwärtigen Ammoniakmenge ist, dann versteht man auch die Form der Kurven. Mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration nimmt die vom Eieralbumin gebundene Ammoniakmenge ab und wird bei hinlänglich großen Wasserstoffionenkonzentrationen verschwindend klein, so daß r einen konstanten von der Ammoniumsulfatkonzentration unabhängigen Wert annimmt; bei großen Wasserstoffionenkonzentrationen sollen deshalb alle vier Kurven der Figur 7 zusammenfallen, und die Figur zeigt dann auch, daß eine Verlängerung der Kurventeile III und IV mit den Kurven I und II ganz natürlich zusammenfallen wird. Bei kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen ist die vom Eieralbumin gebundene Ammoniakmenge dagegen nicht belanglos; der Wert von r sinkt deshalb, und dieses Sinken ist natürlich um so größer, je kleiner die gesamte gegenwärtige Ammoniakmenge ist.

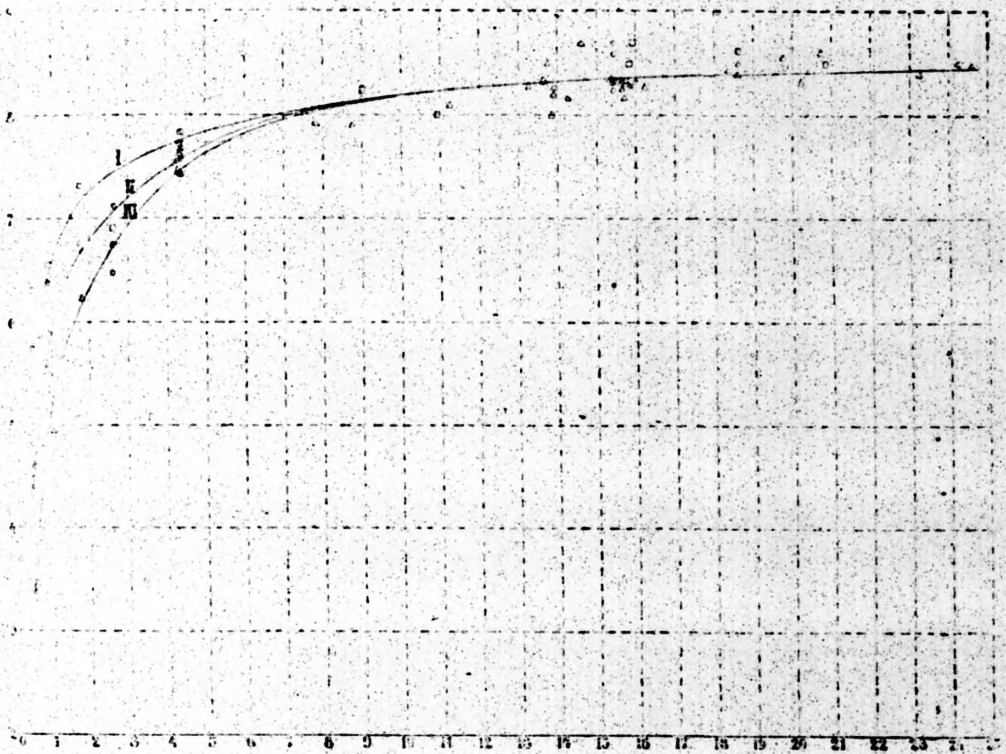
h · 10⁶

Figur 7.

In ähnlicher Weise, wie es in den Abschnitten B, C und D betreffs des osmotischen Drucks erwähnt ist, ist es jetzt möglich, die aus den Versuchsergebnissen direkt berechneten Werte von r auf eine und dieselbe Wasserstoffionenkonzentration zu beziehen, indem eine passende, mittels der Kurven der Figur 7 erhaltene, Korrektur zu r addiert wird. Die Variationen der in dieser Weise korrigierten Werte von r rühren dann lediglich — von den Versuchsfehlern abgesehen — von Verschiedenheiten in der Ammoniumsulfatkonzentration her (siehe auch S. 118). Solange es sich um Versuche handelt, wo die Wasserstoffionen- und Ammoniumsulfatkonzentration einigermaßen hoch sind, werden diese Korrekturen ohne Bedeutung sein, bei kleinen Konzentrationen der Wasserstoffionen und des Ammoniumsulfats aber kann man sie nicht außer acht lassen.

