

gehalt von 22 pCt. Da diese aus 1500 g Flüssigkeit stammten, so enthielten diese ursprünglich 1.46 pCt. Alkohol.

Der Destillationsrückstand, vom Pilzmycel durch Filtriren befreit, wurde mit basischem Bleiacetat versetzt, der Niederschlag gesammelt und in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach starkem Eindampfen wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher 0.31 g reine Bernsteinsäure hinterliess.

Um schliesslich Glycerin nachzuweisen und zu bestimmen, wurde das Filtrat vom Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vacuum bis auf ca. 200 ccm verdampft. Da noch viel Zucker vorhanden war, wurde gelöschter Kalk zugesetzt und mit reichlichen Mengen Alkohol ausgezogen. Die Alkoholauszüge, verdampft, hinterliessen noch eine zuckerhaltige Masse, weshalb die Operation wiederholt wurde.

Die nun gewonnene Alkohollösung trübte sich auf Zusatz der gleichen Menge Aether und wurde deshalb filtrirt. Beim Verdunsten der Alkohol-Aetherlösung unter den bei Glycerinbestimmungen üblichen Cautelen hinterblieb 1.83 g noch etwas gelb gefärbtes Glycerin (erkannt an der Acroleinreaction.)

Es ist somit das Verhältniss des Alkohols zu Glycerin und Bernsteinsäure bei Mucorgährung wie folgt gefunden worden: Alkohol 22, Glycerin 1.83, Bernsteinsäure 0.31, d. h. es beträgt das Glycerin 8.3 pCt., die Bernsteinsäure 1.4 pCt. vom Alkohol. Dieselben Verhältnisse finden sich durchschnittlich auch bei der Hefegährung; die Schimmelpilzgährung ist also eine der letzteren durchaus analoge.

80. A. Wohl: Das Gesetz der Contraction beim Lösen von Zucker in Wasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die Gesetzmässigkeit, welche zwischen dem Gehalt wässriger Lösungen und ihrem spec. Gewichte besteht, ist bekanntermaassen ausserordentlich viel gearbeitet worden. In einzelnen Fällen, z. B. bei einer ganzen Reihe von Salzen, ergab sich die Aenderung des spec. Gewichtes als annähernd additive Eigenschaft, aber in keinem Falle ist es bisher gelungen, ein einfaches und rationelles Gesetz aufzufinden, das für eine Lösung im ganzen Umfange von der niedrigsten bis zur höchsten Concentration die eintretende Raumveränderung einigermaassen genau wiedergiebt. Die eingehenden Untersuchungen von Mendeleeff über das spec. Gewicht der verdünnten Schwefelsäure und des verdünnten Alkohols führten in beiden Fällen zur Aufstellung einer ganzen Reihe besonderer Gleichungen neben-

einander. Jede Gleichung umfasst nur ein beschränktes Intervall von Concentrationen. Zur Erklärung wurde von Mendelejeff die Existenz verschiedener bestimmter Hydrate in der Lösung angenommen, durch deren Uebergang ineinander bei Aenderung der Concentration die Aenderung der Constanten herbeigeführt wird. Die besonders von Pickering weiter geführte Hydrattheorie ist von anderer Seite lebhaft bestritten, und es ist geltend gemacht worden, dass die besonderen Umstände, welche die einfache Gesetzmässigkeit der Raumveränderungen verdecken, bei der Schwefelsäure mit der elektrolytischen Dissociation, beim Alkohol mit der Association der Flüssigkeitsmolekeln zusammenhängen dürften.

Es schien mir aussichtsvoller, für die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Concentration und spec. Gewicht der Lösungen zunächst von einer Substanz auszugehen, für die weder elektrolytische Dissociation noch Association als Störungsfunktionen wesentlich in Frage kommen konnten. Eine solche Substanz ist bekanntermaassen der Rohrzucker. Ueber das spec. Gewicht seiner Lösungen liegen besonders eingehende Arbeiten vor, da die genaue Kenntniss desselben für technische Fragen wichtig ist. Auf Grund älterer, von Gerlach herrührender Bestimmungen hat C. Scheibler in neuerer Zeit eine bis in die 4. Decimale gut übereinstimmende empirische Tabelle berechnet, welche die spec. Gewichte für 15° C. bezogen auf das Volumen des Wassers bei gleicher Temperatur wiedergibt und den weiter unten folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt ist.

