

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band X. Jahrgang 1880.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1880.

In Commission bei G. Franz.

Herr v. Nägeli spricht:

„Ueber Wärmetönung bei Fermentwirkungen.“

In der „Theorie der Gärung“ habe ich die Wirkung der (unorganisirten) Fermente und der (organisirten) Hefenpilze mit einander verglichen und im Gegensatze zu den herrschenden Ansichten gezeigt, dass zwischen beiden Processen nicht Uebereinstimmung, sondern gerade in den massgebenden Eigenschaften eine charakteristische Verschiedenheit besteht. Unter den Momenten, welche diese Verschiedenheit bedingen, betrifft eines die Wärmetönung, indem bei dem einzigen Gärprocess, den wir genau kennen, nämlich bei der Alkoholgärung, sicher Wärme frei, bei dem einzigen Process der Fermentwirkung, den wir etwas genauer kennen, nämlich bei der Invertirung des Rohrzuckers, höchst wahrscheinlich Wärme aufgenommen wird.

Gegen diese Theorie hat sich A. Kunkel¹⁾ ausgesprochen. Nach seiner Darlegung würde bei der Invertirung des Rohrzuckers (durch Invertin oder Schwefelsäure) nicht Wärme aufgenommen, sondern abgegeben, und es würde somit die Wärmetönung bei der Fermentwirkung die nämliche sein wie bei der Gärwirkung.²⁾ Doch muss ich, auch nach dieser Darlegung, für meine Theorie noch den näm-

1) Ueber Wärmetönung bei den Fermentationen in Pflüger's Archiv f. Phys. Bd. XX, S. 509.

2) Bezüglich der Terminologie habe ich in der „Theorie der Gärung“ bereits bemerkt, dass ich Fermentwirkung nur als Concession an den jetzt allgemein gewordenen Sprachgebrauch im Gegensatz zu Gär-

lichen Grad von Wahrscheinlichkeit in Anspruch nehmen wie früher.

Als ersten Grund führte ich die Verbrennungswärmen von Rohrzucker und Traubenzucker an, wie sie von Frankland angegeben worden waren. Zunächst ergreife ich diese Gelegenheit zu einer Berichtigung von Zahlen. Aus den Berechnungen für die zwei bekannten Traubenzuckerarten, den hartkrystallisirten mit der Formel $(C_6 H_{12} O_6) 2 + H_2 O$ und den gewöhnlichen mit der Formel $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O$ ist die den ersteren betreffende Zahl 1,1053 aus Versehen statt der Zahl des letzteren 1,1579 in die Abhandlung aufgenommen worden. Die betreffende Stelle muss, da Frankland unzweifelhaft gewöhnlichen Traubenzucker untersuchte, demnach folgender Massen lauten.

Nach Frankland werden bei der Verbrennung von 1 g Rohrzucker 3348, bei der Verbrennung von 1 g Traubenzucker (krystall.) 3277 Cal. frei. 1 g Rohrzucker entspricht 1,1579 krystall. Traubenzucker; letztere aber liefern beim Verbrennen 3794 Cal. Also nimmt der Rohrzucker bei der Invertirung durch Fermente, insofern wir den Invertzucker in dieser Beziehung dem Traubenzucker gleichsetzen dürfen, Wärme auf und zwar im Verhältniss von 3348 zu 3794 oder von 100 zu 113,3.

Die Differenz zwischen den beiden Verbrennungswärmen ist also noch grösser, als ich sie angegeben hatte, nämlich 13,3 statt 8 Proc. Gegen meine Berechnung macht Kunkel geltend, dass die Frankland'schen Zahlen nicht den Grad

oder Hefenwirkung gebrauche, und dass der richtige Name für die sog. „unorganisirten Fermente“ eigentlich „organische Contactsubstanzen“ wäre. Aber noch weniger zweckmässig würde mir scheinen, für die Umsetzung durch unorganisirte Fermente mit Kunkel „Fermentation“ zu sagen, weil dieser Ausdruck schon im Lateinischen, besonders aber in den neueren Sprachen (französisch, italienisch, englisch etc.) Gärung durch Hefe bedeutet.

von Genauigkeit und Zuverlässigkeit besitzen, um einen solch subtilen Schluss darauf zu stützen, indem die Zahlen für die Verbrennungswärme von Rohrzucker und Traubenzucker 3347 und 3277 nur um 2,1 Proz. des ganzen Werthes von einander abweichen.

Hiegegen ist zuvörderst bezüglich der Berechnung zu erwidern, dass, wenn wir aus der Verbrennungswärme auf die Menge der gebundenen Wärme schliessen wollen, doch nicht gleiche, sondern nur äquivalente Gewichtsmengen der beiden Zuckerarten verglichen werden dürfen und dass die Differenz der Verbrennungswärmen, auf den Traubenzucker bezogen, daher nicht 2,1 Proz. mit negativem Vorzeichen, sondern 13,3 Proz. mit positivem Vorzeichen beträgt. Nicht 1 g sondern 1,1579 g krystallisirter Traubenzucker erfordern zur Verbrennung die gleiche Menge Sauerstoff und geben die gleichen Verbrennungsmengen von Kohlensäure und Wasser wie 1 g Rohrzucker. Die auf diese Weise sich ergebende Differenz von + 13,3 Proz. in den Verbrennungswärmen wird aber noch durch zwei Umstände vergrößert, nämlich durch das Krystallwasser und das hygroskopische Wasser.