In dieser Weise haben wir die aus unseren Versuchsergebnissen direkt berechneten Werte von r derart korrigiert, daß diese korrigierten Werte den Wasserstoffionenkonzentra-

tionen $10 \cdot 10^{-6}$, $16 \cdot 10^{-6}$ oder $25 \cdot 10^{-6}$ entsprechen, indem wir in diesen Reihen natürlich nur diejenigen Versuche aufgenommen haben, in welchen die Wasserstoffionenkonzentration in der Nähe eines der genannten Werte liegt. Das solchermaßen erhaltene Zahlenmaterial haben wir durch die Figur 8 graphisch wiedergegeben, indem wir den korrigierten Wert von r als Ordinate und S als Abszisse benutzten, und indem die Kurve I (die Punkte \square gemarkt) $h = 25 \cdot 10^{-6}$, die Kurve II (die Punkte \circ gemarkt) $h = 16 \cdot 10^{-6}$ und die Kurve III (die Punkte \triangle gemarkt) $h = 10 \cdot 10^{-6}$ entsprechen



S

Figur 8.

Es erhellt aus der Figur 8, daß der Wert von r — mit dem oben angeführten in Übereinstimmung — bei großen Ammoniumsulfatkonzentrationen von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig und nahezu konstant (ca. 8,4) ist. Mit abnehmender Ammoniumsulfatkonzentration sinkt der Wert von r zuerst ganz langsam, sodann immer stärker und um so mehr, je kleiner die Wasserstoffionenkonzentration ist. Man

Tabelle 61 (Fortsetzung).

Nr. des Versuchs	S	$h \times 10^6$	r	Nr. des Versuchs	S	$h \times 10^6$	r	Nr. des Versuchs	S	$h \times 10^6$	r	Nr. des Versuchs	S	$h \times 10^6$	r
C. Verschiedene Ammoniumsulfatkonzentration															
$h = \text{ca. } 5 \times 10^{-6}$ (der Tab. 57 entsprechend)															
167	20,228	3,78	8,31	127	15,768	4,85	8,28	127	15,768	4,85	8,28	127	15,768	4,85	8,28
166	18,588	4,61	8,48	106	13,727	7,73	8,00	106	13,727	7,73	8,00	106	13,727	7,73	8,00
127	15,768	4,85	8,28	97	18,341	10,33	8,42	97	18,341	10,33	8,42	97	18,341	10,33	8,42
165	14,284	4,51	8,17	90	15,629	10,45	8,29	90	15,629	10,45	8,29	90	15,629	10,45	8,29
106	13,727	7,73	8,00	103	16,239	10,50	8,27	103	16,239	10,50	8,27	103	16,239	10,50	8,27
168	10,076	4,06	6,67	88	15,566	10,96	8,31	88	15,566	10,96	8,31	88	15,566	10,96	8,31
133	4,376	5,50	7,59	87	15,614	11,14	8,17	87	15,614	11,14	8,17	87	15,614	11,14	8,17
D. Verschiedene Wasserkonzentration															
$S = \text{ca. } 15,6$ (der Tab. 58 entsprechend)															
125	15,669	78,89	8,55	89	15,612	11,51	8,25	89	15,612	11,51	8,25	89	15,612	11,51	8,25
126	15,657	105,44	8,37	110	13,822	11,59	8,38	110	13,822	11,59	8,38	110	13,822	11,59	8,38
E. Verschiedene Wasserstoffionenkonzentration															
$S = \text{ca. } 4,3$ (der Tab. 59 entsprechend)															
133	4,376	5,50	7,59	164	15,418	13,06	8,23	164	15,418	13,06	8,23	164	15,418	13,06	8,23
95	4,217	10,40	7,48	137	15,415	13,43	8,61	137	15,415	13,43	8,61	137	15,415	13,43	8,61
146	4,338	13,37	7,94	61	15,951	13,58	8,32	61	15,951	13,58	8,32	61	15,951	13,58	8,32
129	4,349	23,33	7,81	163	15,455	14,45	8,30	163	15,455	14,45	8,30	163	15,455	14,45	8,30
130	4,382	36,31	7,75	108	18,657	22,49	8,61	108	18,657	22,49	8,61	108	18,657	22,49	8,61
131	4,338	68,71	8,52	116	15,974	25,41	8,69	116	15,974	25,41	8,69	116	15,974	25,41	8,69
132	4,339	106,9	8,51	123	15,727	37,76	8,34	123	15,727	37,76	8,34	123	15,727	37,76	8,34
134	4,326	346,7	8,43	124	15,822	52,85	8,54	124	15,822	52,85	8,54	124	15,822	52,85	8,54

muß sich hier erinnern, daß die ungleiche Verteilung des Ammoniumsulfats zwischen der Außenflüssigkeit und dem Dispersionsmittel der Innenflüssigkeit dazu Anlaß gibt, daß r zu hoch gefunden wird. Der Fehler im Wert von r , welcher von dieser ungleichen Verteilung des Ammoniumsulfats herrührt, ist indessen, wie es in der Einleitung dieser Abhandlung (S. 31) ausführlich erwähnt ist, bei einigermaßen hoch bemessener Ammoniumsulfatkonzentration kaum von wesentlicher Bedeutung.

