

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 13.

Über die Vorgänge bei der Karamolisierung von Malz und Bierwürzen.

Von E. Prior.

(Mitteilungen aus der vom kgl. bayer. Staate subv. Versuchsstation für Bierbrauerei zu Nürnberg.)

Es ist schon lange bekannt, daß sich sowohl die Maischen als auch die Würzen der Bierbrauer beim Kochen dunkler färben, und zwar ist die Färbung um so tiefer, je konzentrierter die Würzen sind und selbstverständlich, je länger sie gekocht werden.

Die alten englischen Brauer haben sich deshalb ihre Bierfarbe in der Weise bereitet, daß sie einen Teil der ersten konzentrierten Würze bis zu einer zähen Masse eindickten und dann so lange erhitzten, bis sich bei lebhaftem Umrühren ein eigentümlich brenzlicher Geruch entwickelte. Es war dies das Zeichen, daß sich genügend Farbstoff gebildet hatte¹⁾.

Der damaligen Anschauung gemäß wurde der „Pflanzenleim“ als bräunender Bestandteil der Würze (und des Malzes) angesehen; man verstand hierunter die löslichen, durch Tannin teilweise fällbaren Eiweißkörper, also wohl Albumosen und Peptone.

Habich bemerkte ausdrücklich, daß man „früher“ der nach ihm irrtümlichen Anschauung war, es sei der Würzezucker, welcher beim Erhitzen in eine braun färbende Substanz verwandelt werde, die man Karamel nannte (a. a. O. Seite 15).

Die neuere Wissenschaft ist wieder zu der nach Habich unrichtigen älteren Anschauung zurückgekehrt, wonach die beim Abbau der Stärke durch Diastase entstandenen, in der Würze enthaltenen Kohlehydrate durch Kochen mehr oder weniger in Karamel umgewandelt werden und die Bräunung der Würze veranlassen.

Ein Beweis für diese Anschauung und insbesondere auch darüber, welche Würze-Kohlehydrate daran teilnehmen und in Karamel umgewandelt werden, ist aber bis heute noch nicht erbracht worden, obwohl sich einige Forscher mit der Karamolisierung der Bierwürzen und des Malzes beschäftigt haben.

¹⁾ Taschenbuch der Chemie des Bieres von G. E. Habich, Leipzig 1858.

Ch. 1903.

Die diesbezüglichen Arbeiten waren vorwiegend technischer Natur und hatten den Zweck, die Bedingungen, unter welchen die Karamolisierung der Würze und des Malzes erfolgt, kennen zu lernen.

Zu den hier einschlägigen Arbeiten gehören die von Lintner sen., welcher zuerst die Aufmerksamkeit der deutschen Brauer auf die in England schon länger bekannten sogenannten Karamelmanze lenkte²⁾). Diese jetzt vielfach gebräuchlichen Produkte werden entweder aus durchfeuchtetem Darrmalz oder aus frischem Grünmalz bereitet, welches man zu diesem Zwecke zunächst einige Zeit auf etwa 70° C. erhitzt, um einen teilweisen Abbau der Stärke durch Diastase zu bewirken, worauf durch einen Röstprozeß die eigentliche Karamolisierung erfolgt.

Ich habe diese neuen Produkte schon im Jahre 1888 untersucht und festgestellt, daß ihr Säuregehalt um ein erhebliches höher ist als derjenige der Darrmalze³⁾.

Später habe ich die im Karamelmanze enthaltenen Umwandlungsprodukte der Stärke untersucht und darin neben unverändert gebliebener Stärke Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrine, Maltose, Glukose und Fruktose nachgewiesen⁴⁾). Viel weiter ist man auch bis heute nicht gekommen und insbesondere ist, wie schon erwähnt, bislang nicht festgestellt worden, welche der erwähnten Kohlehydrate vornehmlich an der Karamolisierung beteiligt sind.