Da Frankland krystallisirten Traubenzucker verwendete, so erhielt er um so viel weniger Wärme als bei der Krystallisation frei geworden war; denn die Verbrennungswärme von wasserfreiem Traubenzucker ist gleich der Verbrennungswärme einer äquivalenten Menge von krystallisirtem Traubenzucker, weniger die Krystallisationswärme. — Da ferner die beiden Zuckerarten Frankland's nicht getrocknet waren, so musste die Verbrennungswärme des Traubenzuckers verhältnissmässig geringer ausfallen; denn es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass derselbe mehr hygroskopisches Wasser enthielt als der Rohrzucker.

Der beträchtliche Unterschied in der gebundenen Wärme der beiden Zuckerarten, der aus den Frankland'schen

Resultaten sich ergibt, scheint mir doch nicht so ohne Weiteres vernachlässigt werden zu dürfen. Ich würde zwar Anstand genommen haben, jene Resultate gegenüber einer bestimmten gegentheiligen Thatsache als Beweis anzuführen. Sie mussten aber einiges Gewicht in die Wagschale legen, da für die Meinung, dass bei der Fermentwirkung Wärme frei werde, gar kein thatsächlicher Grund vorhanden war, indem die einzig angesprochene Analogie der unorganisirten Fermente mit den Hefenzellen offenbar als nicht zutreffend erschien. Und wenn auch die Methode, deren sich Frankland bediente, wie er selber sagt, weniger genau ist, als die gewöhnlich angewendeten calorimetrischen Methoden, so hat er doch alle erforderlichen Correcturen angebracht und nach seiner Meinung dadurch die Ergebnisse für gewisse Zwecke hinreichend brauchbar gemacht.¹⁾ Wenn also auf der einen Seite gar nichts für Wärmeabgabe spricht, auf der andern Seite aber eine Angabe von einem kundigen und umsichtigen Beobachter vorliegt, welche die Wärmeaufnahme darthut, so verlangt die Logik, die letztere als wahrscheinlich anzunehmen, bis das Gegentheil nahegelegt oder nachgewiesen wird.²⁾

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Traubenzucker eine grössere Menge von gebundener Wärme enthalte als der Rohrzucker, wurde für mich sehr bedeutend erhöht und

1) In der von Kunkel citirten betreffenden Stelle aus der Abhandlung Frankland's sind die nicht unwichtigen Worte „with the corrections described below“ weggeblieben.

2) In der jüngsten Zeit sind Verbrennungswärmen von Rohrzucker durch Stohmann bekannt geworden, welche merklich höhere Ziffern darstellen als die Frankland'schen Resultate. Sie können aber nicht verworthen werden, so lange nicht Traubenzucker oder Invertzucker nach der nämlichen Methode untersucht ist. Bis dahin behalten die Frankland'schen Zahlen ihren wahrscheinlichen Werth, da sie für die beiden Zuckerarten auf die nämliche Weise gewonnen wurden und daher wohl auch mit den gleichen Fehlerquellen behaftet sind.

nahezu zur Gewissheit erhoben durch die Vergleichung der spezifischen Gewichte und der Molecularvolumina. Leider ist das spezifische Gewicht des wasserfreien Traubenzuckers nicht ermittelt. Indessen reicht die Betrachtung, welche sich an das spezifische Gewicht des krystallisirten Traubenzuckers knüpfen lässt, für die vorliegende Frage vollkommen aus. Die spezifischen Volumina (Volumen der Gewichtseinheit Wasser = 1) oder auch die Molecular-Volumina des Traubenzuckers und der äquivalenten Menge Rohrzucker + Wasser verhalten sich wie 106:100 oder 107:100, je nach den Werthen, die man für die spezifischen Gewichte von Rohrzucker und Traubenzucker annimmt. Würde also der Rohrzucker bei der Invertirung vollständig in krystallisirten Traubenzucker übergehen, so müsste er sammt der zugehörigen Menge Wasser sich um 6 bis 7 Proz. ausdehnen. Jedenfalls gilt dies für die eine Hälfte des Rohrzuckers, die zu Traubenzucker wird, und von der andern Hälfte, die zu Levulose wird, darf man mit Wahrscheinlichkeit eine analoge Volumenzunahme erwarten.¹⁾

