

räumlich nicht von einander getrennt und hatten eine Gesamtoberfläche von 56 qc. Nach 20 Minuten langer Stromdauer war die Temperatur im Bade auf 75° gestiegen und wurde der Strom unterbrochen. Nach vorsichtigem Abdunsten des Wassers wurde der Rest destillirt und liessen sich im Destillat Akrolein, Akrylsäure, Ameisensäure und Propionsäure nachweisen; zersetzt waren etwa 10 Proc. Fügt man zu der wässrigen Glycerinlösung noch Aceton, so wird die Leitfähigkeit sehr herabgedrückt und die Ausbeute noch geringer. Setzt man hingegen Antimontrichlorid der Lösung zu, so findet eine sehr lebhaft Gasentwicklung statt, die Temperatur steigt sehr schnell bis zur Siedehitze, und wurde der Strom nach 10 Minuten langer Dauer unterbrochen. Nach der Trennung von ausgedehntem Antimonoxychlorid und vorsichtigem Abdunsten des Wassers liessen sich etwa 30 Proc. abdestilliren und bestand das Destillat aus Ameisensäure, Akrylsäure, Akrolein, Oxyisobuttersäure, Propionsäure und Dichlorpropionsäurealdehyd. Der Destillationsrückstand war ein schwarzer, harziger Körper, der in Alkohol und Aceton löslich, in Wasser unlöslich ist; die alkoholische Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung<sup>2)</sup>.

Unter Innehaltung derselben Stromstärke, Spannung und Elektrodenoberfläche wurde eine Lösung von  $\alpha$ -Nitronaphtalin der Elektrolyse unterworfen. 10 g  $\alpha$ -Nitronaphtalin wurden in 100 cc Aceton gelöst und soviel Wasser zugesetzt, bis eben eine Ausscheidung erfolgte und diese Lösung in den Stromkreis eingeschaltet und während 15 Minuten darin gelassen. Dabei hatte sich Naphtylamin nur in sehr geringen Mengen gebildet, der grösste Theil des Nitronaphtalins war jedoch in Nitrosostyrol ( $C_8H_7NO$ ) übergeführt worden, indem bei gleichzeitiger partieller Reduction der Nitrogruppe 2 Atome Kohlenstoff herausgenommen wurden und verbrannten; das Nitrosostyrol bildet feine, weisslich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 57.

Setzt man p-Chloranilin unter denselben Umständen der Einwirkung des elektrischen Stromes aus, so wird dasselbe fast garnicht verändert, nur bildet sich in äusserst geringen Mengen ein schwarzbrauner Körper von noch nicht aufgeklärter Natur.

Eine auffällige Erscheinung beobachtet man nun, wenn man  $\alpha$ -Nitronaphtalin und

p-Chloranilin in gleichen Mengen in Aceton löst, mit Wasser bis zur eben erfolgenden Ausscheidung versetzt und in den Stromkreis einschaltet. Die Temperatur nimmt jetzt sehr langsam zu, in 45 Minuten um 10°, und die Lösung färbt sich unter Trübung bräunlich, während eine Gasentwicklung an den Elektroden nicht wahrzunehmen ist. Nachdem der Strom unterbrochen und das Aceton verjagt ist, scheidet sich eine feste, braune, krystallinische Masse aus, die in Alkohol löslich ist, und aus demselben mit Wasser in seidenweichen, gelbbraunen Nadeln ausfällt; es scheint dies jedoch keine einfache Doppelverbindung von Nitronaphtalin-Chloranilin zu sein, und bildet sich ein solcher Körper auch nicht ohne Hülfe des elektrischen Stromes.

Jedenfalls vermindert die Combination beider Körper in der Acetonlösung die Leitfähigkeit ausserordentlich, ohne sie jedoch wohl ganz aufzuheben, wenn auch, wie oben erwähnt, eine Gasentwicklung nicht wahrnehmbar ist; erst oberhalb 55° tritt eine solche auf.

### Nochmals zur Alkoholbestimmung im Weine durch Destillation und Ermittelung der Dichte des Destillates.

Von

Prof. Dr. Arthur Borntraeger in Portici.