Schließlich ist zu bemerken, daß, weil die vom Eialbumin gebundene Ammoniakmenge von verhältnismäßig um so größerer Bedeutung ist, je kleiner die Ammoniumsulfatkonzentration ist, so wird sich bei ganz kleinen Ammoniumsulfatkonzentrationen die Differenz ($a_f \div a_b$) dem Wert Null nähern, um schließlich negativ zu werden; und man darf die erhaltenen Werte von r bei der unten erwähnten Berechnung von y nicht benutzen.

Die Bestimmung von y , z und x . Wie es in einer vorhergehenden Abhandlung¹⁾ ausführlich erwähnt ist, kann man y aus der Gleichung

$$y = \frac{r_1 \div r_2}{s_2 \div s_1}$$

finden, indem r_1 und r_2 , gegebenen Werten von S entsprechend, mittels der Figur 8 zu erhalten sind, während s_1 und s_2 sich berechnen lassen.²⁾ Da nämlich

$$s = \frac{100 (p_b \div p_f)}{4,7163 (a_f \cdot p_b \div a_b \cdot p_f)}$$

und da p_f in all den hier erwähnten Fällen gleich Null gesetzt werden kann, so wird

$$s = \frac{100}{4,7163 \cdot a_f}$$

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 50.

²⁾ Da es sich bei der Berechnung des y um die Differenz zwischen r_1 und r_2 handelt, ist es natürlich unmöglich, sich der direkt gefundenen, mit ziemlich großen Fehlern behafteten Werte von r zu bedienen; es ist hier notwendig, die aus der Figur 8 abgeleiteten Werte zu benutzen, bei welchen die Fehler durch die graphische Darstellung ausgeglichen sind.

In Worten ausgedrückt heißt dies, daß s dem Verhältnis zwischen dem Gewicht der Außenflüssigkeit und dem Gewicht der darin anwesenden Menge Ammoniumsulfat gleich ist; man kann daher auch

$$s = \frac{100 + s}{S}$$

setzen, da dieser Bruch ein anderer Ausdruck für dasselbe Verhältnis ist.

Berechnet man jetzt für zwei willkürlich gewählte Werte von S (S_1 und S_2) die Werte s_1 , und s_2 , und liest man die entsprechenden Werte von r_1 , und r_2 der Figur 8 ab, so wird das mittels der Formel

$$y = \frac{r_1 \div r_2}{s_2 \div s_1}$$

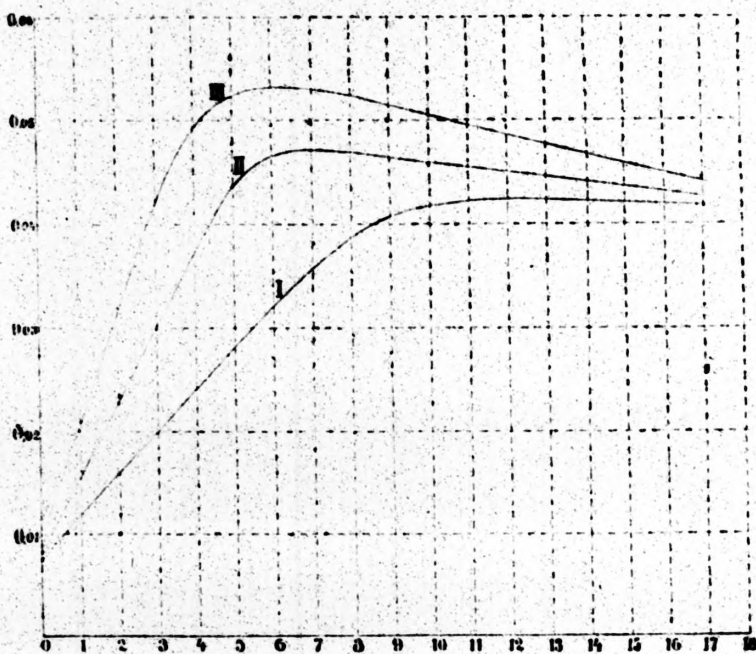
gefundene y natürlich weder der Ammoniumsulfatkonzentration S_1 noch derjenigen S_2 , aber nahezu der Konzentration $\frac{1}{2} \times (S_1 + S_2)$ entsprechen.