Nun ist es zwar, wie Kunkel richtig bemerkt, bis jetzt den Physikern nicht gelungen, durchgehende gesetzmässige Beziehungen des Molecularvolumens fester Verbindungen zu begründen. Allein um diese allgemeine Frage handelt es sich hier eigentlich nicht, sondern nur darum, ob bei einer chemischen Umsetzung fester Verbindungen die Aenderung des Volumens mit einer gleichsinnigen Aenderung der gebundenen Wärme zusammentreffe und inwiefern Ausnahmen

1) Der Milchzucker, welcher in analoger Weise wie der Rohrzucker in 2 isomere Verbindungen invertirt wird, nämlich in Dextrose (Traubenzucker) und Galactose, steht auch bezüglich des Volumens in einem gleichen Verhältniss zum Traubenzucker wie der Rohrzucker. Das Volumen von 1 Mol. krystallisirtem Milchzucker ($C_{12} H_{24} O_{12}$) + 2 Mol. Wasser ($H_4 O_2$) verhält sich zum Volumen von 2 Mol. krystallisirtem Traubenzucker ($C_{12} H_{28} O_{14}$) wie 100:106,1.

von dieser Regel auftreten. Wie ich glaube, trifft beim Uebergang einer organischen Verbindung in eine andere von analoger Constitution und gleichem chemischen Charakter, wie dies bei den Umsetzungen der Zuckerarten und überhaupt der Kohlenhydrate der Fall ist, allgemein Volumenzunahme mit Wärmeaufnahme und Volumenverminderung mit Wärmeabgabe zusammen. Diese Regel hat aber keine Gültigkeit mehr, wenn die Constitution oder der chemische Charakter eine Aenderung erfährt, wie dies dann der Fall ist, wenn z. B. ein Alkohol oder ein Aldehyd in eine Säure übergeht.

Kunkel meint gewichtige Einwände gegen meine Ansicht machen zu können, indem er sagt, das Beispiel des Rohrzuckers zeige uns gerade, wie weit mit geringen Zustandsänderungen fester Körper das spezifische Gewicht variire; — dasselbe werde für den krystallisirten (Kandis-) Zucker sehr übereinstimmend zu 1,59, für den amorphen (Gersten-)Zucker zu 1,509 von Biot angegeben; — nun krystallisire der Traubenzucker mit Krystallwasser, der Rohrzucker ohne solches: auch das Krystallsystem, in dem beide krystallisiren, sei verschieden, — wie diese Umstände auf das spezifische Gewicht einwirken, sei uns vorderhand ganz unbekannt.

Ueber diese Dinge giebt indess die Physik, soweit es für die vorliegende Frage erforderlich ist, genügenden und für meine Theorie durchaus günstigen Aufschluss. Was den amorphen und krystallisirten Zustand betrifft, so kann nach den Beobachtungen von Berthelot beim Uebergang verschiedener Salze aus dem ersteren in den zweiten Wärme frei werden. Damit stimmt der Umstand, dass der amorphe Gerstenzucker ein geringeres spezifisches Gewicht, somit ein grösseres spezifisches Volumen besitzt als der krystallisirte Kandiszucker, vortrefflich überein. Es ist sicher, dass auch die Verbrennungswärme des ersteren, wenn einmal der Ver-

such gemacht wird, grösser ausfallen wird als die des zweiten.¹⁾ Uebereinstimmende Thatsachen sind ferner, dass dem Diamant unter den verschiedenen Formen, in denen der Kohlenstoff bekannt ist, das kleinste specifische Volumen und die geringste Verbrennungswärme zukommt, dass der krystallisirte Schwefel ein kleineres Volumen und eine geringere Verbrennungswärme hat als der amorphe, dass bei der isomeren Umwandlung des amorphen Siliciums in krystallisirtes Wärme frei wird u. s. w.

Damit soll nicht gesagt sein, dass der krystallisirte Zustand immer das kleinere Volumen und die kleinere Menge von gebundener Wärme darstelle. Es soll nur die Abhängigkeit der beiden Erscheinungen von einander gezeigt werden. Ebenso gut kann die amorphe Substanz, wenn sie krystallisirt, ihr Volumen und ihre Spannkraft vermehren. — Nicht anders wird es sich verhalten, wenn die nämliche Substanz in zwei verschiedenen Systemen krystallisirt. Alle Analogie weist darauf hin, dass auch in diesem Falle Aenderung des Volumens und der gebundenen Wärme im gleichen Sinne erfolgen, und dass etwa an eine specifische Wirkung des Krystallsystems auf die Wärmetönung, ohne dass dieselbe eine entsprechende Aenderung des specifischen Gewichtes zur Folge hätte, mit einiger Wahrscheinlichkeit nicht gedacht werden darf.

Was das Krystallwasser betrifft, so ist es wohl eine ausnahmslose Erscheinung, dass bei der Krystallisation die Verbindung sammt dem eintretenden Wasser sich unter Wärmeabgabe verdichtet. Diese Volumenabnahme beträgt bei verschiedenen unorganischen Salzen 12 bis 21 Proz. Sie muss auch bei der Krystallisation des Traubenzuckers eintreten. Wenn daher der letztere ein um 6 bis 7 Proz.

