

## Sitzung vom 22. April 1872.

Präsident: Hr. H. Wichelhaus.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt die Herren:

P. von Rakowaki, Erlangen.

Gustav Rieck, Pest.

## Mittheilungen.

### 83. C. Scheibler: Ueber die Löslichkeit des Zuckers in Alkohol-Wasser-Mischungen verschiedener Concentration und bei verschiedenen Temperaturen.

(Vorgetr. vom Verf.)

Da es, wie ich später zeigen werde, für verschiedene Untersuchungen nützlich ist, die Löslichkeit des reinen Zuckers in Alkohol von verschiedener Stärke zu kennen, so führte ich unter freundlicher Mitwirkung eines Schülers meines Laboratoriums, des Hrn. Eugen von Rheinbott aus Petersburg, die hierzu erforderlichen Bestimmungen für drei verschiedene Temperaturen aus, wobei die nachstehenden Resultate erhalten wurden.

Zur Ausführung der Versuche wurden Wasser-Alkohol-Mischungen hergestellt, welche genau 10, 20, 30 u. s. w. bis 97,4 Volumprocente Alkohol enthielten, und wurde auch reines Wasser (0procentige Lösung) verwendet. Als Zucker diente eine sehr reine, gepulverte und sorgfältig getrocknete Raffinade. Diese wurde in genügender Menge in gut verschliessbare Glasgefässe gebracht, die Gefässe dann mit den betreffenden Alkoholfüssigkeiten nahezu angefüllt und die Sättigung der Flüssigkeit mit Zucker durch sehr häufiges Schütteln während mehrerer Tage erzielt. Die Lösungen der Versuchsreihe A. blieben hierbei dauernd in Eis gestellt, die der Versuchsreihe B. befanden sich in einem Raume, dessen Temperatur nur wenig über und unter  $+14^{\circ}$  Cels. schwankte und die der Reihe C. standen in einem

A. Auflöslichkeit des Zuckers in Wasser-Alkohol-Mischungen  
bei 0° Celsius.

Gehalt des Lösungsmittels an Alkohol-Volum Proc.	Spec. Gew. bei +17½° C.		Entsprechender Zuckergehalt nach Brix in Proc.	In 100 C.-C. der ursprünglichen Lösung sind Zucker enthalten in Grammen		Abweichung
	der alkoholischen Zuckerlösung	der wässrigen Zuckerlösung		gefunden	durch Interpolation	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
0	1,3248	1,3198	64,99	85,8	85,8	0
5	—	—	—	—	82,4	
10	1,2991	1,3017	61,99	80,7	79,4	-1,3
15	—	—	—	—	76,5	
20	1,2360	1,2782	58,01	74,2	73,4	-0,8
25	—	—	—	—	69,8	
30	1,2298	1,2468	52,52	65,5	66,0	+0,5
35	—	—	—	—	61,6	
40	1,1823	1,2147	46,69	56,7	56,7	0
45	—	—	—	—	51,6	
50	1,1294	1,1745	39,04	45,9	45,7	-0,2
55	—	—	—	—	39,6	
60	1,0500	1,1258	29,20	32,9	32,9	0
65	—	—	—	—	25,6	
70	0,9721	1,0699	16,97	18,2	17,8	-0,4
75	—	—	—	—	11,2	
80	0,8931	1,0247	6,24	6,4	6,4	0
85	—	—	—	—	2,7	
90	0,8369	1,0027	0,70	0,7	0,7	0
95	—	—	—	—	0,2	
97,4	0,8062	1,0003	0,08	0,08	0,08	0
100	—	—	—	—	0,00	

B. Auflöslichkeit des Zuckers in Wasser-Alkohol-Mischungen  
bis +14° Celsius.

Gehalt des Lösungs- mittels an Alkohol- Volum-Proc.	Spec. Gew. bei +17½° C.		Entsprechender Zucker- gehalt nach Brix in Proc.	In 100 C.-C. der ursprüng- lichen Lösung sind Zucker enthalten in Grammen		Abweichung
	der alkoholischen Zuckerlösung	der wässerigen Zuckerlösung		gefunden	durch Interpolation	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
0	1,3258	1,3258	65,97	87,5	87,5	0
5	—	—	—	—	84,2	
10	1,3000	1,3045	62,46	81,5	81,0	— 0,5
15	—	—	—	—	78,1	
20	1,2662	1,2798	58,20	74,5	74,9	+ 0,4
25	—	—	—	—	71,5	
30	1,2327	1,2555	54,06	67,9	67,7	— 0,2
35	—	—	—	—	63,8	
40	1,1848	1,2193	47,54	58,0	58,4	+ 0,4
45	—	—	—	—	52,9	
50	1,1305	1,1792	39,95	47,1	47,1	0
55	—	—	—	—	40,7	
60	1,0582	1,1297	30,01	33,9	33,9	0
65	—	—	—	—	26,6	
70	0,9746	1,0722	17,50	18,8	18,7	— 0,1
75	—	—	—	—	11,7	
80	0,8953	1,0256	6,46	6,6	6,7	+ 0,1
85	—	—	—	—	3,2	
90	0,8376	1,0036	0,93	0,9	0,9	0
95	—	—	—	—	0,4	
97,4	0,8082	1,0014	0,36	0,36	0,36	0
100	—	—	—	—	0,20	

