

Nachtrag

zur

thermo-aräometrischen Bierprobe.

Von

Dr. J. J. Pohl,

erstem Adjuncten am chemischen Laboratorium des k. k. polytechnischen Institutes.

Vorgelegt in der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe am 5. Februar 1852.

I.

Gegen die thermo-aräometrische Bierprobe¹⁾ wurde das Bedenken erhoben, sie gäbe keine absolut genauen Resultate, da der Alkoholgehalt der geistigen Flüssigkeiten, wegen der beim Erhitzen stattfindenden Verdampfung, um 0·2 bis 0·8 Procente zu klein ausfalle. Sollten richtige Bestimmungen mittelst dieser Probe erzielt werden, so erscheine die Einführung einer Constante zur Berechnung der Alkohol-Gewichtsprocente unerlässlich. Diese Constante bezöge sich nur auf gleiche Alkoholgehalte, wäre hingegen für verschiedene Procentgehalte ebenfalls eine Variable; der richtige Alkoholgehalt einer geistigen Flüssigkeit wäre sonach gegeben durch die Gleichung:

$$A = a + C,$$

in welcher A den richtigen Alkohol-Procentgehalt, a den unmittelbar durch die Siedepunktbestimmung gefundenen, und C die oberwähnte Constante bedeutet.

Dieser Einwurf ist so gewichtig, dass ich denselben etwas näher prüfen musste. Theoretisch richtig ist es allerdings, dass gegen Siedepunktbestimmungen alkoholhaltiger Flüssigkeiten, ohne Alkohol-Gewichtsverlust, die mittelst meines Kochapparates gefundenen Werthe falsch sind. Ich habe jedoch als Fundamental-Bestimmungen zur thermo-aräometrischen Probe selbst eine Reihe von Siedepunkten mit demselben Apparate und unter gleichen Umständen ermittelt, wie bei der Ausführung der Bierprobe. Die so erhaltenen durch Alkoholverdampfung mit einem kleinen Fehler behafteten Siedepunkte wurden dann als Argumente zur Construction der Scala des Kochapparates benutzt; man muss daher bei der Ausführung der thermo-aräometrischen Probe richtige Resultate erhalten, ohne einer Abänderung oder der Einführung einer Constante zu bedürfen, da der durch Alkoholverdampfung entstehende, nahezu constante Fehler bereits bei der Construction der Scala des Kochapparates vorhanden war, und also bei der Ausführung der Bierprobe eliminirt wird. Den Beweis hierfür liefern zu gleicher Zeit

¹⁾ Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, 2. Band, 2. Abtheilung, pag. 34.

die von mir zur Controle ausgeführten Destillations- und Abdampfproben, deren Resultate mit den mittelst meiner Bierprobe erhaltenen, bis innerhalb der unabweichlichen Fehlergrenzen übereinstimmen. Die durch Verdampfen der alkoholhaltigen Flüssigkeiten bei der Siedepunktbestimmung entstehenden Fehler fallen somit bloss den Fundamental-Bestimmungen zur Last, welche nach dem gemachten Einwurf leicht Manchen als mit groben Fehlern behaftet, werthlos erscheinen dürften.

Ich versuchte daher auszumitteln, welche Grösse der gerügte Fehler eigentlich erreichen könne, wozu nur zwei Wege offen standen, entweder die beim Erhitzen verflüchtigte Flüssigkeit aufzufangen und ihren Alkoholgehalt zu ermitteln, oder die Alkoholmenge in der nach dem Kochen zurückbleibenden Flüssigkeit zu bestimmen.

Es liess sich auf eine eben so einfache als leichte Weise zeigen, dass die bei einer Siedepunktbestimmung mittelst meines Apparates verflüchtigte Flüssigkeitsmenge nicht ausreichte, um deren Alkoholgehalt mit einiger Sicherheit zu finden. Das Kochgefäss sammt Thermometer wurde nämlich auf einer Wage, die noch 0.001 Gramm Ausschlag gab, tarirt, dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, wieder auf die Wage zur Ermittlung des Gewichtes der genommenen Flüssigkeit gebracht. Gleich nach erfolgter Siedepunktbestimmung wurde der zum Entweichen der Dämpfe am Kochgefässe angebrachte Ausschnitt verschlossen, der Apparat erkaltet gelassen, und endlich wieder gewogen, um die Menge der verdampften Flüssigkeit zu erfahren. Mit Alkohol von 2 Gewichtsprocenten Gehalt, als der stärksten zu den Untersuchungen dienenden Flüssigkeit, erhielt ich so folgende Resultate:

Alkoholmenge vor dem Sieden.	Alkoholmenge nach dem Sieden.	Verdampfte Flüssigkeit.	Verdampfte Flüssigkeit in Procenten.
65.167 Grammen	64.455 Grammen	0.712 Grammen	1.093
65.700 „	65.020 „	0.680 „	1.035
65.020 „	64.316 „	0.704 „	1.083

Im Mittel verdampften also 0.699 Grammen gleich 1.070 Procenten von der Flüssigkeit, viel zu wenig zur genauen Auffindung des Alkoholgehaltes.