1) Diese Annahme wird auch durch den Umstand unterstützt, dass die Wärmecapacität des amorphen Rohrzuckers grösser ist als die des krystallisirten.

grösseres Volumen einnimmt als die äquivalente Menge von Rohrzucker + Wasser, so muss der Unterschied im Volumen zwischen wasserfreiem Traubenzucker und der entsprechenden Menge von Rohrzucker + Wasser noch beträchtlich grösser sein, und dürfte nach Analogie der wasserfreien und wasserhaltigen krystallisirten Salze nicht weniger als 12, wahrscheinlich aber 13 Proz. betragen, woraus um so sicherer auf eine grössere Menge von gebundener Wärme im Traubenzucker gegenüber dem Rohrzucker geschlossen werden darf.

Kunkel macht ferner gegen meine Theorie einen ganz allgemeinen Einwurf, mit dem er ihre physikalische Unhaltbarkeit darzuthun sucht. Da die Stelle nicht ganz klar ist, muss ich sie wörtlich anführen. Er sagt, nach meiner Ansicht wirke das Ferment als Contactsubstanz und „vermittele bloss die Uebertragung von Kraft; — es verwandle die freie Wärme des Mediums, in dem es sich befindet, in Bewegung seiner Molecüle und ihrer Theile und theile diese Spannkraft¹⁾ wieder den Molecülen der zu zerlegenden Verbindung mit“ (dies sind meine eigenen Worte). Dann fährt er fort: „Nach dieser Definition wären die Fermente im Stande, durch ihre blosse Gegenwart freie

1) Kunkel beanstandet diesen Ausdruck mit (?). Es scheint ihm der Gedanke vorgeschwebt zu haben, eine Bewegung der Molecüle und ihrer Theile könne doch keine Spannkraft sein. Bekanntlich aber versteht man unter Spannkraft eines Körpers oder eines materiellen Systems, drei ihrer Natur nach wesentlich verschiedene Dinge, die jedoch wegen ihrer gleichartigen Wirkung unter den gleichen allgemeinen Begriff der Spannkraft zusammengefasst und der lebendigen Kraft gegenüber gestellt werden, 1) die anziehenden und abstossenden Kräfte, die zwischen dem Körper und andern Körpern bestehen, 2) die Spannungszustände seiner Theile und 3) die Bewegungszustände seiner Theile. Und gerade das Letztere bezeichnet man häufig als Spannkraft, wie z. B. die Spannkraft der Dämpfe beweist, welche ausschliesslich durch die Bewegung der Gasmolecüle zu Stande kommt. Die lebendige Kraft eines Theils stellt immer ein Moment in der Spannkraft des Ganzen dar.

Wärme in potentielle Energie zu verwandeln, und da eine bestimmte Fermentmenge eine geradezu unbegrenzte Wirkung ausübt, so hätten wir darnach im Fermente ein Mittel, in einer Lösung von etwa 30° C. (ohne Zuhilfenahme von Licht oder sonst einem entsprechenden mechanischen Aequivalent) freie Wärme in unbegrenzter Weise in Spannkraft zu verwandeln. Eine solche Auffassung widerspricht aber aller Erfahrung, die man über Energieänderung besitzt.“

Ich weiss nicht recht, worin der Schwerpunkt dieser Kritik liegen und gegen welches physikalische Gesetz ich mich vergangen haben soll. Es möchte ja fast scheinen, als ob ich mich eines neuen Perpetuum mobile schuldig gemacht hätte. Daran ist so viel richtig, dass ich, wie aus meiner Darstellung klar hervorgeht, das katalytisch wirkende Molekül als eine kleine Maschine betrachte, welche von der umgebenden freien Wärme gleichsam geladen wird und ihre Kraft an die zu zerlegende Substanz abgibt. Wenn daraus die Möglichkeit einer unbegrenzten Kraftübertragung gefolgert wird, so ist dies für die gleichen Voraussetzungen unbestreitbar. Wenn ein Gewehr immer wieder geladen wird, kann man es, so lange es sich nicht abnützt, immer wieder abschiessen; — und da ein Molekül von Schwefelsäure oder von Diastase, Pepsin u. dgl. sich nicht abnützt, so kann es auf unbegrenzte Dauer immer wieder in den wirkungsfähigen Zustand versetzt werden. Das hat aber die Fermentwirkung mit jeder physikalischen oder chemischen Aktion gemein, indem ein Vorgang, der einmal möglich ist, unter den gleichen Bedingungen immer von Neuem möglich ist.