Bevor ich die Resultate meiner diesbezüglichen neueren Arbeiten bespreche, welche bestimmt sind, die Vorgänge beim Karamolisieren aufzuklären, habe ich noch zu erwähnen, daß Irmisch das insbesondere in Amerika geübte Verfahren der Erhitzung der Maischen unter Druck auf Bierwürze anwandte und auf diesem Wege die Würze karamelisierte⁵⁾). Seine Versuche hatten einen anderen Zweck und beschäftigte er sich daher nicht weiter mit den chemischen Vorgängen;

²⁾ Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1887, Seite 489.

³⁾ Monatsberichte der vom kgl. bayer. Staate subv. Versuchsstation für Bierbrauerei zu Nürnberg, 1888, I, Seite 66; Der deutsche Bierbrauer 1888, Seite 645.

⁴⁾ Bayerisches Brauer-Journal III, 1893, Seite 517.

⁵⁾ Wochenschrift für Brauerei 1889 Seite 415.

er erwähnt nur, daß sich beim Karamolisieren der Würze der Geschmack ändert, braunflockige Massen ausgeschieden werden und der Säuregehalt zunimmt. Das letztere hatte ich, wie erwähnt, schon vorher beim Karamolisieren des Malzes konstatiert.

Im Jahre 1891 habe ich gezeigt, daß man das, wie oben angegeben, verzuckerte Darr- oder Grünmalz auch vermittelst gespannter Wasserdämpfe in Karamelmalz umwandeln kann und hierdurch die Röstung in Trommeln zu ersetzen vermag⁶⁾.

Bei späteren Versuchen, welche den Zweck hatten, die Karamolisierung der Würze im Brauereibetrieb zur Herstellung dunkeler Biere oder Färbebiere zu benützen, fand ich, daß dies sehr wohl möglich ist, wenn man tunlichst konzentrierte ungehopfte Würzen, die sogenannten Vorderwürzen, mit Wasserdampf von nicht über $2\frac{1}{2}$ Atmosphären und nicht länger als 2 Stunden unter diesem Druck karamolisiert⁷⁾.

Wird der Druck auf drei Atmosphären erhöht oder die Einwirkungsdauer bei $2\frac{1}{2}$ Atmosphären verlängert, so erhält man infolge tiefer eingreifender Zersetzung bitterlich schmeckende Würzen, die zur Herstellung von Bier nicht geeignet sind.

Kürzlich hat auch Gg. Barth die Karamolisierungsverfahren besprochen und bestätigt, daß die auf 3 Atmosphären erhitzten Würzen brenzlig bitter schmecken. Er führte dann noch weiter aus, daß diese Würzen an Extrakt abnehmen und Säure gebildet wird, sowie daß die Würzen starke Eiweißausscheidungen zeigten, die dunkel gefärbt waren. Aus dem hohen Furfurolgehalt der Würzen zog er den Schluß auf tief eingreifende Zersetzung⁸⁾.

Auf Grund der von mir schon vor etwa einem Jahr unternommenen diesbezüglichen, jedoch nicht veröffentlichten Versuche kann ich die Angaben von Barth über die Entstehung von Säuren und Furfurol, sowie die geringe Abnahme des Extraktgehalts bei der Würzekaramolisierung bestätigen. Auch habe ich, gerade so wie er, bedeutende braune Ausscheidungen konstatieren können, welche ich anfangs ebenfalls für Eiweißkörper hielt. Ich werde hierauf noch später zurückkommen und zeigen, daß die Ausscheidungen keine Eiweißkörper, sondern in der Hauptsache humusartiger Natur sind.

Ich fand dann weiter, daß die karamelisierte Würze ein höheres Reduktionsvermögen besaß, als vorher, was sich aus der Bildung

reichlicher Mengen Glukose, welche vermittelst der Osazonprobe nachgewiesen wurde, erklärt.

Ich gebe zunächst die Resultate von einigen der vielen ausgeführten Würzekaramolisierungen bekannt, durch welche das oben hierüber im allgemeinen Gesagte seine Bestätigung fand.