In einer Abhandlung über die Weine des Herzogl. Nassauischen Cabinetskellers sagt C. Schmidt<sup>1)</sup> u. a., dass man die Weine für die Alkoholbestimmung vor der Destillation neutralisiren müsse, um zuverlässige Resultate zu erhalten. Schon viele Autoren hatten vorgeschrieben, die Weine für die Destillation zu neutralisiren. Andere hingegen erklärten dies im Allgemeinen für unnöthig<sup>2)</sup>. Sowohl die i. J. 1884 im Gesundheitsamte zu Berlin vereinigte Commission<sup>3)</sup> von Sachverständigen, als auch die i. J. 1886 zu Bozen tagenden Österreichischen Önochemiker<sup>4)</sup> äusserten nichts von einer Neutralisation der Weine für die Destillation des Alkohols. Dagegen wurde auf dem IX. Congress<sup>5)</sup> der Directoren der ital. landw.

<sup>1)</sup> Weinbau 10 (1892), 455.

<sup>2)</sup> z. B. Borgmann, Analyse des Weines (1884).

<sup>3)</sup> Z. anal. Chem. 1884, 390.

<sup>4)</sup> Fischer's Jahresber. 1887, 974; Monit. scient. 2 (1888), 569.

<sup>5)</sup> Le Stazioni sperimentali 16 (1889), 649.

<sup>2)</sup> Renard (A. chim. 5, 17, 303) erhielt bei der Elektrolyse von angesäuertem Glycerin: Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glycerinsäure, Trioxymethylen.

Versuchsstationen festgesetzt, die Weine seien vor der Destillation zu neutralisiren. Ich selbst sagte vor einiger Zeit<sup>6)</sup>, dass ich die Neutralisation nur bei der Destillation stark gährender oder stark essigstichiger Weine ausführe, während man dagegen gewöhnliche oder süsse, rothe oder weisse, gesunde oder leicht essigstichige oder auch schwach gährende Weine, sei es nach der Verdünnung oder ohne eine solche, unmittelbar destilliren könne.

Diese schon damals näher erörterte, auf experimentelle Forschung begründete Behauptung halte ich auch heute aufrecht und erlaube mir jetzt, nachstehend das damals bereits vorliegende Beweismaterial bekannt zu geben. Aus einer grösseren Versuchsreihe sollen, der Kürze wegen, nur einige Beispiele ohne besondere Wahl herausgegriffen werden. Diese werden ausreichen, um meine obige Behauptung zu begründen. Gleichzeitig bestätigen sie meine damalige Aussage, dass man die Weine vor der Destillation auch

vor der Bestimmung der Dichte das Destillat genau auf das angewandte Volum des Weines (100 cc) gebracht, und wurden beide Flüssigkeiten bei der nämlichen Temperatur gemessen. Die Bestimmung der Dichte der Destillate geschah bei 15,5° mit einem Pyknometer mit Thermometer. Die den gefundenen spec. Gewichten entsprechenden Volumprocente Alkohol ergaben sich aus der Hehner'schen Alkoholtabelle. Um von vorneherein jeden erdenklichen Einwand betreffs eines stattgehabten Einflusses der Form oder der Dimensionen des Destillirapparates<sup>8)</sup> auszuschliessen, bemerke ich, dass zu allen Versuchen derselbe Kolben und dieselbe Kühlvorrichtung, sowie ferner dieselbe Pipette und derselbe Messkolben gedient haben. Wenn neutralisirt wurde, so kam stets eine sehr conc. Alkalilauge (in der Kälte) zur Anwendung, um eine erhebliche Volumvermehrung zu umgehen. Vor jeder Destillation wurde natürlich auch der Kühler gewaschen. Das Erhitzen geschah stets in gleicher Weise.

Natur des Weines	Wurde neutralisirt?	Art der Destillation		Dichte des aufgefüllten Destillates	Alkohol Proc.
		Wasserzusatz cc	Destillat cc		
1. Junger romischer Weisswein mit 0,3 Proc. Zucker und 2 Proc. Reinextract, welcher Blasen von Kohlensäure trieb.	nein	100	100	0,98525	11,30
	-	100	67	0,98530	11,35
	-	—	67	0,98530	11,35
	ja	100	100	0,98530	11,35
	-	100	67	0,98540	11,26
	-	—	67	0,98530	11,35
2. Junger römischer Weisswein mit 0,92 Proc. Zucker und 1,82 Proc. Reinextract, der Kohlensäureblasen trieb.	nein	100	100	0,98630	10,47
	ja	100	100	0,98620	10,56
	-	100	67	0,98620	10,56
	-	—	67	0,98620	10,56
3. Rother Portwein, nicht gäh- rend, trocken, nicht essigstichig.	nein	100	100	0,97530	20,89
	-	—	67	0,97525	20,94
	ja	100	100	0,97530	20,89
	-	100	67	0,97520	20,99
	-	—	67	0,97520	20,99
4. Essigstichiger Wein vom Vesuv mit 0,2 Proc. Zucker, 2,1 Proc. Reinextract und 0,3 Proc. flüchtigen Säuren <sup>9)</sup> .	nein	100	100	0,98690	9,95
	-	100	67	0,98680	10,03
	-	—	67	0,98685	9,99
	ja	100	100	0,98680	10,03
	-	100	67	0,98682	10,01
	-	—	67	0,98685	9,99