Es wäre also noch die Frage, ob freie Wärme, ohne Zuhilfenahme von Licht oder einem andern mechanischen Aequivalent, in Spannkraft verwandelt werden kann, und hiefür giebt es ja eine Menge von Beispielen. Man denke an die Verdunstung, bei welcher Wärme in Spannkraft

der Dämpfe übergeht, — an jede Temperaturerhöhung eines Körpers, bei welcher freie Wärme gebunden wird (spezifische Wärme, Wärmecapazität), — an die Zersetzung durch erhöhte Temperatur, wobei freie Wärme zu chemischer Spannkraft wird, — so wie an alle andern Leistungen der Wärme. Ich könnte selbst die Vegetation der Pilze anführen, welche in vollständiger Dunkelheit leben und dabei von nicht gärfähigen Verbindungen (im natürlichen Zustande von humussaurem Ammoniak, bei künstlichen Versuchen von essigsaurem Ammoniak) sich nähren können, wobei jedenfalls die Bewegung, welche die freie Wärme verursacht, einen Theil der Arbeit übernimmt.

Fast möchte man glauben, dass der Kritik undeutlich das unter dem Namen der Entropie bekannte Gesetz der mechanischen Wärmetheorie vorgeschwebt hat, wonach die freie Wärme nie vollständig in mechanische Spannkraft zurückverwandelt werden kann. Selbstverständlich findet dieses Gesetz keine Anwendung auf den vorliegenden Fall, bei dem nur ein kleiner Theil der verfügbaren freien Wärme gebunden wird.

Nachdem Kunkel durch die bis jetzt besprochenen Ausstellungen gezeigt zu haben glaubt, dass meine Theorie von den Fermentwirkungen auf schwachen Füßen stehe, will er dieselbe durch Resultate eigener Versuche direkt widerlegen. Er versetzte Rohrzuckerlösungen mit aus Bierhefe gewonnenem Ferment, ferner mit Schwefelsäure, und beobachtete eine während der Invertirung eintretende Temperaturerhöhung, in Uebereinstimmung mit einer früheren Angabe von Graham, Hofmann und Redwood, dass in einer Rohrzuckerlösung vor dem Eintritt der Gärung eine vorübergehende deutliche Erhöhung des spezifischen Gewichtes stattfindet.

Diese zwar vorauszusehende, aber immerhin sehr dankenswerthe Beobachtung, dass eine sich invertirende

Rohrzuckerlösung Wärme entwickelt,¹⁾ hat mich zu der gegenwärtigen Erwiderung veranlasst, weil die scheinbare Widerlegung meiner Theorie durch eine Thatsache ohne genauere Berücksichtigung der mitwirkenden Ursachen leicht für eine begründete gehalten werden möchte.

Dass eine invertirende Rohrzuckerlösung sich verdichte und erwärme, liess sich zum Voraus mit grösster Wahrscheinlichkeit aus einer Vergleichung des specifischen Gewichtes von Rohr- und Traubenzuckerlösungen erwarten.

1) Ich betrachte dies als Thatsache, weil schon die Verdichtung der Lösung eine Steigerung der Temperatur verlangt, während der experimentelle Beweis wegen eines schwachen Punktes nicht ohne Weiteres als vollgültig erscheint. Um zu zeigen, dass die Temperaturerhöhung nicht etwa auf allenfallsige Contraction beim Mischen der beiden Flüssigkeiten zurückzuführen sei, stellte Kunkel einen Kontrolversuch an, bei welchem die Schwefelsäure, statt mit Zuckerlösung, mit Wasser vermischt wurde.

Die Mischung von Schwefelsäure und Wasser ergab eine sofortige Temperaturerhöhung um mehr als 2° und dann eine 5 Minuten dauernde allmälige Abnahme der Temperatur. Wenn ein in gleicher Weise angestellter und damit zu vergleichender Versuch bei der Mischung von Schwefelsäure und Zuckerlösung ebenfalls eine sofortige Erwärmung und dann eine viel langsamere Abkühlung ergeben hätte, so könnte man mit grosser Wahrscheinlichkeit diese langsamere Abkühlung auf Rechnung einer vorhandenen Wärmequelle setzen. Nun aber trat beim Vermischen von Zuckerlösung und Säure nicht, wie man erwarten möchte, eine Erhöhung, sondern eine geringe Erniedrigung der Temperatur (um $0,07^{\circ}$ C) ein; die Anfangstemperatur wurde nach 2 Minuten erreicht. Die Wärme stieg dann noch während 2 folgenden Minuten (im Maximum $0,09^{\circ}$ C über die Anfangstemperatur) und verminderte sich nachher während 6—7 Minuten ganz allmähig.

Dieses auffallende Versuchsergebniss, namentlich das Ausbleiben einer anfänglichen Erwärmung hätte eine Klarlegung verdient, um den naheliegenden Einwurf zu entkräften, die Ursache der Verschiedenheit zwischen Zuckerlösung und Wasser bezüglich der Wärmetönung beruhe darin, dass die erstere sich langsamer mit Schwefelsäure vermische und die freie Wärme langsamer abgebe, als das letztere. Ich zweifle nicht daran, dass ein solcher Einwurf sich experimentell beseitigen liesse.