Natürlich sind die Zahlenangaben für das spec. Gewicht, wie sie üblicherweise für die praktische Benutzung vorliegen, von vornherein wenig geeignet, einfache Beziehungen zum Procentgehalt hervortreten zu lassen; man muss vielmehr, wie auch Ostwald in seinem Lehrbuche hervorhebt, zunächst von den spec. Gewichten zu ihren reciproken Werthen, dem spec. Volumen, übergehen, um überhaupt aus dem Vergleich der Werthe Schlüsse ziehen zu können. Bezeichnet s das spec. Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur als Einheit, wie es in der Scheibler'schen Tabelle verzeichnet ist, so stellt $v = \frac{1}{s}$ das spec. Volum dar, d. i. den Raum, den 1 g der Lösung einnimmt, bezogen auf den Raum von 1 g Wasser bei gleicher Temperatur. Bezeichnet im gleichen Sinne s_1 das spec. Gewicht des Zuckers, so ist $v_1 = \frac{1}{s_1}$ das spec. Volumen desselben, und für eine Lösung von x Gehalt ist $\frac{x}{s_1} = x \cdot v_1$ das Volumen, das von dem in 1 g Lösung enthaltenen Zucker erfüllt wird. Die Menge des in der Lösung enthaltenen Wassers ist $(1 - x)$, das Volumen desselben ebenfalls $(1 - x)$, da Wasser von der grade

vorliegenden Temperatur ja zur Einheit gewählt wurde. Würden sich Zucker und Wasser ohne Contraction mischen, so wäre die Summe der Volumina der Bestandtheile $V = xv_1 + (1 - x)$ zugleich das Volumen von 1 g Lösung. Thatsächlich weicht das Volumen der Lösung v von der Summe der Volumina der Bestandtheile V ab, und die Differenz $V - v = dv = xv_1 + (100 - x) - v$ stellt die positive oder negative Raumveränderung dar, deren Gesetz festgestellt werden soll.

Nimmt man nun als spec. Gewicht des Zuckers bezogen auf Wasser den Werth, der sich für festen Zucker ergibt, so wird die Raumveränderung dv sehr klein und wechselnd positiv oder negativ. Das lässt den Schluss zu, dass in diesem Falle durch die so berechnete Grösse dv nicht die Wirkung eines einfachen und einheitlichen Vorganges gemessen wird. Es ist anzunehmen, dass das so berechnete dv vielmehr die Differenz darstellt zwischen der Raumverminderung (Contraction), welche durch die Wirkung von Zucker und Wasser aufeinander bedingt wird, und der Raumvermehrung (Dilatation), welche den Uebergang des festen Zuckers in den flüssigen Zustand begleitet. Es war also zunächst erforderlich, um diese Complication auszuschliessen, für v_1 das Volumen des flüssig gedachten Zuckers in Rechnung zu stellen. Natürlich wäre es unrichtig, dieses so berechnen zu wollen, dass man für irgend eine Concentration vom Volumen der Lösung das Volumen des darin enthaltenen Wassers in Abzug bringt. Eine solche Zahl wäre ja das Volumen des flüssiggedachten Zuckers, vermindert um die Contraction, deren richtiger Werth erst gefunden werden soll, und muss demnach, je nach der Concentration, die der Rechnung zu Grunde liegt, schwanken. Aber auch wenn man aus einer Reihe so gefundener und mit diesem variablen Fehler behafteter Werthe das Mittel nimmt, kann man nicht zu einer von Willkür freien Zahl gelangen. In dieser Art hatte Heritsch¹⁾ und nach ihm Unnow bei ihren Untersuchungen über das spec. Gew. der Salzlösungen das Volumen des flüssig gedachten Salzes zu berechnen gesucht. Immerhin war das aber eine Annäherung und auf Grund derselben erkannte Heritsch, dass die Grösse der Contraction zu der Function $p(100 - p)$ in Beziehung steht, wenn p den Procentgehalt an Salz bedeutet. Für Zuckerlösungen aber giebt seine Formel $C = A \cdot p \cdot (100 - p)$ keine brauchbare Uebereinstimmung, welchen Werth von v_1 man auch für das spec. Gew. des Zuckers einsetzen mag.