mit 1 Vol. Wasser verdünnen könne, um sodann entweder  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen Weinvolums oder letzteres selbst überzutreiben, während ich von unverdünnten Weinen stets etwa  $\frac{2}{3}$  abzudestilliren pflege. Ich empfahl sogar die Verdünnung ausdrücklich für die Analyse von Süssweinen, um so die von Borgmann<sup>7)</sup> angerathene, umständlichere Destillation mit Wasserdampf und das nachfolgende Umdestilliren zu ersparen.

Bei allen nachstehenden Versuchen wurde

Diese wenigen, wie gesagt ohne Wahl herausgegriffenen Versuche mögen vorläufig gelten, um meine obige Behauptung zu begründen, soweit es sich um gesunde, leicht gährende oder schwach essigstichige Weine handelt.

<sup>8)</sup> Ich benutzte stets den in Barth's Handbuch der Weinanalyse abgebildeten Apparat, nur dass als Destillirgefäss ein Erlenmeyer'scher Kolben diente, und zwar immer derselbe (Höhe 19 cm, Inhalt 600 cc).

<sup>9)</sup> Die flüchtigen Säuren (als Essigsäure berechnet) wurden stets nach der deutschen Methode bestimmt; vgl. Landmann, Z. anal. Chem. 1883, 516.

<sup>6)</sup> L'Orosi 11 (1888), 325; Chem. Centr. 1888, 1633; d. Z. 1892, 358.

<sup>7)</sup> Z. anal. Chem. 1883, 534.

Um nun ferner zu sehen, in wie weit ein grösserer Zusatz von Essigsäure die Resultate der Alkoholbestimmung beeinflussen könne, wurden die folgenden Versuche mit einem Rothwein von „Torre del Greco“ angestellt. Dieser Wein war gesund, gährte nicht mehr, enthielt 2,3 Proc. Reinextract, 0,23 Proc. Zucker und 0,12 Proc. flüchtige Säure.

Zugesetzte Essigsäure g	Wurde neutralisirt?	Art der Destillation		Dichte des aufgefüllten Destillates	Essigsäure- gehalt desselben <sup>10)</sup> g	Alkohol Proc.
		Wasser- zusatz cc	Destil- lirt cc			
—	nein	100	100	0,98600	0,03	10,73
—	—	100	67	0,98590	0,02	10,82
—	—	—	67	0,98606	0,04	10,69
—	ja	—	67	0,98597	—	10,76
1	nein	100	100	0,98633	0,32	10,44
1	—	100	67	0,98630	0,29	10,47
1	—	—	67	0,98628	0,35	10,49

Auch diese Versuche zeigen zunächst, dass man gesunde Weine, ohne oder mit Neutralisation, in einer der obigen Weisen destilliren kann, ohne dass die Genauigkeit der Resultate darunter zu leiden hätte. Bei denselben hat sich weiter ein deutlicher, wenn auch nicht erheblicher Einfluss des Zusatzes von Essigsäure auf die Resultate der Alkoholbestimmung ergeben, indem die mittlere Differenz zwischen den Resultaten der vier ersten und der übrigen Versuche 0,30 betrug. Dazu ist aber zu bemerken, dass die der Destillation unterworfenen drei letzten Flüssigkeiten übertriebene Gehalte (1,12 Proc.) an Essigsäure aufgewiesen hatten, indem zu Folge der Satzungen jener deutschen Commission (1884) 0,2 Proc. und mehr flüchtige Säure nur in Weinen mit Essigstich vorkommt.