Es wurde daher die Menge des verdampften Alkohols auf die zweite angegebene Weise zu erforschen gesucht. Zu diesem Behufe ermittelte ich die Dichte der zur Prüfung verwendeten Flüssigkeit vor dem Erhitzen mittelst eines Aräometers, das noch 0.00005 sicher abschätzen liess, und wiederholte diese Dichtenbestimmung nach erfolgtem Kochen und Erkalten der Flüssigkeit, beidesmal jedoch unter Einhaltung aller bis jetzt bekannten Vorsichten beim Gebrauche des Aräometers. Die erhaltenen Resultate sind:

Vor dem Erhitzen.		Nach dem Erhitzen.		Differenz der Dichten.	Verlust in Gewichtsprocenten an Alkohol.
Dichte.	Temperatur.	Dichte.	Temperatur.		
0.98090	16°30 C.	0.98100	16°30 C.	0.00010	0.053
0.98120	13.10	0.98135	13.20	0.00016	0.085
0.98085	13.40	0.98097	13.38	0.00012	0.064

Im Mittel beträgt also der durch die Siedepunktbestimmung verdampfte Alkohol bei einer nahezu 12procentigen Flüssigkeit 0.067 Procente. Der von mir früher gegebene Siedepunkt 90°27 C. des 12procentigen Alkohols¹⁾ entspricht daher strenge genommen einem Alkohol von nur 11.933 Procentgehalt. Schwächere Alkohole geben, wie leicht zu begreifen ist, noch geringere Alkoholgewichtsverluste. Es ist sonach erwiesen, dass die Differenz zwischen den mittelst meines Kochapparates unmittelbar gefundenen, und den daraus durch Rechnung abgeleiteten corrigirten Siedepunkten so klein sei, dass sie als in die Reihe der Beobachtungsfehler fallend, gänzlich vernachlässiget werden kann.

¹⁾ Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, 2. Band, 2. Abtheilung, pag. 12, Tabelle 14.

II.

Das von mir zur thermo-aräometrischen Bierprobe benutzte Sacharometer war bis jetzt nur für Zuckerlösungen brauchbar, deren Gehalt 20 Procente nicht übersteigt, es kommen aber in der Praxis Fälle vor, wo Flüssigkeiten von höherem Zucker- oder Extractgehalte geprüft werden sollen, wie dies z. B. in England bei Würzen zu Porter und Ale der Fall ist. Zur Prüfung solcher Flüssigkeiten wäre ein zweites Sacharometer nöthig, welches die Zuckerprocente von 20 bis etwa 40 enthielte. Abgesehen davon, dass wir noch keine genaue Tabelle zur Vergleichung der Dichten mit den Zuckerprocenten über 18 Procente hinaus, eben so wenig wie eine Tafel zur Reduction der Sacharometerangaben bei von dem Normale verschiedener Temperatur besitzen, ist auch der Gebrauch zweier Instrumente kostspielig und unbequem. Da es aber in der Praxis auf ± 0.1 ja selbst ± 0.2 Procente nicht ankömmt, so dürfte das im Folgenden begründete Verfahren nicht gänzlich werthlos sein, wodurch es, vorausgesetzt, dass beim Vermischen einer Zuckerlösung mit Wasser weder eine Contraction noch eine Dilatation Statt findet, und dass man eine kleine Rechnung nicht scheut, möglich wird, bloss mit einem bis zu 20 Procenten getheilten Sacharometer zuckerhältige Flüssigkeiten von 0 bis 40 Procentgehalt zu prüfen.

Es sei gegeben bei 15°C. , die Dichte des Wassers hierbei gleich Eins gesetzt:

F' eine zuckerhältige Flüssigkeit von höherem Zuckergehalte als 20 Procenten,

V deren Volum in Kubik-Centimetern ausgedrückt. Ferner

f eine zuckerhältige Flüssigkeit, erhalten durch Verdünnen von F mit Wasser, ebenso

v deren Volum in Kubik-Centimetern,

d ihre Dichte und

e der dem d entsprechende Zucker- oder Extractgehalt, endlich

w die dem F zur Bildung von f beigefügte Wassermenge, ebenfalls in Kubik-Centimetern.

Es soll nun gefunden werden:

D die Dichte der ursprünglichen Flüssigkeit F , und E ihr Zucker- oder Extractgehalt.

Das absolute Gewicht p der Flüssigkeit f , folgt nach Obigen aus der Gleichung

$$p = vd, \text{ es ist aber auch: } p = P + w,$$

in welcher Relation P das Gewicht der ursprünglichen Flüssigkeit F bedeutet. Daraus folgt:

$$D = \frac{vd-w}{V} \quad \text{I.)}$$

Die Extract- oder Zuckermenge in p Theilen der Flüssigkeit f beträgt aber:

$$\frac{vde}{100} \text{ Theile,}$$

welche auch in P Theilen der ursprünglichen Flüssigkeit F enthalten sind, es ergibt sich also daraus:

$$E = \frac{vde}{P} = \frac{vde}{vd-w} \quad \text{II.)}$$

Man sieht, dass wenn V , v und w gegeben, die Aufgabe gelöst ist; es handelt sich nur um möglichst einfache Mittel, diese Grössen zu finden. Zu diesem Behufe denke ich mir die Aräometerhülse in zwei gleiche, bekannte Raumtheile getheilt ¹⁾. Die eine Hälfte wird mit der Flüssigkeit F , die andere mit Wasser gefüllt, gut durchgemischt und so f , zugleich aber auch V , v und w erhalten. Unter dieser Voraussetzung wird die Berechnung der verlangten Dichte und des Zuckergehaltes von F noch einfacher als früher, denn man hat statt I.):

¹⁾ Diese betragen für meine Hülse, jeder 85 Kubik-Centimeter, geben also zusammen das Volum von 170 Kubik-Centimetern.