Der Einwand einer willkürlichen Beeinflussung des erhaltenen Werthes ist nicht mehr zu erheben, wenn man die Dichte des flüssig gedachten Rohrzuckers berechnet durch Extrapolation einer

¹⁾ Wied. Ann. 1889, 36, 115.

empirischen Gleichung, die das Verhältniss zwischen Procentgehalt und spec. Gewicht mit genügender Genauigkeit darstellt. Eine zweite Frage ist es, ob der so erhaltenen Zahl eine physicalische Bedeutung zukommt. Das hängt davon ab, ob der wirkliche Vorgang mit Recht so zerlegt gedacht werden kann, dass der Rohrzucker als Flüssigkeit von constanter Dichte in Lösung geht, und dann eine einfache Wirkung zwischen Wasser und flüssig gedachtem Rohrzucker eintritt. Trifft dies zu, dann war allerdings zu erwarten, dass beim Einsetzen von 1 für x aus der empirischen Gleichung der Einfluss der Contractionswirkung herausfallen, und ein für alle Concentrationen gültiger Werth für die Dichte des flüssig gedachten Rohrzuckers sich ergeben würde, weil ja die genügend genaue empirische Gleichung das rationelle Gesetz implicite enthalten muss. Die Extrapolation seiner empirischen Gleichung bis zu $x = 1$ (100 pCt.) hat bereits Scheibler ausgeführt, und er giebt für die Dichte des flüssig gedachten Zuckers den Werth 1.56165, während derselbe für festen Rohrzucker entsprechend zu 1.582 anzugeben wäre.

Aus $s_1 = 1.56165$ folgt das spec. Volumen des flüssig gedachten Zuckers $v_1 = 0.64035$ und

$$dv = x \cdot v_1 + (1 - x) - v = 0.64035 x + (1 - x) - v = (1 - 0.35965 x - v).$$

Die Einführung des Werthes 0.64035 für v_1 führte unmittelbar zur gesuchten Beziehung. Denn über das Gesetz, nach dem flüssiger Zucker und Wasser auf einander einwirken würden, war ich mir längst zuvor klar geworden, ohne dasselbe mangels jener Einführung rechnungsmässig genügend bestätigen zu können. Ich gebe zunächst die Werthe von 100 dv für verschiedenen Procentgehalt.

100 $x =$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{4}$	1	5	10	20	30
100 $dv =$	0.00304	0.0148	0.0288	0.1414	0.2746	0.5159	0.7141
100 $x =$	40	50	60	70	80	90	
100 $dv =$	0.8585	0.9342	0.9353	0.8504	0.6703	0.3892	

Für die Ableitung von dv als Function von x ging ich von folgender Erwägung aus:

Der Zustand eines Systems wird bedingt durch das Gleichgewicht zwischen der Gravitationswirkung der einzelnen Atome auf einander und dem Binnendruck des Aethers für die betreffende Temperatur. Werden zwei solche Systeme bei constanter Temperatur gemengt, so kommt als neue Wirkung die Gravitation zwischen den Atomen des einen und des anderen Systemes hinzu. Es muss also, damit wieder Gleichgewicht eintritt, proportional der Gravitationswirkung der verschiedenartigen Atome auf einander der Binnendruck wachsen, und demnach in gleichem Verhältniss das Volumen abnehmen. Die Gravitationswirkung gemengter Massen auf einander erfolgt in erster Annäherung nach dem Massenwirkungsgesetz, ist also propor-

tional dem Product der räumlichen Concentrationen und nicht proportional dem Product der Massen wie Heritsch annahm.