C. Auflöselichkeit des Zuckers in Wasser-Alkohol-Lösungen  
bis +40° Celsius.

Gehalt des Lösungsmittels an Alkohol-Volum Proc.	Spec. Gew. bei +17½° C.		Entsprechender Zuckergehalt nach Brix in Proc.	In 100 C.-C. der ursprünglichen Lösung sind Zucker enthalten in Grammen		Abweichung
	der alkoholischen Zuckerlösung	der wässrigen Zuckerlösung		gefunden	durch Interpolation	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
0		1,8879	75,78	105,2	105,2	0
5		—	—	—	100,7	
*10		1,8539	70,48	95,4	96,7	+ 1,3
15		—	—	—	93,1	
*20		1,8347	67,40	90,0	89,7	- 0,3
25		—	—	—	86,6	
*30		1,8072	62,90	82,2	83,3	+ 1,1
35		—	—	—	79,4	
40		1,2810	58,49	74,9	74,9	0
45		—	—	—	69,6	
50		1,2392	51,16	63,4	63,6	+ 0,2
55		—	—	—	57,1	
60		1,1897	41,98	49,9	50,0	+ 0,1
65		—	—	—	41,3	
70		1,1208	28,04	31,4	31,4	0
75		—	—	—	21,4	
80		1,0513	12,66	13,3	13,1	- 0,2
85		—	—	—	6,6	
90		1,0087	2,23	2,8	2,3	0
95		—	—	—	0,6	
97,4		1,0019	0,50	0,5	0,5	0
100		—	—	—	0,4	

Konnte nicht bestimmt werden.

Wasserbade, dessen Temperatur beständig auf  $+40^{\circ}$  Cels. erhalten wurde.

Die Untersuchung der so erzielten gesättigten alkoholisch-wässrigen Zuckerlösungen geschah in folgender Weise:

Die klaren Flüssigkeiten wurden zunächst von dem ungelösten Zuckerüberschuss abgegossen, dann genau auf die Temperatur  $+17\frac{1}{2}^{\circ}$  Cels. gestellt und ihr spezifisches Gewicht genau bestimmt. Nur bei der Versuchereihe C. musste dies unterbleiben, weil einzelne dieser Lösungen nicht auf  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C. abgekühlt werden konnten, ohne Zuckerkrystalle abzusetzen. Die vorstehenden 3 Tabellen enthalten in den Spalten 1 die benutzten Alkohol-Wassermischungen nach Volumprocenten aufgeführt und in den Spalten 2 die gefundenen spezifischen Gewichte der alkoholischen Zuckerlösungen.

Behufs Ermittlung des Zuckergehalts dieser letzteren wurden je 50 Cub.-Cent. davon im Wasserbade bis zur Verflüchtigung sämtlichen Alkohols verdampft, die Rückstände mit Wasser aufgenommen und abermals genau wieder auf das ursprüngliche Volum von 50 C.-C. bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C. gebracht und die spezifischen Gewichte dieser nunmehr rein wässrigen Lösungen bestimmt. Diese spezifischen Gewichte finden sich in den Spalten 3 verzeichnet und aus denselben ergaben sich dann die den Lösungen entsprechenden procentischen Zuckermengen nach den bekannten Brix'schen Tabellen\*), welche in den Spalten 4 aufgeführt sind.

Die Versuche jeder Reihe wurden zu gleicher Zeit in Angriff genommen und hinter einander durchgeführt, mit Ausnahme derjenigen der Reihe C, welche mit einem (\*) versehen sind. Diese sind später besonders wiederholt worden, da die ersten Löslichkeitsbestimmungen augenscheinlich mit einem Fehler behaftet sein mussten, wie die graphische Interpolation unschwer ersehen liess.