Dieselben besitzen nämlich nahezu das gleiche spezifische Gewicht, wenn gleiche Gewichtsmengen von Rohrzucker und von wasserfreiem Traubenzucker in Wasser gelöst sind. Vergleicht man aber, was für die vorliegende Frage allein zulässig ist, äquivalente Mengen mit einander, so besitzt die Traubenzuckerlösung wenigstens bis zu einem bestimmten Prozentgehalt stets eine grössere Dichtigkeit. In der folgenden Tabelle habe ich einige zur Vergleichung berechnete Werthe zusammengestellt; sie gründen sich auf die von Pohl für die beiden Zuckerarten gefundenen Werthe.

Rohrzucker		Traubenzucker	
Prozente an Zucker	Dichtigkeit der Lösung	Prozente an Zucker	Dichtigkeit der Lösung
2	1,0080	2,10526	1,00855
5	1,0201	5,26316	1,02099
10	1,0405	10,52632	1,04255
15	1,0616	15,78947	1,06464
20	1,0838	21,05263	1,08719
25	1,1068	26,31579	1,10701

Die dritte Verticalcolumnne enthält die Mengen von wasserfreiem Traubenzucker, welche den Rohrzuckermengen der ersten Verticalcolumnne entsprechen. Die Differenzen der Lösungsichtigkeit steigen bis zu einem Gehalt von 20 Proz. Rohrzucker, und nehmen bei einem Gehalt von 25 Proz. Rohrzucker sehr stark ab. Wenn dies nicht etwa, was aber sehr unwahrscheinlich ist, von fehlerhafter Angabe der betreffenden Zahlen des spezifischen Gewichtes herrührt, so dürfte bei noch grösserer Concentration der Lösung der Dichtigkeitsunterschied bald verschwinden und dann das entgegengesetzte Vorzeichen annehmen, so dass also eine 30 oder 35 procentige Rohrzuckerlösung ein grösseres spezifisches Gewicht hätte als die entsprechende Traubenzuckerlösung. Diese Umkehrung würde sich leicht begreifen, da die Traubenzuckerlösung mit den entsprechenden Prozent-

gehalten bereits dem Sättigungspunkt entgegengeht, während die Rohrzuckerlösung noch weit davon entfernt ist.

Lösungen von Traubenzucker, die nicht über 26 Proz. wasserfreier Substanz enthalten, besitzen also ein grösseres spezifisches Gewicht als die äquivalenten Rohrzuckerlösungen, und wenn die letzteren in die ersteren übergehen könnten, so müsste in Folge der eintretenden Verdichtung Wärme frei werden. In Wirklichkeit geht bei der Invertirung nur die Hälfte Rohrzucker in Traubenzucker, die andere Hälfte in Levulose über. Ich habe als wahrscheinlich angenommen, dass die beiden Hälften des Invertzuckers in ihren physikalischen Eigenschaften sich ähnlich, wenigstens nicht sehr ungleich verhalten. Diese Annahme findet nun wenigstens in einem Punkte experimentelle Bestätigung, indem der Uebergang von Rohrzucker in Invertzucker sich bezüglich der Dichtigkeit der Lösung und der Wärmetönung so verhält, wie sich der Uebergang von Rohrzucker in Traubenzucker verhalten würde.

In welcher Beziehung steht nun aber die Thatsache, dass eine Rohrzuckerlösung bei der Invertirung sich verdichtet und erwärmt, zu meiner Annahme, dass durch die Fermentwirkung Wärme von der Substanz aufgenommen und Produkte mit grösserer Spannkraft gebildet werden? Auf den ersten Anlauf möchte es scheinen, dass der Invertzucker weniger gebundene Wärme enthalten müsse als der Rohrzucker und dass somit K u n k e l berechtigt sei, jene Annahme als direkt widerlegt zu erklären. Bei sorgfältigerer Prüfung überzeugt man sich aber leicht, dass das Auftreten freier Wärme in einer invertirenden Rohrzuckerlösung die vorliegende Frage gar nicht entscheidet. Es sind nämlich gleichzeitig zwei Processe thätig, welche beide auf die Aenderung des spezifischen Gewichtes und auf die Wärmetönung Einfluss haben und die entweder im gleichen oder im entgegengesetzten Sinne wirken, nämlich 1) die chemische Umsetzung

von Rohrzucker in Invertzucker und 2) die dadurch bedingte Veränderung in der Dichtigkeit der Lösung.

Bezeichnen wir die bei der Umwandlung von Rohrzucker in Invertzucker frei werdende oder aufgenommene Wärmemenge mit $\pm V$ und die bei der stattfindenden Verdichtung der Lösung freiwerdende Wärme mit $+W$, so wird die gesammte Wärmetönung ausgedrückt durch $W \pm V$. Dieser Ausdruck ist positiv; denn es wird die Temperatur der Flüssigkeit erhöht. Aber daraus ergibt sich nichts für die Beantwortung der Frage, ob V positiv oder negativ sei; es beweist bloss für den Fall des negativen Vorzeichens, dass $W > V$ ist.