Die folgenden Versuche sollten zur Orientirung über die Frage dienen, wie hoch ungefähr der Essigsäuregehalt eines Weines sein dürfe, ohne dass derselbe einen Einfluss auf die Bestimmung des Alkohols ausübe, wenn man die Neutralisation vor der Destillation fortfallen lässt. Zu denselben benutzte ich einen Rothwein aus Portici mit 1,9 Proc. Reinextract, 0,35 Proc. Zucker und 0,15 Proc. flüchtiger Säure, welcher gesund war und nicht gährte. Derselbe wurde nach Zusatz

Zugesetzte Essigsäure g	Dichte der Destillate	Essigsäure darin g	Alkohol Proc.
—	0,98565	0,04	11,04
0,5	0,98590	0,15	10,82
0,2	0,98571	0,07	10,99
0,1	0,98575	0,05	10,96

<sup>10)</sup> Durch Titirung bestimmt.

von 100 cc Wasser und den untenstehenden Mengen Essigsäure destillirt, wobei man stets 100 cc Destillat auffing. Die Neutralisation unterblieb in allen Fällen.

Nach diesen Versuchen würde bei dem hier angewandten Destillationsverfahren ein Gehalt von 0,65 Proc. Essigsäure im Weine das Resultat der Alkoholbestimmung um etwa 0,2 Proc. zu niedrig finden lassen, während bei Vorhandensein von nur 0,35 Proc. Essigsäure letztere ohne Einfluss bleiben würde.

Durch die nunmehr folgenden Versuche wollte ich erfahren, ob ein Wein mit 0,5 oder 0,4 Proc. Essigsäure ohne Neutralisation destillirt werden darf. Ich ging dabei von einem gesunden, nicht gährenden Rothwein von hier aus, welcher 0,15 Proc. flüchtige Säure, 2,1 Proc. Reinextract und 0,15 Proc. Zucker enthielt.

Zugesetzte Essigsäure g	Wurde neutralisirt?	Art der Destillation		Dichte des aufgefüllten Destillates	darin Essigsäure g	Alkohol Proc.
		Wasser- zusatz cc	Destil- lirt cc			
—	nein	100	100	0,98586	0,03	10,85
—	—	—	67	0,98588	0,04	10,83
—	ja	100	100	0,98587	—	10,84
—	—	—	67	0,98589	—	10,83
0,25	nein	100	100	0,98592	0,11	10,80
—	—	—	67	0,98593	0,14	10,79
0,35	—	100	100	0,98601	0,15	10,72
—	—	—	67	0,98603	0,16	10,70

Hier hat sich ein deutlicher Einfluss der Essigsäurezusätze nur bei den zwei letzten Versuchen ergeben. Derselbe war aber ganz ohne Belang, da die Resultate der letzteren im Mittel nur um 0,13 niedriger ausgefallen sind als bei dem dritten und vierten Versuche, bei welchen keine Essigsäure zugesetzt und überdies neutralisirt worden war.

Man darf somit wohl Weine mit 0,5 Proc. Essigsäure, jedenfalls aber solche mit 0,4 Proc., also schon ziemlich stark essigstichige, ohne vorher zu neutralisiren, in einer der drei zu Anfang dieser Mittheilung erwähnten Weisen für die Bestimmung des Alkohols destilliren. Diese Angabe bezieht sich selbstredend vorläufig nur auf den erwähnten Destillirapparat mit den von mir angewendeten Dimensionen. Ich bemerke dazu noch, dass der über den Kolbenrand hinausragende verticale Theil des Destillirrohres 3 cm gemessen hat und der von da aus, in einem Winkel von 100° zur Verticalen, schräg aufsteigende Fortsatz bis zur zweiten Biegung (nach unten) 17 cm.

Es ist noch hervorzuheben, dass ich nicht weiss, ob jene Angaben Schmidt's sich etwa nur auf die von ihm untersuchten Weine bezogen haben, welche letzteren vielleicht

besondere Eigenschaften besessen haben mögen. Ich las nämlich nicht das Original, sondern nur die Schlussfolgerungen<sup>11)</sup>.

Zum Schlusse möchte ich nochmals daran erinnern, dass man, anstatt (nach Borgmann<sup>12)</sup>) bei der Destillation Tannin hinzuzusetzen, einige Körnchen von Sand, Bimstein u. s. w. in den Kolben werfen kann, um ein zu starkes Schäumen oder das Stossen beim Sieden zu verhüten. Unterlässt man die Neutralisation, so kann der Destillationsrückstand noch zu anderweitigen Bestimmungen Verwendung finden, was bisweilen wichtig sein kann.

P. S. Die in den „Vorläufigen Bestimmungen (d. Z. 1892, 505) über die Zollbehandlung der Verschnittweine und Moste“ im Deutschen Reiche enthaltene Angabe, man müsse bei der Alkoholbestimmung, falls das erste Destillat sauer ausfallen sollte, neutralisiren und nochmals destilliren, ist nach meinen obigen Versuchen zu streng gefasst.