Aus den Procentwerthen P der Spalten 4 und den zugehörigen Dichtigkeiten D der wässrigen Lösungen, welche in den Spalten 3 verzeichnet sind, konnte man nun die Zuckermengen nach Grammen durch Rechnung feststellen, welche in einem beliebigen Volum V der ursprünglichen Wasser-Alkoholmischung gelöst enthalten waren. Diese Mengen M findet man nämlich nach der Formel:

$$\frac{P \times D \times V}{100} = M.$$

Die hiernach für  $V = 100$  Cub.-Cent. berechneten Zuckermengen sind in den Spalten 5 angegeben.

Ich habe versucht, die Abhängigkeit dieser letzteren Zuckerge-

\*) M. a. Matogsek, Zeitschr. des Ver. f. Rübenzucker-Industrie Bd. XV. 1883, und Scheibler ebendas. Bd. XX. S. 269 ff.

wichte von dem Alkohol- resp. Wassergehalte des benutzten Lösungsmittels durch eine Gleichung festzustellen, fand aber bei näherer Betrachtung, dass hierbei eine sehr complicirte Gleichung 4. oder 5. Grades sich ergeben und diese in ihrer Anwendung mühevollere Berechnungen verursacht haben würde. Statt dessen habe ich mich der leichteren graphischen Interpolation bedient, indem ich die Alkohol-Volumprocente der benutzten Lösungen (Spalten 1) einerseits und die Zuckermengen nach Grammen für 100 C. C. der Lösungen (Spalten 5) andererseits auf ein Coordinatensystem bezog, wobei die Taf. III abgebildeten mittleren Curven erhalten wurden. Die auf dieser Tafel verzeichneten drei Curven weichen meist nur sehr wenig von den Beobachtungsergebnissen ab, und geben durch ihren regelmässigen Verlauf und ihren Parallelismus Zeugnisse von der Sorgfalt, welche bei der Untersuchung angewendet worden ist. Diese mittleren Curven, welche die wahrscheinlichen Beobachtungsfehler möglichst ausschliessen, bezeichnen nun die Löslichkeit des Zuckers in den bezüglichen alkoholischen Flüssigkeiten genauer als die directen Versuche. Aus denselben kann man für jede beliebige Wasser-Alkoholmischung die zugehörige Zuckermenge für die gewählten drei Temperaturen mit grosser Zuversicht und genügend genau erschen, auch würde man erforderlichenfalls für jede andere Temperatur durch proportionale Interpolation einer neuen Parallellcurve die Zuckermengen annähernd erfahren können, welche bei dieser Temperatur im Maximum aufgelöst werden.

Für Flüssigkeiten von einem von 5 zu 5 Procent steigenden Alkoholgehalt finden sich die aus den Curven abgelesenen Zuckermengen in den Spalten 6 verzeichnet und sind diese Mengen, wie bemerkt, mit Wahrscheinlichkeit richtiger, als die direct gefundenen der Spalten 5. Sie weichen übrigens, wie die Differenzen in den Spalten 7 zeigen, von den Versuchsergebnissen nur um solche Grössen ab, wie sie bei derartigen Arbeiten füglich nicht kleiner erwartet werden können. Je wasserreicher übrigens die Lösungsflüssigkeiten waren, je grösser sind diese Differenzen, was nicht auffallen kann, da bei denselben die unvermeidlichen kleinen Temperaturschwankungen während der Versuche von grösserem Einflusse sein mussten, als bei den wasserärmeren oder alkoholreicheren Lösungen.

Die Curven haben eine bemerkenswerthe, nicht uninteressante Krümmung. Von der Vorstellung ausgehend, dass bei der Auflösung des Zuckers in den alkoholischen Flüssigkeiten, möglicherweise lediglich die in den letzteren enthaltenen Wassermengen diese Auflöslichkeit des Zuckers bewirken, während der absolute Alkohol sich nicht dabei betheiligt, habe ich für die den Temperaturen  $+14^{\circ}$  u.  $+40^{\circ}$  Cels. entsprechenden Versuchsreihen die Zuckermengen berechnet, welche gelöst hätten werden müssen, falls nur der Wassergehalt der Lösungen zur Wirkung gekommen wäre. Diese Zuckermengen sind