In der Tabelle 62 (S. 121) haben wir eine Reihe von in dieser Weise berechneten Werten von y zusammengestellt, indem wir bei der Bestimmung von r die mittlere Kurve der Figur 8 ($h = 16 \cdot 10^{-6}$ entsprechend) benutzt haben, weshalb die gefundenen Werte von y dieser Wasserstoffionenkonzentration entsprechen.

Die drei ersten senkrechten Stäbe der Tabelle 62 sind keiner weiteren Erklärung bedürftig, die mittels derselben berechneten Werte von y enthält der vierte Stab. Mit diesen Werten von y als Ordinaten und den entsprechenden Werten von S als Abszissen ist die Kurve II der Figur 9 (S. 120) gezeichnet, und mittels dieser Kurve sind die Werte vom y im fünften Stab der Tabelle 62 gefunden. Wenn man r , s und y kennt, kann man z berechnen, indem

$$z = r + s \cdot y$$

Die solcherweise berechneten Werte von z findet man im letzten Stab der Tabelle 62, und diese Werte haben bei der Konstruktion der Kurve II Figur 10 als Ordinate und die entsprechenden Werte von S als Abszissen gedient. Betreffs schließlich des Faktors x kann derselbe leicht ermittelt werden, indem $x = z \div y$.



S

Figur 9.

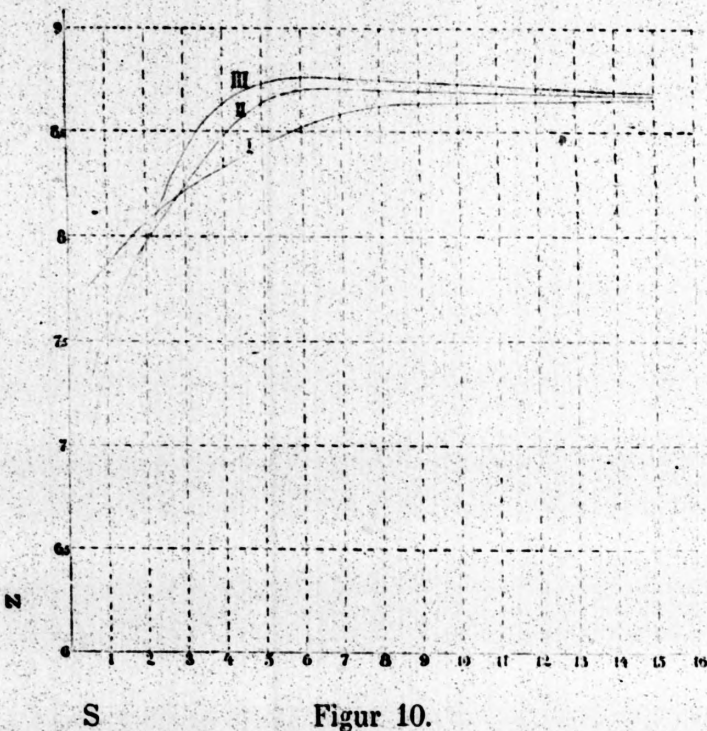
In ganz derselben Weise, wie wir hier bezüglich der Wasserstoffionenkonzentration $16 \cdot 10^{-6}$ die Kurve II der Figur 8 bei der Konstruktion der für diese Wasserstoffionenkonzentration geltenden Kurven auf den Figuren 9 und 10 benutzt haben, haben wir mittels der Kurven I und III der Figur 8 die entsprechenden für die Wasserstoffionenkonzentrationen $25 \cdot 10^{-6}$ (Kurve I) und $10 \cdot 10^{-6}$ (Kurve III) geltenden Kurven der Figuren 9 und 10 konstruiert.

Es geht aus der Figur 9 hervor, daß der Wert von y mit wachsender Ammoniumsulfatkonzentration zuerst stark ansteigt, bis der Maximalwert erreicht ist, und sich danach konstant erhält. Es ist möglich, daß das unbedeutende Sinken des Wertes von y , welches die Kurven bei starken Ammoniumsulfatkonzentrationen zeigen, nur den Versuchsfehlern zu verdanken ist, es ist aber auch möglich, daß wir es hier mit einem Verhältnis zu tun haben, welches mit der Kondensation zum Eieralbuminsulfat und der darauf folgenden Auskrystallisation in Verbindung steht. Es liegen ja nämlich — wie es in einer vorhergehenden Abhandlung¹⁾ aus-

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 256.

Tabelle 62.