$$D = 2d - 1. \quad \text{III.)}$$

und statt II.):

$$E = \frac{de}{d - 0.5} \quad \text{IV.)}$$

Natürlich gelten diese Gleichungen nur bei 15° C., als der Normaltemperatur des Saccharometers, die Dichte des Wassers dabei, wie bereits erwähnt, gleich Eins gesetzt. Sollte aber die zu prüfende Flüssigkeit bei der Beobachtung eine andere als die Normaltemperatur gehabt haben, so muss dieselbe erst auf 15° C. reducirt werden, was bei gleicher Temperatur der Flüssigkeit F und des benutzten Wassers auf folgende Weise geschieht:

Ist die Temperatur des beobachteten Gemenges T^0 , so lässt sich dieses zerlegen in

$$T^0 = 15^0 - t^0.$$

Nach erfolgter Dichtenbestimmung von f wird nun die corrigirte Dichte Δd und der corrigirte Zucker-gehalt Δe mittelst der Gleichungen:

$$\Delta d = d \pm (15^0 - t^0) \nu,$$

$$\Delta e = e \pm (15^0 - t^0) \rho$$

und der folgenden Tabelle gesucht, welche die Grössen von ν und ρ für $t = 1^0 \text{ C.}$ enthält¹⁾.

Dichten	ν	Zucker- procente	ρ
1.00412	0.000066	1	0.016
1.00824	0.000068	2	0.017
1.01240	0.000070	3	0.017
1.01661	0.000071	4	0.017
1.02086	0.000073	5	0.017
1.02515	0.000076	6	0.018
1.02949	0.000078	7	0.018
1.03386	0.000081	8	0.019
1.03827	0.000084	9	0.019
1.04271	0.000088	10	0.020
1.04718	0.000091	11	0.020
1.05167	0.000096	12	0.021
1.05619	0.000101	13	0.022
1.06072	0.000106	14	0.023
1.06527	0.000113	15	0.025
1.06983	0.000120	16	0.026
1.07440	0.000131	17	0.029
1.07897	0.000145	18	0.032
1.08354	0.000164	19	0.036
1.08811	0.000189	20	0.041

Hiermit sind die Werthe von D und E nach den Grössen d und e corrigirt, aber auch die übrigen Theile der Gleichungen III und IV müssen entsprechend abgeändert werden. Für unsern speciellen Fall, dass sich die Volumina der Flüssigkeiten F und f wie 1:2 verhalten, reducirt sich diese Correction darauf, dass statt 1 in der Gleichung III). d' , die Dichte des Wassers bei T^0 , jene bei 15° C. gleich der Einheit genommen, gesetzt wird. Ebenso ist diese Grösse in den Nenner der Gleichung IV einzuführen, wornach man die Gleichungen:

$$D = \Delta 2d - d' \quad \text{V.) und}$$

$$E = \frac{\Delta de}{\Delta d - 0.5 d'} \quad \text{VI.)}$$

erhält. Zur leichtern Auffindung von d' dient die folgende kleine Tabelle, welcher t , in oberwähntem Sinn in Graden Celsius ausgedrückt, als Argument zu Grunde liegt²⁾.

¹⁾ Diese Tabelle ist die Tabelle 24, pag. 22, der grösseren Abhandlung, in etwas abgeänderter Form.

²⁾ Zur Berechnung dieser Tabelle wurden die Werthe der Tabelle IX in Schumacher's: „Über die Berechnung der bei Wägungen vorkommenden Reductionen. 4. Hamburg 1838,“ benutzt.

<i>t</i>	<i>d'</i>	<i>t</i>	<i>d'</i>
- 10	1.000822	+ 1	0.999849
- 9	1.000799	+ 2	0.999686
- 8	1.000763	+ 3	0.999511
- 7	1.000713	+ 4	0.999326
- 6	1.000650	+ 5	0.999129
- 5	1.000573	+ 6	0.998922
- 4	1.000484	+ 7	0.998704
- 3	1.000382	+ 8	0.998475
- 2	1.000267	+ 9	0.998237
- 1	1.000139	+ 10	0.997988

Die Form der zuletzt gegebenen Gleichungen für *D* und *E* zeigt, dass selbst im Falle einer vom Normale verschiedenen Temperatur, die beiläufige Berechnung der Dichte und des Extract- oder Zucker- gehaltes von mehr als 20 procentigen Flüssigkeiten mit wenig Schwierigkeiten verknüpft ist.

III.

Steinheil's Vergleichstafel der Dichten mit den Procentgehalten von Rohrzuckerlösungen¹⁾ bezieht sich nicht auf gewöhnlichen bei 100° C. getrockneten Rohrzucker $C_{12} H_{11} O_{11} = C_{12} H_{10} O_{10}, HO$, sondern gilt für wasserfreien Rohrzucker $C_{12} H_{10} O_{10}$, wie derselbe in den Sacharaten vorkommt. Steinheil benützt nämlich zur Bestimmung der Zuckergehalte seiner Normalflüssigkeiten die Gleichung:

$$a = \frac{C \cdot (1 - w) \cdot 100}{W + C}, \quad \alpha.)$$

in welcher: *a* der gesuchte Procentgehalt,

C das Gewicht des genommenen Zuckers,

w das Gewicht des Krystallwassers (chemisch gebundenen Wassers) in Theilen der Einheit = 0.053, und

W das Gewicht des genommenen destillirten Wassers ist.