Verwendet wurde die Vorderwürze einer Brauerei, welche in offenen Gefäßen im Dampftopf bei $2\frac{1}{2}$ Atmosphären Überdruck während der angegebenen Zeiten erhitzt worden war, nachdem besondere Versuche ergeben hatten, daß bis zu 1 Atmosphäre Überdruck so gut wie keine und bei $1\frac{1}{2}$ — 2 Atmosphären nur eine verhältnismäßig geringe Zunahme der Würzefarbe eintrat.

Die Ergebnisse waren folgende:

	1 Vorder- würze vor dem Karameli- sieren	2	3	4	5
		Nach 45 Min.	Nach 75 Min.	Nach 2 Stund.	Nach 4 Std.
		Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Extrakt . . .	16,44	18,26	14,57	18,97	17,68
Zucker (als Maltose) in 100 Extrakt . . .	63,38	—	—	71,06	—
Farbe der 13 proz. Würzen $\frac{1}{100}$ NJ.	34 ccm	116	241	253	279

Diese Versuche zeigen die bedeutende Zunahme der Farbtiefe und des Reduktionsvermögens der Würze beim Karamolisieren. In Würze 4 wurden große Mengen Glukose nachgewiesen.

Der Unterschied in der Farbtiefe zwischen der 2 Stunden und 4 Stunden karamelisierten Würze ist nicht groß, sodaß es sich nicht verlohnt, die Karamolisierung länger als 2 Stunden fortzusetzen.

Ein längeres Erhitzen der Würze über diese Zeit ist aber schon deshalb nicht angegangen, weil hierdurch der Geschmack teils infolge vermehrter Furfurolbildung, teils wegen der Entstehung bitterer und brenzlig schmeckender Stoffe leidet, wie die Geschmacksprüfung ergab: Würze 4 besaß einen rein süßen, karamelartigen, Würze 5 hingegen einen schlechten, brenzlig bitteren Geschmack.

Dieselben Versuche mit Infusionswürzen ausgeführt, wie sie im Laboratorium bei der Malzanalyse erhalten werden, gaben die nämlichen Resultate.

Der Säuregehalt der karamelisierten Würze, welcher der tiefen Farbe halber nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte, war annähernd doppelt so hoch, als in der nicht karamelisierten Würze.

⁶⁾ Bayer. Brauer-Journal I, 1891, Seite 741.

⁷⁾ Bayer. Brauer-Journal XII, 1902, Seite 108.

⁸⁾ Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1902, Seite 720.

Um das Verhalten der Treber kennen zu lernen und hieraus etwa einen Schluß auf die die Karamellisierung veranlassenden Bestandteile der Würze ziehen zu können, wurden frische Laboratoriumstreber so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr als 0,8 Proz. Extrakt enthielt, hierauf mit Wasser zu Brei angerührt und bei $2\frac{1}{2}$ Atmosphären während 2 Stunden im Dampftopf erhitzt. Es war nur Furfurolbildung, welche durch die in den Trebern enthaltenen Pentosane veranlaßt war, zu konstatieren, jedoch keine Spur einer Färbung, welche als Karamellisierung zu deuten gewesen wäre.

Behandelt man aber die verzuckerte Laboratoriumsmaische (Treber + Würze) ebenso, so nehmen auch die in diesem Falle mit Würze durchdrungenen Spelzen eine tiefbraune Farbe an.

Wenn es nun ja auch bekannt ist, daß wässrige Lösungen der Würzekohlehydrate beim Eindampfen mehr oder weniger gelb gefärbt werden und man die bis zur Sirupkonsistenz eingedickten Lösungen dieser Zucker und Kohlehydrate durch weiteres Erhitzen zu karamellisieren vermag, so war bisher doch unentschieden, ob sämtliche in der Würze enthaltenen Kohlehydrate gleichmäßig an der Karamellisierung beim Erhitzen unter Dampfdruck beteiligt sind, oder ob unter diesen Bedingungen die Karamellisierung nur von einzelnen derselben oder von anderen Würzebestandteilen, vielleicht den Stickstoffsubstanzen, bewirkt wird.