S (g (NH ₄) ₂ SO ₄ pr. 100 g Wasser)	s $= \frac{100 + S}{S}$	r (aus der Kurve II Figur 8 S. 115)	y $= \frac{r_1 \div r_2}{s_2 \div s_1}$	y (aus der Kurve II Figur 9 S. 120)	s · y	z $= r + s \cdot y$
0.5	201.0	4.78		0,0118	2,37	7.15
0.6	167,7	5,12	0,0102	0,0125	2,10	7,22
0.7	143.9	5,48	0,0151	0,0132	1,90	7,38
0.8	126.0	5,71	0,0128	0,0140	1,76	7,47
0.9	112.1	5,90	0,0137	0,0147	1,65	7,55
1.0	101.0	6,02	0,0108	0,0154	1,56	7,58
1.2	84,33	6,27	0,0150	0,0169	1,43	7,70
1.4	72,43	6,47	0,0168	0,0183	1,33	7,80
1.6	63,50	6,60	0,0146	0,0197	1,25	7,85
1.8	56,56	6,72	0,0173	0,0212	1,20	7,92
2.0	51.00	6,83	0,0198	0,0227	1,16	7,99
2,25	45,44	6,93	0,0180	0,0245	1,11	8,04
2.5	41,00	7,03	0,0225	0,0263	1,08	8,11
2,75	37,36	7,12	0,0247	0,0281	1,05	8,17
3.0	34,33	7,21	0,0297	0,0299	1,03	8,24
3.5	29,57	7,37	0,0336	0,0335	0,99	8,36
4.0	26,00	7,51	0,0392	0,0372	0,97	8,48
4,5	23,22	7,63	0,0432	0,0408	0,95	8,58
5.0	21,00	7,73	0,0450	0,0436	0,92	8,65
5,5	19,18	7,81	0,0440	0,0455	0,87	8,68
6.0	17,67	7,88	0,0464	0,0466	0,82	8,70
7,0	15,29	7,99	0,0462	0,0472	0,72	8,71
9,0	12,11	8,14	0,0472	0,0464	0,56	8,70
15,0	7,67	8,34	0,0450	0,0436	0,33	8,67
25.0	5,00	8.45	0,0412			



Figur 10.

fürlich erwähnt ist — Gründe vor, anzunehmen, daß das auskrystallisierte Eieralbumin unter normalen Umständen Schwefelsäure enthält, dagegen nur ganz wenig oder gar kein Ammoniak.

Die Sachlage sehr ammoniumsulfatarmer oder ammoniumsulfatfreier Lösungen betreffend, haben wir schon oben (siehe S. 118) bemerkt, daß hier y mittels der Gleichung $y = \frac{r_1 \div r_2}{s_2 \div s_1}$ nicht bestimmt werden kann. Auch ist im vorhergehenden Abschnitt (siehe S. 103) gesagt worden, daß die Außenflüssigkeit in solchen Fällen so gut wie keinen Ammoniakstickstoff enthält, weshalb man annehmen muß, daß das Ammoniak der Innenflüssigkeit, was weit den wesentlichsten Teil betrifft, von ihrem Eieralbumin gebunden ist. In solchen Fällen erhält man daher durch die Anwendung der folgenden Gleichung

$$y = 4,7163 \frac{a_b}{p_b}$$

einen annähernd richtigen Wert von y . Unter der Voraussetzung, daß das Dispersionsmittel der Innenflüssigkeit dieselbe Zusammensetzung wie die Außenflüssigkeit hat, ist es indessen ein Leichtes, eine Formel zu finden, welche eine ge-

nauere Berechnung von y erlaubt. Werden nämlich unsere üblichen Bezeichnungen angewendet, enthalten 100 g der Innenflüssigkeit:

$(p_b \cdot z)$ g wasser- und ammoniumsulfathaltiges Eihydrat
 $(a_b \cdot 4,7163 \div p_b \cdot y)$ g Ammoniumsulfat und
 $(100 \div a_b \cdot 4,7163 \div p_b (z \div y))$ g Wasser.

Die Innenflüssigkeit enthält somit pr. 100 g Wasser:

$\frac{100 (a_b \cdot 4,7163 \div p_b \cdot y)}{100 \div a_b \cdot 4,7163 \div p_b (z \div y)}$ g Ammoniumsulfat, und diese

Größe muß laut unserer Voraussetzung der in der Außenflüssigkeit pr. 100 g Wasser gegenwärtigen Menge Ammoniumsulfat, d. h. S, gleich sein. Werden diese zwei Größen einander gleich gesetzt, gibt eine einfache Rechnung, daß

$$y = 4,7163 \frac{a_b}{p_b} \div \frac{S (100 \div p_b \cdot z)}{p_b (100 + S)}$$

sein wird.