Für gewöhnlichen bei 100° C. getrockneten Rohrzucker gilt jedoch zur Ermittlung des Zucker- Procentgehaltes einer Lösung die Gleichung:

$$a = \frac{100 \cdot C^0}{W + C} \quad \beta.)$$

Nun geben die Wägungen Steinheil's zur Bildung der Normalzuckerlösungen die Werthe:

$$\begin{aligned} W &= 500003.49; & C &= 40025.79; \\ W' &= 500003.49; & C' &= 72558.91; \\ W'' &= 500003.49; & C'' &= 115011.76; \\ W''' &= 500003.49; & C''' &= 115062.11; \end{aligned}$$

woraus derselbe nach der Gleichung α):

$$a = 7.0190; \quad a' = 12.0014; \quad a'' = 17.709 \quad \text{und} \quad a''' = 17.7158$$

ableitet, während die richtigen Werthe für die *a* sind:

$$a = 7.01896; \quad a' = 12.00102; \quad a'' = 17.70934; \quad a''' = 17.71581.$$

Nach der Gleichung β) werden aber die Procentgehalte der Normallösungen höher ausfallen, da:

$$a + \Delta a = \frac{94.7 \cdot C}{W + C} + \frac{5.3 \cdot C}{W + C}$$

ist, es geht hiernach über:

¹⁾ Steinheil: Gehaltsprobe für Biere. 4. München 1847, pag. 42.

$$a = 7.01896, \text{ in } 7.01896 + 0.39282 = 7.41178.$$

$$a' = 12.00102, \text{ in } 12.00102 + 0.67165 = 12.67267.$$

$$a'' = 17.70934, \text{ in } 17.70934 + 0.99130 = 18.70064.$$

$$a''' = 17.71581, \text{ in } 17.71581 + 0.99148 = 18.70729.$$

Ähnliche Veränderungen erleiden auch die in obenerwähnter Vergleichstafel gegebenen Procentgehalte, wenn letztere für gewöhnlichen Rohrzucker $C_{12} H_{11} O_{11}$ gelten sollen, und zu deren Bestimmung man hat:

$$\Delta a = \frac{5.3 \cdot C}{94.7} = 0.0559621 \cdot C.$$

Die folgende Tafel enthält die Steinheil's Zuckerprocenten entsprechenden Procente an gewöhnlichem bei 100° C. getrockneten Rohrzucker.

Steinheil's Procente an $C_{12} H_{10} O_{10}$	Entsprechende Procente an $C_{12} H_{11} O_{11}$	Differenz.	Steinheil's Procente an $C_{12} H_{10} O_{10}$	Entsprechende Procente an $C_{10} H_{11} O_{11}$	Differenz.
1	1.05597	5596	21	22.17520	5597
2	2.11193	5597	22	23.23126	5597
3	3.16790	5596	23	24.28722	5596
4	4.22386	5597	24	25.34319	5597
5	5.27983	5597	25	26.39916	5597
6	6.33580	5596	26	27.45512	5596
7	7.39176	5597	27	28.51109	5597
8	8.44773	5597	28	29.56705	5596
9	9.50370	5596	29	30.62302	5597
10	10.55966	5597	30	31.67899	5597
11	11.61563	5596	31	32.73495	5596
12	12.67159	5597	32	33.79092	5597
13	13.72756	5597	33	34.84688	5596
14	14.78353	5596	34	35.90285	5597
15	15.83949	5597	35	36.95882	5597
16	16.89546	5597	36	38.01478	5596
17	17.95143	5596	37	39.07075	5597
18	19.00739	5597	38	40.12672	5597
19	20.06336	5596	39	41.18268	5596
20	21.11932	5596	40	42.23865	5597

Da ich zur Construction des bei der thermo-aräometrischen Bierprobe benutzten Saccharometers ebenfalls Steinheil's Fundamentbestimmungen, nur auf eine andere Normaltemperatur reducirt, zu Grunde legte, so müssen auch dieselben Correctionen an den mittelst meines Saccharometers ermittelten Procentgehalten angebracht werden, wenn man den Gehalt einer Flüssigkeit an gewöhnlichem trockenem Rohrzucker $C_{12} H_{11} O_{11}$ erfahren will.

Wie bereits erwähnt, bezieht Steinheil seine Dichten auf hypothetisch wasserfreien Rohrzucker, stellt aber natürlich seine Versuche mit Kandiszucker an, dem früheres Trocknen vorausgesetzt, die Zusammensetzung $C_{12} H_{11} O_{11}$ entspricht, und dessen Wassergehalt (chemisch gebundenes Wasser) er zu 5.3 Procent annimmt. Dies ist nicht vollkommen richtig, denn der Wassergehalt beträgt nach der Formel $C_{12} H_{11} O_{11}$ berechnet: 5.321637 Procent. Der Unterschied 0.021637 Procent zwischen dem richtigen und dem von Steinheil angenommenen Gehalte ist zwar seiner Kleinheit halber für gewöhnliche Untersuchungen gänzlich zu vernachlässigen, bei Fundamentalbestimmungen jedoch, welche bis zur 6ten und 7ten Decimale angeführt werden, ist er jedenfalls in Rechnung zu ziehen. Die anzubringende Correction an den Zuckerprocentgehalten der Normalflüssigkeiten a , ist aber:

$$\Delta a = - \frac{0.021637 \cdot C}{W+C},$$

wornach der verbesserte Werth von a dargestellt wird, durch

$$a + \Delta a = \frac{94.7 \cdot C}{W+C} - \frac{0.021637 \cdot C}{W+C} = \frac{94.678363 \cdot C}{W+C}.$$