Um hierüber Aufschluß zu erhalten, waren Karamellisierungsversuche mit den einzelnen Zucker- und Kohlehydraten unter den oben bei der Würze erwähnten Bedingungen auszuführen.

Da hierbei die Konzentration der Lösungen von Einfluß ist und die Karamellisierung von etwa 16-proz. Würzen als geeignet gefunden worden war, habe ich die einzelnen Würzebestandteile ungefähr in dem Verhältnis in Wasser gelöst, in welchem sie in Würze von der angegebenen Stärke enthalten sind.

Demgemäß kam bei den Versuchen mit Maltose eine 10-proz. Lösung, bei den übrigen mit Rohrzucker, Glukose, Fruktose, Erythrodextrin, Achroodextrin I und II (Lintner) und Achroodextrin III (Prior) je eine 5-proz. Lösung zur Anwendung, obgleich diese Kohlehydrate in geringerer Menge in einer Würze von 16 Proz. enthalten sein dürften.

Das Resultat der bei $2\frac{1}{2}$ Atmosphärendruck im Dampftopf während $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzen Lösungen war, daß sich die Lösungen von Erythrodextrin und Achroodextrin kaum, die übrigen nur weingelb bis schwach

braun gefärbt hatten; bei keiner aber konnte man eine tiefere Braunfärbung, welche auf eine intensivere Karamellbildung, wie sie selbst in Würzen von geringem Extraktgehalt beobachtet worden war, konstatiert werden.

Dieses Verhalten beweist, daß die angewandten Kohlehydrate in rein wässriger Lösung teils nicht, teils nur äußerst wenig karamellisiert werden. Die Lösungen der mehr oder weniger veränderten Kohlehydrate besaßen einen eigentümlichen Geruch, welcher an Furfurol erinnerte, und in der Tat ließ sich auch in der karamellisierten Maltoselösung dieses Aldehyd vermittelst Anilin und Essigsäure nachweisen. Gleichzeitig wurde konstatiert, daß die vorher vollständig neutrale Flüssigkeit stark sauer reagierte.

Es bestand nun noch die Möglichkeit, daß die Würzesäuren die Karamellisierung der Kohlehydrate, welche in neutralen Flüssigkeiten nur gering war, begünstigen.

Um dies zu entscheiden, habe ich die Versuche unter Zusatz von Milchsäure und, nachdem diese wiederum resultatlos geblieben waren, unter Zusatz von Milchsäure und primärem Kaliumphosphat, in dem Verhältnis, wie sie in Würze enthalten sind, wiederholt.

Die 0,18 Proz. Milchsäure enthaltenden und mit einer 11 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge pro 100 ccm Flüssigkeit entsprechenden Menge primäres Kaliumsulfat versetzten Lösungen zeigten nach dem Karamellisieren keine weiteren Veränderungen als die rein wässrigen Lösungen, im Gegenteil erschienen dieselben weniger angegriffen als die anderen, mit Ausnahme der Fruktoselösung, welche etwas tiefer als vorher gefärbt war.

Zu bemerken ist hier noch, daß bei den sämtlichen Kohlehydraten Ausscheidungen, wie sie bei der Karamellisierung der Würze in reichlichen Mengen auftraten, nicht vorhanden waren.

Nachdem auch diese Versuche ein negatives Resultat ergeben hatten, habe ich wässrige 1-proz. Lösungen von Hühnereiweiß, Pepton und Somatose (Albumose) mit und ohne Säurezusatz wie oben behandelt; auch bei diesen traten nennenswerte Bräunungen nicht auf und ebenso wenig waren, von den Eiweißlösungen abgesehen, Ausscheidungen zu bemerken; das koagulierte Eiweiß war ebenfalls nicht nennenswert gefärbt.