Man sieht also, daß der oben gefundene, angenäherte Wert von y um ein Korrektionsglied $\frac{S (100 \div p_b \cdot z)}{p_b (100 + S)}$ verkleinert werden muß, welchem Korrektionsglied indessen, wenn S genügend klein ist, nur untergeordnete Bedeutung zukommt. In dieses Korrektionsglied geht z , dessen Wert unbekannt ist, ein: es geht indessen aus der Figur 10 hervor, daß z mit S abnimmt, und man begeht gewiß in diesem Zusammenhang keinen wesentlichen Fehler, wenn man bei der Berechnung des Korrektionsglieds den möglichst kleinen Wert, den z haben kann, und zwar 6,45 benutzt.

Als Beispiel einer Berechnung dieser Art mögen wir die Zahlen vom Versuche Nr. 143 (dem zuletzt angeführten Versuch der Tabelle 60, S. 104) anführen: Wenn $a_f = 0,0001$ ist, wird $S = 0,0001 \times 4,7163 = 0,00047$; $a_b = 0,0046$; $p_b = 2,8051$; wird endlich $z = 6,45$ gesetzt, hat man:

$$y = 4,7163 \frac{0,0046}{2,8051} \div \frac{0,00047 (100 \div 2,8051 \times 6,45)}{2,8051 \times 100,00047}$$

$$y = 0,00773 \div 0,00014 = 0,00759.$$

Das Beispiel zeigt, welche kleine Rolle das Korrektionsglied spielt, und wie unwesentlich es in dieser Beziehung ist, ob z den Wert 6,45 oder einen etwas größeren hat.

Außer den in der Tabelle 60 (S. 104) ausgeführten Versuchen haben wir mit dem oben (S. 101) erwähnten, großen Apparat, der zum Messen des osmotischen Drucks nicht bestimmt ist, mittels welchem sich aber ein vollständiges Gleichgewicht zwischen der Innen- und der Außenflüssigkeit bewerkstelligen läßt, mehrere Versuche ausgeführt, welche eine Berechnung von y nach dem obigen Verfahren erlauben. Wir haben bei all diesen Versuchen mit einer einzelnen Ausnahme (Versuch Nr. 141, Tab. 60 [siehe auch S. 106] für y Werte gefunden, welche — die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, die zwischen $10 \cdot 10^{-6}$ und $24 \cdot 10^{-6}$ variiert hat, unangesehen — zwischen 0,007 und 0,008 liegen, und es kann hier deshalb kaum von Zufälligkeiten die Rede sein. Daher haben wir auch, auf der Figur 9, die drei Kurven, die die Abhängigkeit zwischen y und S versinnlichen, für $S = 0$ in dem Punkt $y = 0,007$ zusammenlaufen lassen, und man ersieht aus der Figur, daß der übrige Verlauf der Kurven damit sehr gut paßt; da indessen das Versuchsmaterial, welches uns für Ammoniumsulfatkonzentrationen kleiner als $S = 1$ zu Gebote steht, nur klein ist, haben wir die Kurven des diesbezüglichen Gebiets gestrichelt gezeichnet.

Da solche nahezu ammoniumsulfatfreien Eieralbuminlösungen, wie diejenige von welchen hier die Rede ist, durch langdauernde Dialyse ohne Zusatz von Ammoniak erhalten werden, enthalten sie die Bestandteile des Ammoniumsulfats nicht in äquivalenten Mengen, sondern verhältnismäßig mehr Ammoniak als Schwefelsäure.¹⁾ Das Ammoniak muß deshalb hauptsächlich in der Form eines Ammoniumsalzes des Eieralbumins gegenwärtig sein, und es ist darum von Interesse zu sehen, wie sich die Menge des Ammoniaks zu derjenigen des Eieralbumins verhält. Wenn man rechnet, daß eine Eieralbuminpartikel, welche, wie es oben (siehe S. 111) angedeutet ist, ca. 380 Atome Stickstoff zu enthalten angesehen werden kann, 1 Molekül Ammoniak bindet, so kann der Faktor y , mit welchem das Gewicht des Proteinstickstoffs multipliziert werden muß, um diejenige Menge Ammoniumsulfat zu geben, die dem ge-

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 29.

bundenen Ammoniak entspricht, folgenderweise berechnet werden:

$$380 \times 14,01 \times y = 14,01 \times 4,7163$$

$$y = \frac{4,7163}{380} = 0,0124.$$

Da wir in dem oben erwähnten Versuch einen Wert für y zwischen 0,007 und 0,008 gefunden haben, was weniger als 1 Molekül Ammoniak auf jede Eieralbuminpartikel ausmacht, so müssen wir annehmen, daß die betreffenden Lösungen eine Mischung von Eieralbumin und dem Ammoniumsalz desselben enthalten.