für die entsprechenden Curven als wenig gekrümmte Curven in punktierten Linien auf der Taf. III. angegeben. Durch Vergleich derselben mit den eigentlichen Löslichkeitscurven ergibt sich jedoch, dass die alkoholärmeren Flüssigkeiten mehr Zucker zu lösen vermögen, als das in den Flüssigkeiten enthaltene Wasser für sich allein auflösen würde, während bei den alkoholreichen Flüssigkeiten die umgekehrte Erscheinung auftritt. Im ersteren Falle also, so muss angenommen werden, wirkt der vorhandene verdünnte Alkohol, indem er das Flüssigkeitsquantum vermehrt, als Lösungsmittel mit, während er im letzteren Falle der Auflösung des Zuckers hinderlich ist, wahrscheinlich weil er eine stärkere Verwandtschaft zu dem Wasser ausübend, dieses bindet, so dass es nicht oder nur wenig lösend wirken kann. Beide Curvenpaare zeigen daher einen Kreuzungspunkt, der bei der Lösungscurve für  $+40^{\circ}$  C. ziemlich genau bei 66 procentigem, für die Curve von  $+14^{\circ}$  C. gerade bei 50 procentigem Alkohol liegt. Der Temperatureinfluss verschiebt also diesen Wendepunkt für die Löslichkeit so, dass das Wasser in seinem Lösungsvermögen zu Zucker mit zunehmender Temperatur mehr Einfluss dem Alkohol gegenüber gewinnt. Eine bei  $14^{\circ}$  C. mit Zucker gesättigte Lösung aus reinem Wasser bleibt also eben noch gesättigt, wenn man sie mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols sorgfältig vermischt, sobald dann aber mehr Alkohol zugesetzt wird, muss Zucker ausfallen oder auskristallisiren. Weiter zeigen die Curven, dass ein völlig absoluter Alkohol keinen oder fast keinen Zucker zu lösen vermag, was übrigens schon aus früheren Untersuchungen bekannt ist, sowie dass überhaupt das Zuckerlösungsvermögen von Alkohol über 90 Proc. sehr gering ist. Ferner ergibt die vorliegende Untersuchung auf's Neue, dass eine bei mittlerer Temperatur gesättigte rein wässrige Lösung nahezu aus einem Drittel Wasser und zwei Dritteln Zucker besteht. Der Procentgehalt der Wasserlösungen (0 Proc.) wurde nämlich (laut Spalten 4) gefunden:

Löslichkeit bei $0^{\circ}$ C.	=	64,99	oder	65	Proc.
-	-	$14^{\circ}$	-	=	65,97 - 66 -
-	-	$40^{\circ}$	-	=	75,78 - $75\frac{1}{2}$ -

Für die Löslichkeit des Zuckers in Wasser bei verschiedenen Temperaturen kann man hiernach durch Interpolation folgende wenigstens bis  $+40^{\circ}$  C. annähernd-richtige Tabelle entwerfen.

Temperatur Celsius	Gelöster Zucker Proc.	Temperatur Celsius	Gelöster Zucker Proc.
0	65,0	30	69,8
5	65,2	35	72,4
10	65,6	40	75,8
15	66,1	45	79,2
20	67,0	50	82,7
25	68,2		

Anderweitige Beziehungen wird man unschwer aus den Curven herzuleiten vermögen, sobald man durch specielle Untersuchungen dazu veranlasst, sich derselben bedienen will. So z. B. wird die Curve für die mittlere Lufttemperatur  $+ 14^{\circ}$  C., oder besser die für  $0^{\circ}$  C. mitunter für Liqueurfabrikanten von Nutzen sein können, weil aus derselben ersehen werden kann, wie viel Zucker eine alkoholische Flüssigkeit von bekannier Stärke im Maximum in Lösung zu halten vermag.

#### 94. Anton Fleischer: Ueber die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Weinsäure.

(Auszug aus dem ungarischen in der Akademie der Wissenschaften gehaltenen Vortrage.)

(Eingegangen am 21. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Werden organische Säuren mit übermangansaurem Kali in saurer oder alkalischer Lösung behandelt, so werden sie bekanntlich entweder theilweise oder auch ganz verbrannt, in ersterem Falle Nebenprodukte bildend.

Wird z. B. Weinsäure mit übermangansaurem Kali behandelt, so entsteht nach Pean de St. Gilles, falls die Oxydation bei Gegenwart einer Mineralsäure geschieht, neben den Verbrennungsprodukten Ameisensäure nach folgender Gleichung:



in alkalischer Lösung wird auch die gebildete Ameisensäure verbrannt\*).

Es lag nahe, die Oxydationserscheinungen ohne jedweden Zusatz einer Säure oder Alkalis zu untersuchen, wozu mich in erster Linie der Umstand bewog, dass sich möglicherweise ein Mangansalz der Weinsäure erhalten liesse, was um so interessanter wäre, da bis jetzt

\*) Ann. de Chim. et Phys. 1859 p. 898.