Nach den früheren Erörterungen über das Verhältniss zwischen dem Volumen des Rohrzuckers und einer äquivalenten Menge von Traubenzucker findet bei der Invertirung, immer unter der Voraussetzung, dass sich Invertzucker ähnlich verhalte wie Traubenzucker, folgender Vorgang statt. Das Volumen einer Zuckerlösung lässt sich als die Summe von dem Volumen des gelösten Zuckers und dem Volumen des (verdichteten) Wassers denken. Wird nun in einer bestimmten Rohrzuckerlösung das Volumen des Zuckers mit S und dasjenige des Lösungsmittels mit A und in der daraus entstehenden Invertzuckerlösung das Volumen des Zuckers mit D und dasjenige des Lösungsmittels mit A_1 bezeichnet, so verhält sich das Volumen der Lösung vor und nach der Invertirung wie $S + A : D + A_1$. Indem S zu D wird, nimmt es zu; dagegen besteht der Uebergang von A zu A_1 in einer Verminderung und zwar ist diese Volumenverminderung beträchtlicher als es die Verdichtung der ganzen Lösung angiebt, weil der gelöste Körper nach der Invertirung einen grössern Raum in Anspruch nimmt. Die Umwandlung von S in D bedingt eine Aufnahme, die Umwandlung von A in A_1 eine Abgabe von freier Wärme.

Ich theile noch die numerischen Werthe der eben ge-

nannten Grössen mit, wie sie sich für die Invertirung einer 5 und 10 procentigen Rohrzuckerlösung ergeben; die Werthe für das Volumen des wasserfreien Traubenzuckers, dessen spezifisches Gewicht unbekannt ist, wurden aus dem Volumen des krystallisirten Traubenzuckers durch muthmassliche Berechnung gewonnen.

	Rohrzuckerlösung ($C_{12} H_{22} O_{11}$)			Traubenzuckerlösung ($C_6 H_{12} O_6$)		
	Spezifisches Volumen	S	A	Spezifisches Volumen	D	A ₁
5 Proz.	0,98030	0,03113	0,94917	0,97944	0,03801	0,94143
10 —	0,96108	0,06227	0,89881	0,95919	0,07601	0,88318

Indessen ist es Kunkel nicht entgangen, dass mit der von ihm nachgewiesenen Temperaturerhöhung einer invertirenden Zuckerlösung das letzte Wort nicht gesprochen sei. Sie liefere, sagt er, keinen vollgültigen Beweis, weil wir die Lösungswärmen des Rohr- und Invertzuckers nicht kennten und weil wir nicht wüssten, ob die eine oder beide Zuckerarten bei der Lösung höhere Hydrate bilden. — Zur Wahrung der Richtigkeit meiner bisherigen Auseinandersetzung muss ich diese beiden Gründe als unzutreffend zurückweisen. Wenn wir auch die Lösungswärmen genau kennten, so könnten wir sie doch nicht brauchen, weil jede Lösungswärme aus zwei entgegengesetzten Wärmetönungen besteht, einer Wärmeaufnahme, wodurch die Moleküle des Körpers sich von einander trennen und in Bewegung gerathen, und einer Wärmeabgabe, welche die Folge der Verdichtung des Lösungsmittels ist, — und ihre Kenntniss wäre überflüssig, weil bei der Invertirung einer Zuckerlösung der erstere Wärmetönungsprozess ganz wegfällt, indem ja bloss eine Lösung sich in eine andere umwandelt.

Wenn wir ferner auch genau wüssten, ob und wie viel Wassermoleküle sich in der Lösung mit einem Molekül der verschiedenen Zuckerarten als „Hydrat“ (oder zur Hydropleonbildung, wie ich diese Art der Hydratisirung genannt habe) vereinigen, so wären wir desshalb bezüglich der vor-

liegenden Frage um nichts klüger, schon desswegen weil die auf ein Molekül „Hydratwasser“ frei werdende Wärme unmöglich bestimmt werden könnte. Bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft lässt sich die Gesamtwärmetönung bei der Invertirung des Zuckers bloss als Summe oder Differenz von zwei Wärmetönungen nachweisen, von denen die eine (die Wärmetönung bei der chemischen Umsetzung) aus der Differenz der Verbrennungswärmen sich unmittelbar ergibt, die andere (die Wärmetönung bei der Aenderung der Lösungsdictigkeit) aus dem Unterschied zwischen der genannten Differenz und der Gesamtwärmetönung ermittelt wird; die Hydratbildung ist als ein integrirendes Moment in der letzteren inbegriffen.