Was schließlich den Faktor z betrifft, ersieht man aus der Figur 38, daß der Wert von z bei einigermaßen großen Ammoniumsulfatkonzentrationen nahezu konstant ist und um 8,7 herum liegt. Ist S kleiner als ca. 5, wird z mit der Ammoniumsulfatkonzentration abnehmen und desto stärker, je kleiner die Wasserstoffionenkonzentration ist. Welche Werte z haben wird, wenn sich S dem Wert Null nähert, läßt sich auf der Grundlage der vorliegenden Versuche nicht bestimmen, es folgt aber von selbst, daß z niemals einen kleineren Wert als 6,4¹⁾ haben kann.

Schließlich mögen wir nur noch bemerken, daß wir uns wohl bewußt sind, daß die im gegenwärtigen Abschnitt gegebenen graphischen Darstellungen der Variation, welche die Faktoren r , y und z erleiden, wenn die Zusammensetzung der Lösung variiert, in sich eine Unsicherheit bergen, welche, besonders was diejenigen Partien betrifft, die den kleinen Ammoniumsulfatkonzentrationen entsprechen, nicht außer acht zu lassen ist. Andererseits meinen wir, daß diese Unsicherheit im großen und ganzen nicht eine solche Bedeutung besitzt, daß sie die Anwendung vereiteln würde, welche wir im vorhergehenden aus den hier erwähnten Kurven gemacht haben.

Es darf hier auch nicht vergessen werden, daß hier von einem bisher unversuchten Weg zur Erläuterung der in kolloiden Lösungen obwaltenden Verhältnisse die Rede ist, und

1) Diese Zeitschr., Bd. 103, S. 230.

wir haben es deshalb für zweckmäßig befunden, unsere Betrachtungen in so weiter Ausdehnung wie nur irgend möglich durchzuführen; hierin ist der Grund zu suchen, weshalb wir bisweilen weitergehendere Folgerungen gezogen haben, als es die Genauigkeit und der Umfang unseres Versuchsmaterials streng genommen erlauben.

Übersicht.

Einleitung.

1. Die Gesichtspunkte, von welchen die Frage über den osmotischen Druck der kolloiden Lösungen unserer Meinung nach zu betrachten ist, werden klargelegt, und es wird stark hervorgehoben, daß das Studium von den Eigenschaften der kolloiden Lösungen am besten gefördert wird, wenn man die von der Theorie der echten Lösungen bekannten Anschauungen auch den kolloiden Lösungen gegenüber zur möglichst weiten Anwendung kommen läßt.

2. Es wird eine Übersicht der wichtigsten bisher veröffentlichten Untersuchungen über den osmotischen Druck der Proteinlösungen gegeben.

3. Die von Donnan die Gleichgewichtsverhältnisse bei halbdurchlässigen Membranen betreffend gegebenen Formeln werden in solcher Weise umgeformt, daß sie sich auf die Proteinlösungen anwenden lassen.

Abschnitt A.

Es wird eine ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung, der Methodik und der Berechnungsweise gegeben, welche bei den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Messungen des osmotischen Drucks von Eieralbuminlösungen angewandt werden.

Der wesentlichste Teil des benutzten Osmometers besteht aus einem Kollodiumhäutchen, welches als halbdurchlässige Membran fungiert; die Eieralbuminlösung wird im Häutchen als Innenflüssigkeit angebracht, während eine mit dem Dispersionsmittel der Innenflüssigkeit im Diffusionsgleichgewicht

stehende Ammoniumsulfatlösung als Außenflüssigkeit benutzt wird.

Die Messung des osmotischen Drucks wird auf das Kompensationsprinzip basiert, indem sie darauf ausgeht, den Gegen-
druck zu bestimmen, welcher auf die Oberfläche der Innen-
flüssigkeit ausgeübt werden muß, um eine Flüssigkeitsströmung
durch die Wandungen der Membran zu hindern.

Die Größe des osmotischen Drucks, π , messen wir in
Zentimeter Wassersäule pr. Milligramm-Äquivalent Proteinstick-
stoff pr. Kubikzentimeter Dispersionsmittel.

Die Fehlerquellen der Methode werden ausführlich disku-
tiert, und zwar wird es besonders untersucht, welchen Einfluß
es auf die Genauigkeit der Messung hat, daß das Kollodium-
häutchen teils nicht ganz unelastisch und teils fürs Eier-
albumin nicht absolut impermeabel ist.

Abschnitt B.

Es wird dargetan, daß eine Eieralbuminlösung gegebener
Zusammensetzung immer ein und denselben, konstanten, osmo-
tischen Druck besitzt.