In Folge dessen wird:

$$a = 7.01896 - 0.00161 = 7.01735; a'' = 17.70934 - 0.00405 = 17.70529;$$

$$a' = 12.00102 - 0.00274 = 11.99828; a''' = 17.71581 - 0.00405 = 17.71176;$$

und für die in Steinheil's Vergleichungstafel (30) enthaltenen Procentgehalte bekommt man, wenn C dieselben bedeutet,

$$\Delta'a = -\frac{0.021637 \cdot C}{94.7} = -0.0002285 \cdot C.$$

Die Correctionen für die verschiedenen zuckerhaltigen Flüssigkeiten von 1 bis 18 Procentgehalt sind also:

Procente Steinheil's	Correction in Procenten	Procente Steinheil's	Correction in Procenten
1	- 0.00023	10	- 0.00229
2	- 0.00046	11	- 0.00251
3	- 0.00069	12	- 0.00274
4	- 0.00091	13	- 0.00297
5	- 0.00114	14	- 0.00320
6	- 0.00137	15	- 0.00343
7	- 0.00160	16	- 0.00366
8	- 0.00183	17	- 0.00388
9	- 0.00206	18	- 0.00411

Steinheil führt zwar in seiner bereits citirten Abhandlung, pag. 32, die einzelnen Daten der Wägungen zur Bildung der Normal-Zuckerflüssigkeiten an, bezeichnet aber mit: „C das Gewicht des gestossenen Kandiszuckers,“ ohne weder an der betreffenden Stelle noch an einer anderen anzuführen, ob der verwendete Zucker früher bei 100° C. getrocknet war oder nicht. Es bleibt daher dieser Punkt zweifelhaft, und folglich sind Steinheil's Bestimmungen, vorausgesetzt, dass sie mit ein und derselben Kandiszucker-Sorte, und nahezu gleichzeitig bereitet wurden, zwar relativ richtig, können aber in Rücksicht der scharf berechneten Endresultate in der Vergleichstafel (30), mit nicht geringen absoluten Fehlern behaftet sein, da der Feuchtigkeitsgehalt des Kandiszuckers beträchtlich und eben so wenig constant ist. Leider lässt sich die Grösse des durch wahrscheinliche Unterlassung der Trocknung begangenen Fehlers nur mit wünschenswerther Genauigkeit ermitteln, wenn Steinheil in seinen Originalnotizen die hierzu nöthigen Data verzeichnet hat und dieselben bekannt gibt. Um jedoch einigermaßen die Grenzen kennen zu lernen innerhalb denen die Resultate Steinheil's unrichtig sein können, habe ich einige der im Handel vorkommenden Kandiszucker-Sorten in Bezug auf ihren Gehalt an hygroskopischem Wasser so wie an Aschenbestandtheilen untersucht, gebe jedoch in der folgenden Tabelle, da die letzteren immer unter 0.01 Procent betragen, bloss die Resultate der Feuchtigkeits-Bestimmungen. Das Trocknen wurde auf die gewöhnliche Weise im Luftbade bei 110° C. vorgenommen.

Weisser Kandiszucker	Genommene Menge	Gefundenes Wasser	Wassergehalt in Procenten.
Von J. Miller 1849.	2.57750	0.00240	0.0931
Käuflich in Wien 1852.	3.77720	0.00480	0.1271
Aus St. Veit bei Wien 1852...	3.46592	0.00575	0.1659
Aus Hamburg 1852. I.	4.85232	0.01675	0.3452
„ „ „ II.	4.94140	0.02380	0.4829
Von Mack. Colonial. I.	2.92520	0.00270	0.0923
„ „ „ II.	3.37050	0.00440	0.1305
Aus Prag 1852.	5.97900	0.01750	0.2927
„ Laibach 1852.	2.43750	0.01330	0.5456

Es schwankt also der Feuchtigkeitsgehalt der untersuchten Kandiszucker-Sorten zwischen 0.0923 und 0.5456 und beträgt im Mittel 0.25344 Procent.

Sind Steinheil's Normal-Zuckerlösungen mit bei 100° C. getrocknetem Zucker bereitet, so ist weder an ihnen noch an den mittelst denselben erhaltenen Resultaten eine weitere Correction anzubringen; während wenn das Trocknen unterlassen würde, eine grössere oder kleinere Correction nöthig ist. Bei Zugrundelegung des eben gefundenen mittleren Feuchtigkeitsgehaltes des Kandiszuckers 0.25344 Procent, wird Steinheil's:

$$a = 7.01896 - 0.01878 = 7.00018; a'' = 17.70934 - 0.04739 = 17.66195$$

$$a' = 12.00162 - 0.03211 = 11.96891; a''' = 17.71581 - 0.04740 = 17.66841$$

da man hat:

$$a + \Delta'' a = \frac{94.7 \cdot C}{W + C} - \frac{0.2534 \cdot C}{W + C} = \frac{94.4466 \cdot C}{W + C}$$

Zur Correction der in der mehrfach erwähnten Vergleichstafel (30), gegebenen Procentgehalte wird hingegen:

$$\Delta'' a = - \frac{0.2534 \cdot C}{94.7} = - 0.002676 \cdot C.$$

Die an den Procentgehalten anzubringenden Correctionen sind sonach:

Procente Steinheil's	Correction in Procenten	Procente Steinheil's	Correction in Procenten
1	- 0.00268	10	- 0.02676
2	- 0.00535	11	- 0.02943
3	- 0.00803	12	- 0.03211
4	- 0.01070	13	- 0.03479
5	- 0.01338	14	- 0.03746
6	- 0.01605	15	- 0.04014
7	- 0.01875	16	- 0.04282
8	- 0.02140	17	- 0.04550
9	- 0.02408	18	- 0.04817

Nach dem Vorhergehenden ist also an Steinheil's Werthen für a , bei dessen Normalzuckerlösungen, vorausgesetzt, dass dieselben für Rohrzucker C_{12} H_{11} O_{11} gelten sollen, und unter der Voraussetzung, dass der genommene Kandiszucker vor seiner Anwendung bei 100° C. getrocknet war, die Totalcorrection anzubringen:

$$\Delta a = \Delta a + \Delta' a = \frac{5.3 \cdot C}{W + C} - \frac{0.021637 \cdot C}{W + C} = \frac{5.278363 \cdot C}{W + C}, \text{ I.)}$$

während, wenn der benützte Kandiszucker feucht gewesen wäre und wenn der oben gefundene mittlere Feuchtigkeitsgehalt zu Grunde gelegt wird, der wahrscheinliche Werth der an Steinheil's Procentgehalten anzubringenden Correction dargestellt wird durch:

$$\Delta a = \Delta a + \Delta' a + \Delta'' a = \frac{5.3 \cdot C}{W + C} - \frac{0.021637 \cdot C}{W + C} - \frac{0.253444 \cdot C}{W + C} = \frac{5.024919 \cdot C}{W + C}, \text{ II.)}$$

in welchen Gleichungen zur Auffindung der entsprechenden Correction für a' , a'' und a''' , nur die betreffenden Werthe von C' , W' ; C'' , W'' und C''' , W''' zu substituiren sind. Es wird somit der Werth für:

a , statt Steinheil's: 7.0190, jetzt für trockenen Zucker zur Bildung der Normalflüssigkeit = 7.41017, und für feuchten Zucker = 7.39139.

a' , statt: 12.0014, für trockenen Zucker = 12.66992; und für feuchten Zucker = 12.63781.

a'' , statt: 17.7090, für trockenen Zucker = 18.69659; und für feuchten Zucker = 18.64920.

a'' , statt: 17·7158, jetzt für trockenen Zucker = 18·70324; und für feuchten Zucker = 18·65584.

Für die Correctionen der Procentgehalte in Steinheil's Vergleichungstafel der Dichten mit den Zuckerprocenten (30), bestehen aber im eben erwähnten Sinne die Gleichungen:

$$\Delta a = \frac{(5.3 - 0.021637) C}{94.7} = \frac{5.278363 \cdot C}{94.7} = 0.0557377 \cdot C. \quad \text{III.})$$

und

$$\Delta a = \frac{(5.3 - 0.021637 - 0.253444) C}{94.7} = \frac{5.024914 \cdot C}{94.7} = 0.0530619 \cdot C. \quad \text{IV.})$$

Die folgende Tafel gibt die unmittelbar von Steinheil angeführten, so wie die von mir auf die Normal-Temperatur 15° C. reducirten Vergleichen der Dichten mit den Zucker-Procentgehalten, nebst dem die letzteren corrigirt unter den Voraussetzungen, dass der verwendete Zucker sowohl trocken als feucht war, und in diesem Falle 0·253 Procent Wasser enthielt.

Steinheil's Dichten bei 15°5 C.	Dichten bei 15° C.	Zucker- procente Steinheil's	Corrigirte Procente bezogen auf getrock- neten Zucker	Corrigirte Procente bezogen auf feuchten Zucker
1·004066	1·00412	1	1·05574	1·05306
1·008182	1·00824	2	2·11147	2·10612
1·012345	1·01240	3	3·16721	3·15918
1·016554	1·01661	4	4·22295	4·21225
1·020807	1·02086	5	5·27869	5·26531
1·025100	1·02515	6	6·33443	6·31838
1·029434	1·02949	7	7·39016	7·37143
1·033807	1·03386	8	8·44590	8·42450
1·038214	1·03827	9	9·50164	9·47756
1·042652	1·04271	10	10·55737	10·53061
1·047123	1·04718	11	11·61312	11·58369
1·051618	1·05167	12	12·66885	12·63674
1·056133	1·05619	13	13·72459	13·68980
1·060669	1·06072	14	14·78033	14·74287
1·065214	1·06527	15	15·83606	15·79592
1·069778	1·06983	16	16·89180	16·84898
1·074343	1·07440	17	17·94755	17·90205
1·078913	1·07897	18	19·00328	18·95511

Es sind nun die Dichten zu berechnen, welche bei 15°5 C., nach Anbringung der eben gegebenen Correctionen an den Werthen der a Steinheil's, den ganzen Zuckergewichtsprocenten entsprechen, wobei jedoch die Dichte des Wassers für diese Normaltemperatur gleich Eins gelten soll. Hierzu dient die Gleichung

$$\delta - 1 = \frac{p(D-1)}{P} \quad \alpha)$$

in welcher δ die Dichte der Zuckerlösung vom Gehalte a , bei 15°5 C., gegen Wasser von grösster Dichte gleich Eins, p das Gewicht um das bei der Dichtenbestimmung die von Steinheil benutzte Krystallkugel in der dichteren Flüssigkeit leichter ist als im Wasser, P das Gewicht der Krystallkugel im Wasser = 73751·40 Milligrammen und D deren Dichte = 2·650963, bedeutet.