Bei der Umwandlung von Dextrin in Zucker, welche Kunkel noch anführt, sind nach meiner Ansicht eigentlich 6 verschiedene Prozesse zu unterscheiden, von denen jeder einen Beitrag zu der gesammten Veränderung der Lösungsdictigkeit und der gesammten Wärmetönung liefert: 1) Das Zerfallen der wenig beweglichen Micelle in die einzelnen leichter beweglichen Moleküle (ähnlich wie bei der Lösung von kleinen Krytallen), 2) der Uebergang der Dictigkeit des Wassers aus der Micellarlösung in die Molekularlösungen, 3) die chemische Umwandlung der Dextrinmoleküle in Maltosemoleküle, 4) die Aenderung der Dictigkeit des Wassers aus der molekularen Dextrinlösung in die Maltoselösung, 5) die chemische Umsetzung der Maltosemoleküle in Dextrosemoleküle und 6) die Dictigkeitsänderung des Wassers beim Uebergang der Maltoselösung in die Dextroselösung. Von diesen 6 Prozessen werden 1, 3 und 5 Volumenzunahme und Wärmebindung, 2, 4 und 6 dagegen Verdichtung und Wärmeabgabe bedingen und das Gesamteresultat ist wahrscheinlich Temperaturerniedrigung der Lösung.¹⁾

1) Wenn auch die Unterscheidung von 6 verschiedenen Prozessen theoretisch richtig ist, so dürfte es praktisch zweckmässiger sein, sie

Als Resultat der ganzen Betrachtung ergibt sich, dass der Satz, die Fermentwirkung bilde Produkte von höherer potentieller Energie, noch eben so wahrscheinlich ist als vordem. Er beruht auf der Annahme, dass der gesammte Invertzucker ähnliche Eigenschaften besitze wie der Traubenzucker allein, und diese Annahme hat durch die Beobachtung Kunkel's über die Temperaturerhöhung einer invertirenden Rohrzuckerlösung eine neue Stütze gewonnen, indem sie zeigt, dass auch in dieser Beziehung der Invertzucker sich so verhält, wie man es von dem blossen Traubenzucker erwarten müsste.

Es genügt nicht im Allgemeinen zu sagen, dass Dextrose und Levulose verschieden seien und dass man daher nicht die eine an die Stelle der andern setzen dürfte. Man muss vielmehr erwägen, in wiefern und in welchem Umfange die Eigenschaften der beiden Verbindungen übereinstimmen, und man muss sich namentlich vergegenwärtigen, welche Konsequenzen rücksichtlich dieses Verhältnisses aus der einen und andern Theorie über die Fermentwirkung sich ergeben. Wie ich bereits angeführt habe, nimmt der wasserfreie Traubenzucker (nach der Analogie der krystallwasserführenden und wasserfreien Salze zu schliessen) ein um 12 bis 13 Proz. grösseres Volumen ein, als der Rohrzucker sammt der zugehörigen Wassermenge ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$), und muss demnach auch eine entsprechend grössere Menge von gebundener Wärme enthalten. Würde nun der Invertzucker weniger latente Wärme besitzen als der Rohrzucker, so müsste die eine Hälfte desselben den Ueberschuss der andern mehr als compensiren; die Levulose müsste an Volumen und an Spannkraft dem Rohrzucker um einen grösseren Be-

in 3 zusammenzufassen: 1) das Zerfallen der Micelle in die einzelnen Moleküle, 2) die chemische Umwandlung vom Dextrin bis zur Dextrose, 3) der Uebergang von der Dichtigkeit der anfänglichen micellaren Dextrinlösung zur schliesslichen Dichtigkeit der Dextroselösung.

trag nachstehen als die Dextrose ihm voraus ist, und es ergäbe sich zwischen Levulose und Dextrose ein so grosser Unterschied, wie er wohl ganz undenkbar ist. Enthält aber der Invertzucker mehr latente Wärme als der Rohrzucker, so bleibt noch hinreichender Raum für die Verschiedenheit seiner beider Componenten, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Levulose etwas weniger Spannkraft zukommt als der Dextrose und dass sie die etwas festere Verbindung darstellt, wie sie auch schwieriger vergärt.

Wenn aus chemischen und physikalischen Gründen dem Invertzucker im Vergleich mit dem Rohrzucker eine grössere Menge von gebundener Wärme zugeschrieben werden muss, so sprechen physiologische Erwägungen nicht minder zu Gunsten dieser Annahme. Jedenfalls ist, wie wir aus vielfachen Beispielen erkennen, diejenige Verbindung geeigneter für den Assimilationsprozess, welche unter übrigens gleichen Umständen mehr Spannkraft enthält. Würde nun der Rohrzucker bei der Invertirung Wärme abgeben, so müsste man annehmen, dass die Schimmelpilze ein Ferment bilden und ausscheiden, welches die ihnen zu Gebot stehende Nährverbindung, ehe sie dieselbe aufnehmen, in einen für den Lebenschemismus weniger günstigen Zustand überführe, — eine Annahme, die bei der grossen Zweckmässigkeit aller organischen Einrichtungen gewiss sehr unwahrscheinlich ist.

Ueber die vorliegende in physiologischer und chemischer Beziehung wichtige Frage werden wir übrigens erst dann volle Gewissheit erlangen, wenn die Verbrennungswärmen von Rohrzucker, Dextrose und Levulose genau ermittelt sind, wobei es sehr wünschbar wäre, wenn auch die Kenntniss anderer diese Verbindungen betreffenden Constanten vervollständigt würde.