Was die beobachtete, oben erwähnte Glukosebildung beim Karamellisieren der Würze betrifft, so führt diese in der Hauptsache von einer Hydrolyse der Maltose durch die vorhandenen Würzesäuren her, wie besondere Versuche mit reinen Maltoselösungen ergaben. In neutralen reinen Maltoselösungen

konnte Glukose nach dem Behandeln derselben unter Druck nicht nachgewiesen werden.

Bekanntlich enthält die Würze auch Pentosane, welche, mit Säuren erhitzt, Furfurol liefern. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß die Pentosane der Würze an dem Karamellisierungsprozeß beteiligt sind, wurde eine 5-proz. Lösung von Arabinose sowohl für sich allein, als auch unter Zusatz von etwas Milchsäure geprüft. Das Ergebnis war auch hier negativ, es trat Furfurol auf und die Flüssigkeiten waren nur schwach gelb gefärbt.

Die sämtlichen aufgeführten Versuche haben also ergeben, daß die in den Würzen enthaltenen Zucker, die benützten Achroodextrine, die Pentosane und Stickstoffsubstanzen so gut wie nicht an der Karamellisierung der Würze unter den angegebenen Bedingungen beteiligt und nicht im stande sind, so tiefe Färbungen zu bewirken, wie sie beim Karamellisieren der Würze beobachtet werden.

Dagegen lieferten die geprüften Kohlehydrate, soweit sie teilweise Zersetzungserleiden, Säure und Furfurol, jedoch ohne Abscheidung von festen Substanzen, denn sämtliche Flüssigkeiten waren nach dem Erhitzen noch klar.

Um in der Sache weiter zu kommen, habe ich reine Kartoffelstärke sowohl mit nach Lintner dargestellter Diastase, als auch mit klaren Grünmalzauszügen nach der Laboratoriumsmethode vermaischt und die erhaltenen verzuckerten und farblosen Flüssigkeiten von etwa 18 Proz. Extraktgehalt sowohl für sich, als auch mit Milchsäurezusatz im Dampftopf bei $2\frac{1}{2}$ Atmosphären Druck $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt.

Zum Vergleiche wurde der unveränderte Grünmalzauszug ebenso behandelt.

Es ergaben sich hierbei folgende Resultate:

1. Die neutrale, mit einer Diastase verzuckerte Stärkelösung färbte sich hierbei unter erheblicher Säure- und Furfurolbildung und Abscheidung einer braunen Substanz tiefbraun;

2. Die ebenso wie 1 bereitete, jedoch mit Milchsäure versetzte Flüssigkeit war klar geblieben und nur tief weingelb gefärbt. Furfurol- und Säurebildung wurde auch hier konstatiert;

3. Die mit Malzauszug verzuckerte, dann aufgekochte und von den abgeschiedenen Stickstoffsubstanzen abfiltrierte klare farblose Flüssigkeit verhielt sich wie die sub 1;

4. Die mit Malzauszug verzuckerte, gekochte, filtrierte und mit etwas Milchsäure versetzte wie die sub 2.

5. Der Grünmalzauszug, welcher vorher durch Kochen von dem koagulierbaren Eiweiß befreit worden war, färbte sich weingelb und blieb klar.

Hiermit ist unzweifelhaft erwiesen, daß die beim Erhitzen der Würze mit Wasserdämpfen unter Druck eintretende Karamellisierung durch ein Abbauprodukt der Stärke bewirkt wird, welches hiebei unter Ausscheidung von braunen, in Wasser unlöslichen, wohl den Huminkörpern oder Huminsäuren nahestehenden oder damit identischen Körpern in Karamel umgewandelt wird.