Es ergibt sich daraus, dass die Contraction dv bezogen auf die Raumeinheit, also die Grösse $\frac{dv}{V}$, proportional sein wird dem Product aus $\frac{x}{V}$, d. i. dem in der Raumeinheit enthaltenen Antheil an Zucker und $\frac{(1-x)}{V}$, d. i. dem in der Raumeinheit enthaltenen Antheil an Wasser oder, wenn α die Constante für die Wirkung von Wasser und Zucker auf einander darstellt,

$$\frac{dv}{V} = \alpha \cdot \frac{x \cdot (1-x)}{V^2},$$

$$dv = \alpha \cdot \frac{x \cdot (1-x)}{V},$$

$$\alpha = \frac{dv \cdot V}{x \cdot (1-x)},$$

oder wenn für dv und V ihre Werthe eingeführt werden

$$\alpha = \frac{(1 - 0.35965 x) \left(1 - 0.35965 x - \frac{1}{s}\right)}{x \cdot (1-x)}.$$

Es werden so die folgenden Werthe für α erhalten:

100 x =	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{2}$	1	5	10	20	30
100 α =	0.304	0.297	0.290	0.292	0.294	0.300	0.303
100 x =	40	50	60	70	80	90	
100 α =	0.306	0.306	0.306	0.303	0.298	0.296	

Der wahrscheinlichste Werth der Constanten α beträgt 0.00303. Die Abweichungen fallen dann in die Fehlergrenze, die für die experimentell bestimmte Grösse $v = \frac{1}{s}$ maassgebend ist. Vergleicht man, wie Scheibler das durchgeführt hat, die aus seiner empirischen Gleichung abgeleiteten Werthe mit den von Gerlach aus den gleichen Grundwerthen durch graphische Interpolation ermittelten, so treten Abweichungen bis zur vierten Decimalen auf; durch die Schwankungen von α werden die Werthe von s innerhalb der gleichen Grössenordnung beeinflusst, d. h. im allgemeinen erst in der fünften Decimalen. Die grösste Abweichung zwischen berechnetem und gefundenem spec. Volumen liegt bei $100x = 50$ mit 0.00010.

Man kann also mit befriedigender Genauigkeit die Contraction der Zuckerlösungen darstellen durch die Formel:

$$dv = 0.00303 \frac{x(1-x)}{1-\sigma x},$$

wobei

$$\sigma = 0.36965 = 1 - \frac{1}{s}$$

und s das spec. Gewicht des flüssig gedachten Rohrzuckers ist. Nun ist

$$dy = 1 - \sigma x - v,$$

man erhält also

$$v = (1 - \sigma x) - \frac{0.00303 x \cdot (1 - x)}{(1 - \sigma x)}$$

und für den reciproken Werth, also für das spec. Gewicht der Zuckerlösung

$$s = \frac{(1 - \sigma x)}{(1 - \sigma x)^2 - 0.00303 x (1 - x)}$$

Berlin, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

Sl. C. Harries: Berichtigung.

(Eingegangen am 25. Februar.)

In der Abhandlung »Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron«, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Fritz Lehmann im vorletzten Heft der Berichte publicirt habe, sprach ich am Schluss die Vermuthung aus, dass das Einwirkungsproduct von alkoholischer Hydroxylaminlösung auf Mesityloxyd in der Kälte das Diacetonhydroxylamin sei. Um einem Missverständniss vorzubeugen, füge ich hinzu, dass diese neue Substanz in grösserer Menge nur unter Einhaltung ganz besonderer Versuchsbedingungen entsteht, während für gewöhnlich immer das Mesityloxim von Naegeli als Hauptproduct gewonnen wird.