Die von Steinheil gerechneten p , den verschiedenen Zuckergehalten seinen Flüssigkeiten a , zukommend sind bei 15°5 C.:

$$p = 1318.18; p' = 2304.99; p'' = 3465.20.$$

Die corrigirten Werthe von a hingegen:

$$a = 7.39139; a' = 12.63791; a'' = 18.64920;$$

für gewöhnlichen Rohrzucker $C_{12} H_{11} O_{11}$, unter der Annahme, dass der zu den Fundamental-Bestimmungen benützte den erwähnten Gehalt an hygroskopischem Wasser besass¹⁾.

Vor Allem sind die Werthe von p zu bestimmen, welche den ganzen Zuckergewichtsprocenten a entsprechen und zur Ableitung einer Berechnungsformel dafür dienen die Bedingungs-Gleichungen:

$$\begin{aligned} 7.39139 &= Ap + Bp^2 + Cp^3 \\ 12.63781 &= Ap' + Bp'^2 + Cp'^3 \\ 18.64920 &= Ap'' + Bp''^2 + Cp''^3 \end{aligned}$$

aus welchen die Coëfficienten:

$$\begin{aligned} A &= + 0.0058289. \\ B &= - 0.000000192172. \\ C &= + 0.000000000018238 \end{aligned}$$

folgen. Setzt man, der Bequemlichkeit halber, in die erste der letzten Bedingungs-Gleichungen die Logarithmen der Coëfficienten von A , B und C ein, so wird der Zusammenhang zwischen Zuckergewichtsprocenten a und den p für $15^\circ 5$ C. des Wassers und Zuckerwassers, strenge dargestellt durch die Gleichung:

$$a = p \cdot (0.7655866--3) - p^2 \cdot (0.2836901-7) + p^3 \cdot (0.2609725-11),$$

woraus für die Werthe $a = 1, 2, 3, 4 \dots \dots 20$, folgende der p sich ableiten lassen:

a	p in Milligrammen	Differenz	a	p in Milligrammen	Differenz
0	0.0		10	1804.6	
1	172.5	172.5	11	1993.4	188.8
2	347.0	174.5	12	2183.3	189.9
3	523.3	176.3	13	2374.2	190.9
4	701.4	178.1	14	2566.1	191.9
5	881.3	179.9	15	2758.6	192.5
6	1062.8	181.5	16	2951.7	193.1
7	1246.0	183.2	17	3145.3	193.6
8	1430.8	184.8	18	3339.2	193.9
9	1617.0	186.2	19	3533.1	193.9
10	1804.6	187.6	20	3727.2	194.1

Diese Werthe der p in der Gleichung (α) substituirt, würden die den a zukommenden Dichten der Zuckerlösungen von $15^\circ 5$ C., bezogen auf Wasser von grösster Dichte gleich Eins liefern. Hier soll aber die Dichte des Wassers bei $15^\circ 5$ C. gleich Eins gelten die Gleichung (α) ist daher zu transformiren in:

$$\delta - 1 = p \cdot 0.000022394^2)$$

oder nach Einsetzung des entsprechenden Logarithmen zur bequemeren Rechnung

$$\delta - 1 = p \cdot (0.3501317-5). \quad \beta.)$$

Aus dieser letzten Gleichung ergibt sich endlich folgender Zusammenhang zwischen Dichten und Zuckergewichtsprocenten bei $15^\circ 5$ C., bezogen auf gewöhnlichen Rohrzucker $C_{12} H_{11} O_{11}$, unter der Annahme, dass der von Steinheil benützte Zucker 0.253 Procent hygroskopisches Wasser enthielt.

¹⁾ Bei meinen Versuchen, die Werthe der p aus den Fundamental-Wägungen Steinheil's, pag. 36 seiner Abhandlung, abzuleiten, erhielt ich niemals genau dieselben Werthe wie die angeführten. Die letzteren können aber unmöglich mit Druckfehlern behaftet sein, da zu wiederholten Malen die gleichen Zahlen für die p in Rechnung gezogen werden. Da kein Grund vorhanden ist anzunehmen, dass die Berechnung dieser Werthe nur annähernd geschah, so scheinen diese Differenzen davon herzuführen, dass sich in Tabelle pag. 36, kleine Druckfehler einschlichen.

²⁾ Die Bildung des Coëfficienten von p , ist, pag. 18 meiner Abhandlung „Über die Siedepunkte etc.“ auseinandergesetzt.

Zuckerprocente	Dichten bei 15°5 C.	Differenz	Zuckerprocente	Dichten bei 15°5 C.	Differenz
0	1.000000		10	1.040412	4228
1	1.003863	3863	11	1.044640	4253
2	1.007771	3908	12	1.048893	4277
3	1.011719	3948	13	1.053170	4295
4	1.015707	3988	14	1.057465	4311
5	1.019734	4027	15	1.061776	4324
6	1.023800	4066	16	1.066100	4336
7	1.027903	4100	17	1.070436	4342
8	1.032041	4138	18	1.074778	4342
9	1.036211	4170	19	1.079120	4347
10	1.040412	4201	20	1.083467	

Vergleicht man diese Dichten mit den für gleiche Procentgehalte von Balling ermittelten, nachdem letztere ebenfalls auf die Normaltemperatur 15°5 C. reducirt sind, so zeigen sich folgende Unterschiede :