Dieser Körper dürfte wahrscheinlich das von Ling und Baker beschriebene, von ihnen jedoch nicht ganz maltosefrei erhaltene, der Maltose am nächsten stehende Abbauprodukt der Stärke sein, welches von Ling und Baker als drittes Maltodextrin, von mir jedoch in Übereinstimmung mit der deutschen Bezeichnung und zum Unterschied der drei anderen Achroodextrin IV benannt wurde⁹⁾.

Es erübrigt noch, zu erklären, warum die mit freier Milchsäure versetzten Stärkeabbauprodukte keine oder nur sehr geringe Mengen von Karamel bilden, während dies doch in der Würze der Fall ist.

Der Grund hierfür liegt darin, daß die abgeläuterte Würze, wie meine früheren Untersuchungen gezeigt haben, insgesamt nur etwa 2,9 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali entsprechende Mengen Säure in 100 ccm enthält, wovon 0,85 ccm auf die flüchtigen und 2,05 ccm auf die freien Säuren treffen. Auf Essigsäure und Milchsäure berechnet, enthalten 100 ccm Würze somit 0,0051 g Essigsäure und 0,018 g Milchsäure neben primären Phosphaten, während die von mir zugesetzte Milchsäure bei den Versuchen 0,18 g pro 100 ccm betrug.

Ich halte demnach den Schluß für gerechtfertigt, daß der Schutz, welchen 0,18 Proz. Milchsäure gegen die Karamellisierung unter den eingehaltenen Bedingungen bietet, wahrscheinlich auf eine Umwandlung von Achroodextrin IV in nicht oder nur wenig karamellisierungsfähige Glukose zurückzuführen ist, daß diese Hydrolyse wahrscheinlich schon unter $2\frac{1}{2}$ Atmosphären Druck beginnt und bei Eintritt des wirksamen Druckes von $2\frac{1}{2}$ Atmosphäre in der Hauptsache vollzogen ist.

Die etwa um das Zehnfache geringere Menge freie Säure der Würze vermag wohl die Maltose, aber nicht das Achroodextrin IV zu hydrolysieren.

Diese Anschauung findet ihre Bestätigung darin, daß Würze, welche zwar mit 2 ccm

⁹⁾ Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres, Seite 281.

Normalmilchsäure versetzt wurde, eine geringe Färbezunahme, die auf Rechnung der Maltose u. s. w. zu setzen ist, aufwies, während der Würzeanteil ohne Säurezusatz stark karamellisiert war.

Die Ergebnisse der mitgeteilten Versuche gestatten den weiteren Schluß, daß die zunehmende Braunfärbung, welche man beim Eindampfen der Gesamtumwandlungsprodukte der Stärke in wässrigen Lösungen beobachtet, ebenso wie die Braunfärbung, welche die Malzmaischen und Würzen beim Kochen erleiden, auf die Karamellisierung des Achroodextrin IV in der Hauptsache zurückzuführen sind. Sie lehren aber auch, daß ein Teil der in den gekochten Bierwürzen enthaltenen Glukose, die Zunahme des Säuregehaltes der Würzen, ebenso wie der von Windisch zuerst beobachtete Furfurolgehalt teilweise auf Hydrolyse der Maltose, teilweise auf Zersetzung, welche die Würzemaltose und Kohlehydrate einschließlich der Pentosane erleiden, beruhen.

Die Vorgänge beim Karamellisieren des Malzes dürften dieselben sein, wie die beim Karamellisieren der Würze, ebenso dürften der Bräunung des Malzes und der Zunahme seines Säuregehaltes auf der Darre dieselben Umwandlungen, wenn auch den Umständen nach in beschränkterem Maße zu Grunde liegen.

Die Isolierung und nähere Prüfung der beim Karamellisieren der reinen Stärkeumwandlungsprodukte entstehenden Körper, insbesondere des Karamels, der Säure und braunen Ausscheidungsprodukte, behalte ich mir vor.

Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1902.

Von Dr. Emil Abel.