Abschnitt C.

Eine Reihe von Versuchen zur Erläuterung des Einflusses
der Ammoniumsulfatkonzentration auf den osmotischen Druck
des Eieralbumins wird beschrieben, und es wird nachgewiesen,
daß π innerhalb des Gebiets von Wasserstoffionen- und Am-
moniumsulfatkonzentrationen, über welches sich unsere Unter-
suchungen erstrecken, mit wachsender Ammoniumsulfatkonzen-
tration abnimmt. Erst bei einem einigermaßen reichlichen Ge-
halt an Ammoniumsulfat ($S = \text{ca. } 8$) beginnt dieses Sinken
des osmotischen Drucks schroffer zu werden, danach wird sie
aber mit steigender Ammoniumsulfatkonzentration stetig und
stark fortgesetzt.

Die hauptsächlichste Ursache zu dieser Abnahme des
osmotischen Drucks ist, meinen wir, in einer Kondensation der
Eihydratpartikeln zu suchen, welche mit der Ammoniumsulfat-
konzentration zunimmt, und durch welche zwei oder vielleicht

mehrere Eieralbuminpartikeln mittels der divalenten Sulfatgruppe zu einer einzelnen Partikel verknüpft werden.

Abschnitt D.

Es wird eine Reihe von Versuchen beschrieben, durch welche der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Größe des osmotischen Drucks studiert wird, und es wird nachgewiesen, daß der osmotische Druck einer ammoniumsulfathaltigen Eieralbuminlösung sich nicht wesentlich ändert, wenn — unter sonst gleichen Umständen — die Wasserstoffionenkonzentration zwischen $40 \cdot 10^{-6}$ und $100 \cdot 10^{-6}$ variiert. Bei größeren Wasserstoffionenkonzentrationen als $100 \cdot 10^{-6}$ scheint der osmotische Druck mit der Wasserstoffionenkonzentration ganz langsam zu wachsen, und bei Wasserstoffionenkonzentrationen kleiner als $40 \cdot 10^{-6}$ steigt er mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration stark.

Auch diese Verhältnisse lassen sich durch den unter Abschnitt C erwähnten Kondensationsprozeß mittels der Sulfatgruppe in ungezwungener Weise erklären.

Abschnitt E.

Der Einfluß der Proteinkonzentration auf die Größe von π wird durch einige wenige Versuchsreihen erläutert, und es wird gezeigt, daß, während bei hohen Ammoniumsulfatkonzentrationen ($S = 15,4$) π als von der Proteinkonzentration unabhängig angesehen werden darf, dies bei niedrigeren Ammoniumsulfatkonzentrationen nicht der Fall ist. Eine Versuchsreihe mit einer nahezu ammoniumsulfatfreien Eieralbuminlösung hat gezeigt, daß unter solchen Umständen π mit wachsender Proteinkonzentration abnahm, während eine andere Versuchsreihe, wo die Ammoniumsulfatkonzentration der Eieralbuminlösung $S = 4,36$ entsprach, das entgegengesetzte Resultat ergab, daß π mit wachsender Proteinkonzentration steigt.

Auch diese Versuchsergebnisse haben wir durch den Kondensationsprozeß zu erklären gesucht, indem wir bezüglich der ammoniumsulfatarmen Lösungen auch noch die Wirkung der Albuminsalzdissociation und des Donnan'schen Gegen-

drucks in unsere Betrachtungen mit hineingezogen haben, unser Versuchsmaterial ist aber nicht groß genug gewesen, um diese ziemlich verwickelten Verhältnisse erschöpfend zu erläutern.

Auf der Grundlage der in den Abschnitten C, D und E gewonnenen Resultate wird es eingeschätzt, daß eine einzelne unkondensierte Eieralbuminpartikel etwa 380 Atome Stickstoff enthält, und daß demgemäß das Molekulgewicht des wasserfreien Eieralbumins ca. 34 000 wird.

Wenn man die in einer vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Resultate, den Gehalt des auskrystallisierten Eieralbumins an Schwefelsäure betreffend, mit in Betracht zieht, kann man ebenfalls schätzen, daß die Eieralbuminkrystalle normal aus 2 Eieralbuminpartikeln bestehen, welche durch 3 Moleküle Schwefelsäure verknüpft sind.

Abschnitt F.

Die Bestimmung der Faktoren r , x , y und z wird auseinandergesetzt, und die Abhängigkeit dieser Faktoren von der Wasserstoffionen- und der Ammoniumsulfatkonzentration der Lösung wird mittels Kurven erläutert.

November 1917.