Zuckerprocente	Neu berechnete Dichten	Balling's Dichten	Differenz
0	1.000000	1.000000	0.000000
1	1.003863	1.00438	- 0.000517
2	1.007771	1.00839	- 0.000628
3	1.011719	1.01239	- 0.000671
4	1.015707	1.01639	- 0.000683
5	1.019734	1.02040	- 0.000666
6	1.023800	1.02441	- 0.000610
7	1.027903	1.02851	- 0.000607
8	1.032041	1.03261	- 0.000569
9	1.036211	1.03673	- 0.000519
10	1.040412	1.04083	- 0.000418
11	1.044640	1.04504	- 0.000400
12	1.048893	1.04925	- 0.000357
13	1.053170	1.05346	- 0.000390
14	1.057465	1.05767	- 0.000205
15	1.061776	1.06188	- 0.000104
16	1.066100	1.06621	- 0.000110
17	1.070436	1.07054	- 0.000104
18	1.074778	1.07496	- 0.000182
19	1.079120	1.07940	- 0.000280
20	1.083467	1.08384	- 0.000373

Es erscheinen sonach die corrigirten Dichten Steinheil's durchgehends kleiner als die für gleiche Zuckergehalte von Balling gegebenen, der grösste Unterschied findet bei $a = 4$ Statt und beträgt 0.171 Procent, der kleinste Unterschied hingegen bei $a = 17$, der 0.024 Procent gleich kommt.

Wäre Steinheil's Zucker zur Bildung der Normallösungen trocken gewesen, so müssten die Werthe der p alle kleiner ausfallen. Es wird nämlich in diesem Falle :

$$a = 7.41017; a' = 12.66992; a'' = 18.69659,$$

$$p = 1318.18; p' = 2304.99; p'' = 3465.20,$$

wornach wie oben die Coëfficienten von A , B und C folgen zu

$$A = + 0.0058437$$

$$B = - 0.000000192654$$

$$C = + 0.00000000018285.$$

Nach Einsetzung der entsprechenden Logarithmen besteht also zur Berechnung der p die Gleichung :

$$a = p \cdot (0.7666879 - 3) - p^2 \cdot (0.2847780 - 7) + p^3 \cdot (0.2620938 - 11),$$

womit man nachstehende Werthe von p für ganze Zuckerprocente a , erhält :

a	p in Milligrammen	Differenz	a	p in Milligrammen	Differenz
0	0·0		10	1799·8	189·3
1	172·1	172·1	11	1988·1	189·4
2	346·1	174·0	12	2177·5	190·4
3	521·9	175·8	13	2367·9	191·3
4	699·6	177·7	14	2559·2	192·1
5	879·0	179·4	15	2751·3	192·5
6	1060·1	181·1	16	2943·8	193·1
7	1242·8	182·7	17	3136·9	193·4
8	1427·0	184·2	18	3330·3	193·5
9	1612·7	185·7	19	3523·8	193·6
10	1799·8	187·1	20	3717·4	

Die den ganzen Zuckerprocenten entsprechenden Dichten, vollkommen trockenen Rohrzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$ bei Steinheil's Versuchen vorausgesetzt, für die Normaltemperatur $15^{\circ}5$ C. findet man mittelst der eben gerechneten p , auf gleiche Weise wie früher. Ich halte es für unnöthig noch eine besondere Tabelle hiefür zu rechnen, da dieses mit keinen Schwierigkeiten verknüpft von Jedem selbst geschehen kann, die auf diese Weise erhaltenen Relationen von denen Balling's mehr differiren würden als die vorher berechneten, und da es endlich höchst wahrscheinlich ist, dass Steinheil nicht bei 100° C. getrockneten Rohrzucker verwendete.

Reducirt man zuletzt die neu berechneten Dichten von $15^{\circ}5$, auf die Normaltemperatur $15^{\circ}0$ C. durch Anbringung einer Correction, welche eine Function der Dichte des Wassers und jener der Zuckerlösung ist, so wird:

Zuckerprocente	Dichte bei 15° C.	Differenz	Zuckerprocente	Dichte bei 15° C.	Differenz
0	1·000000		10	1·040444	
1	1·003883	3883	11	1·044674	4230
2	1·007792	3909	12	1·048930	4256
3	1·011740	3948	13	1·053210	4280
4	1·015730	3990	14	1·057508	4298
5	1·019758	4028	15	1·061822	4314
6	1·023826	4068	16	1·066150	4328
7	1·027930	4104	17	1·070491	4341
8	1·032070	4140	18	1·074841	4350
9	1·036241	4171	19	1·079193	4352
10	1·040444	4203	20	1·083552	4359

Die in letzter Tabelle gegebenen Relationen sind daher der Construction von Saccharometern zu Grunde zu legen, welche für die Normaltemperatur 15° C. gelten, und auf Steinheil's Fundamentalbestimmungen basirt sein sollen, wenn man an diesen Instrumenten direct den Gehalt einer Flüssigkeit an trockenem gewöhnlichen Rohrzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$ ablesen will.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Denkschriften der Akademie der Wissenschaften.Math.Natw.Kl. Frueher:](#)
[Denkschr.der Kaiserlichen Akad. der Wissenschaften. Fortgesetzt:](#)
[Denkschr.oest.Akad.Wiss.Mathem.Naturw.Klasse.](#)

Jahr/Year: 1852

Band/Volume: [4_2](#)

Autor(en)/Author(s): Pohl Josef J.

Artikel/Article: [Nachtrag zur thermo-aräometrischen Bierprobe. 141-152](#)