Die theoretische Elektrochemie befindet sich in dem Stadium ruhiger, fortschreitender Entwicklung. Auf einigen wenigen Grundaufgaben fest und sicher errichtet, ist sie im Laufe von anderthalb Jahrzehnten zu einem weit verzweigten Gebäude geworden, zu dem auch das vergangene Jahr eine stattliche Anzahl Bausteine geliefert hat. Eine tiefere Umgestaltung hat die theoretische Elektrochemie im Berichtsjahre allerdings nicht erfahren und konnte sie wohl auch nicht erfahren. Nach wie vor sind es hauptsächlich zwei Quellen, aus denen sie ihre Entwicklung schöpft: die Thermodynamik und die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation, Quellen solcher Ergiebigkeit und Fruchtbarkeit, daß die chemische Forschung wohl noch Jahre brauchen wird, ihren Reichtum zu erschöpfen.

Eine prinzipielle Ablehnung hat die Arrheniussche Hypothese der elektrolytischen Dissoziation im Berichtsjahre kaum erfahren. Wohl bekämpft C. Glücksmann¹⁾ in einer, „Zur Theorie der maßanalytischen Indikatoren“ betitelten Arbeit die Forderungen der Ionentheorie, doch richten sich seine Bedenken in letzter Linie nicht gerade gegen die Theorie der freien Ionen, sondern überhaupt gegen jede Theorie in der Chemie und speziell in der analytischen Chemie, die er aus den alten — und wohl auch schon veralteten — Bahnen der Empirik nicht heraustrreten sehen will. Auch G. Platner²⁾ behält seinen, vom Ref. schon im Vorjahr gekennzeichneten ionenfeindlichen Standpunkt bei; nach ihm sind die Energiegesetze unvereinbar mit der Ionentheorie, die er daher durch eine andere Theorie ersetzt wissen will. Diesbezüglich, sowie in Betreff der von ihm abgeleiteten eigentümlichen Schlüsse sei auf das Original verwiesen. Einen zwischen der Ionentheorie und der Hydrattheorie vermittelnden Standpunkt nimmt J. Traube³⁾ ein; er stellt eine Hypothese auf, nach welcher die Ionen und Moleküle in wässriger Lösung in Form labiler Monohydrate vorhanden sind, und warnt insbesondere vor der Annahme einer allzu weit gehenden Analogie zwischen osmotischem Druck und Gasdruck. Nach seiner Theorie⁴⁾ besteht jede Flüssigkeit aus liquidogenen und gasogenen Teilchen; letztere werden durch Auflösen eines Körpers teilweise gebunden und hierdurch der ihrer Anzahl proportionale Dampfdruck des Lösungsmittels vermindert. O. Kühling⁵⁾ meint in der bei einzelnen chemischen Reaktionen scheinbar zu Tage tretenden Verschiedenheit in der Stärke der Salz- und Salpetersäure einen Einwand gegen die Forderung der Dissoziationstheorie, daß gleicher Dissoziationsgrad gleiche Azidität bedingt, gefunden zu haben, wird jedoch von Sackur⁶⁾ und Bodländer⁷⁾ widerlegt. — Stehen nun auch diesen wenigen, den modernen Anschaufungen abgeneigten Stimmen eine ganz unverhältnismäßig größere Anzahl von Arbeiten gegenüber, die alle eine glänzende Bestätigung der Ionentheorie ergeben, so sei dennoch schon an dieser Stelle speziell eines schönen Versuches J. Olsens⁸⁾ gedacht, die

¹⁾ Z. österr. Apoth. V. 40 (1902), 817, 841, 865, 893, 913, 937.

²⁾ Elektrochem. Ztschr. 9 (1902), 55, 123.

³⁾ Chem.-Ztg. 26 (1902), 1071.

⁴⁾ Ann. d. Phys. 8 (1902), 267.

⁵⁾ Ber. Deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 3941; 35 (1902), 678.

⁶⁾ Ber. Deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 94.

⁷⁾ Ber. Deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 99, 1255.

⁸⁾ Americ. Journ. of science (4) 14 (1902), 237.