Portici, Gabinetto di Tecnologia chimico-agraria della R. Scuola Superiore di Agricoltura.

## Die Aufnahme von Calciumchlorid in den Pflanzenkörper.

Von

Edmund Jensch.

Auf der Gemarkung der Schwarzenberger Hütte im Erzgebirge befinden sich kurz unterhalb des Hüttenwerkes einige Wassertümpel, an deren durch Sand- und Schlackenauffüllungen entstandenen steilen Rändern sich u. a. Himbeeren (*Rubus Idaeus* L.) und Walderdbeeren (*Fragaria vesca* L.) angesiedelt haben. Im Sommer 1892 fiel mir an diesen Gewächsen die je nach ihrem höher oder niedriger belegenen Standorte in weiten Grenzen wechselnde, zumeist aber aussergewöhnliche Grösse sowie die sonstige Beschaffenheit der Früchte auf. Während die höher, also trockener gelegenen Sträucher und Stauden sehr unansehnliche, zum Theil zusammengeschrumpfte Früchte trugen, die überdies noch von einem weissen Schleier überzogen waren, besaßen die Früchte der tiefer, dem Wasserspiegel näher gelegenen Triebe auffallende Grösse und hellstrahlende Farbe. Ausser diesen äusseren Merkmalen war allen Früchten eine andere Eigenschaft

gemeinsam, nämlich schnelle Vergänglichkeit im Vergleich zu den „Beeren“ anderer, von den Tümpeln weiter entfernt wachsenden Stöcken derselben Art. Als ich dann fand, dass diese abweichenden, krankhaften Früchte so nachhaltig nach Chlorcalcium schmeckten, dass noch für längere Zeit eine Reizung der Schleimhäute zu verspüren war, unterwarf ich auch andere Theile dieser Pflanzen einer geschmacklichen Prüfung. Deren Ergebniss ging darauf hinaus, dass die Blätter milde, die Stammorgane dagegen, und namentlich bei der Himbeere, sehr stark nach diesem Chloride schmeckten. Abgesehen davon, dass bei *Rubus* einzelne Blätter gelbflechtig waren und geringere Straffheit besaßen, wurden Unterschiede vom Normaltypus nicht weiter wahrgenommen. Der Ursprung dieses Calciumchlorides war mir nicht zweifelhaft. Im Februar zuvor war in der etwa 80 m entfernten Kupferextraction während des Betriebes eine Bodendaube in einer mit etwa 60 hl Calciumchloridkupferchloridlauge gefüllten Auslaugetrommel gebrochen. Bei der Plötzlichkeit des Durchbruchs war es nicht möglich, den gesammten flüssigen Trommelinhalt, der, nebenbei bemerkt eine Temperatur von 95 bis 98° gehabt, wieder aufzufangen; ein Theil der Lauge ergoss sich auf den Hüttenplatz und musste naturgemäss allmählich jenen Sümpfen zugeführt werden. Auffällig war nur, dass bei der grossen Löslichkeit des Calciumchlorids noch nach 6 Monaten trotz der dazwischen liegenden Schneeschmelze und Frühjahrsregenzeit die Ansammlung dieses Salzes im Boden noch so gross war, dass es in solchen Mengen von den Pflanzenwurzeln aufgenommen werden konnte. Ein Beweis dafür, dass das in der Asche gefundene Calciumchlorid in der That unmittelbar aus jenen Laugen stammte und nicht erst durch chemische Umsetzungen im Boden gebildet war, ergibt noch der Umstand, dass in sämmtlichen untersuchten Aschen Kupfer in Spuren nachgewiesen werden konnte.

Zur Untersuchung gelangten je 150 g Himbeeren von feuchterem und trocknerem Standort, sowie je 62 g Erdbeeren, da eine grössere Menge sich nicht vorfand. Um etwaige Chlorverluste bei der Veraschung zu vermeiden, wurden die bei etwa 98° bis zum bleibenden Gewicht getrockneten Früchte im Tiegel mit frischgeglühtem, reinem Bleioxyd von bekanntem Gewicht innig gemischt und geglüht und aus der so erhaltenen Asche bez. Rückstand der Chlorgehalt ermittelt. In 100 Gewichtsth. der frisch gepflückten Früchte wurden gefunden

<sup>11)</sup> Viertelj. über die Fortschr. a. d. Gebiete d. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel 1892, 312.

<sup>12)</sup> Weinanalyse (1884), 14.