

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 Schlackenauflagerungen 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.

bei Himbeeren					
		Wasser	Trocken- substanz	Pflanzen- asche	Chlor
gesund		82,59	17,41	0,88	—
krank: trockner	} Stand- ort	88,48	11,52	1,96	0,20
- feuchter		91,65	8,35	1,52	0,13
bei Erdbeeren					
gesund		87,97	12,03	0,72	—
krank		92,84	7,16	1,24	0,04

Weitere Untersuchungen des Bodens, der Blattorgane u. s. w. mussten jedoch in Folge Inventur unterbleiben.

## Über die Vulcanisirung des Kautschuks.

Von

Dr. Carl Otto Weber.

Die chemische Natur des Kautschuks liegt noch eben so sehr im Dunkeln als vor 60 Jahren, nachdem die Producte der trockenen Destillation desselben zum ersten Mal von Gregory<sup>1)</sup> näher untersucht worden waren, wobei sich herausstellte, dass unter Zurücklassung einer ganz geringen Masse von Kohle der Kautschuk ein Gemenge zwischen — 18 und 360° siedender Kohlenwasserstoffe liefert. Eine Wiederholung dieser Versuche durch Dalton<sup>2)</sup>, Himly<sup>3)</sup>, Williams<sup>4)</sup> und in der Folge durch Bouchardat<sup>5)</sup> führte zu einer genaueren Charakterisirung dieser Kohlenwasserstoffe, die sich ausnahmslos als Terpene (Limonen bez. Dipentin) oder Polyterpene zu erkennen gaben. Das wichtigste Resultat dieser Untersuchungen ist die Auffindung des Isoprens,  $C_5H_8$ , und die Erkenntniss, dass die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffgemenges, welche zwischen 168 bis 176° übergeht, Di-Isopren oder Dipentin ist, ein zum Limonen in sehr naher Beziehung stehendes Terpen.

Vorläufig ist unstreitig das Isopren der interessanteste der bei der trockenen Destillation des Kautschuks erhaltenen Körper, da Bouchardat beobachtete, dass dasselbe durch Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 300° oder durch Behandlung mit rauchender Salzsäure wieder in Kautschuk zurückverwandelt werden kann. Tilden<sup>6)</sup> erhielt Isopren bei der Destillation von Terpenen durch

mit indifferentem Material gefüllte und auf schwache Rothglut erhitzte Röhren und fand später<sup>7)</sup>, dass dieser Körper bei längerem Stehen sich spontan wieder zu Kautschuk polymerisirt. Ich kann diese Beobachtung bezüglich aus Kautschuk durch trockene Destillation erhaltenen Isoprens bestätigen. Ungefähr 300 g desselben waren nach neunmonatlichem Stehen in eine ausserordentlich zähe Masse verwandelt, aus der sich beim Behandeln mit Methylalkohol ein fester weisser Körper von schwammiger Beschaffenheit abschied. Nach dem Trocknen war derselbe hellbraun. Der Methylalkohol lieferte 82 g eines dickflüssigen, bei etwa 245° siedenden Öles, das ein Tetrabromderivat bildet; der feste Körper wog 211 g und erwies sich als mit Kautschuk in jeder Beziehung identisch.

Ob es künftig gelingen wird, mit Hilfe des Isoprens künstlich Kautschuk zu fabriciren, ist sehr fraglich, da die billige Darstellung des Isoprens eine sehr schwierige Aufgabe ist, und es andererseits bis jetzt nicht gelungen ist, Isopren auch nur annähernd quantitativ in Kautschuk überzuführen. Die als Nebenproducte bei dieser Polymerisation stets entstehenden Di- und Polypentene werden stets verhältnissmässig werthlose Nebenproducte bleiben, da an billigen natürlichen Terpenen kein Mangel ist. Vorläufig ist übrigens die Constitution des Isoprens selbst noch ganz im Dunkeln und wissen wir nur, dass dasselbe zwei Äthylenbindungen enthält und daher entweder ein Derivat des Äthylens,  $CH_2=C=CH_2$ , oder des Vinyläthylens,  $CH_2=CH-CH=CH_2$ , sein muss. Auch im Dipentin,  $C_{10}H_{16}$ , dem inactiven Limonen, existiren sicherlich zwei Äthylenbindungen, wie aus dem Verhalten dieser Terpene besonders gegen Salzsäure oder Salzsäure und Nitrosylchlorid hervorgeht. Isopren geht mit grosser Leichtigkeit spontan in Dipentin über und da diese Körper beide zwei Äthylenbindungen besitzen, so ist es klar, dass bei dem Condensationsvorgang je eine Äthylenbindung der beiden Isoprenmoleküle unter Aneinanderlagerung derselben aufgelöst wird. Das Isopren liefert aber noch eine ganze Reihe weiterer Condensationsproducte, von denen  $C_{15}H_{24}$  und  $C_{20}H_{32}$  schon lange bekannt sind. Das bei der spontanen Condensation des Isoprens zu Kautschuk als Nebenproduct entstehende dickflüssige Öl besteht zu etwa 20 Proc. aus Dipentin, der Rest ist ein Gemenge zweier Körper, deren Trennung mir bis jetzt nicht gelang<sup>8)</sup>. Eine Reihe von Bestimmungen der Gefrierpunkts-

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem 9, 387.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. 10, 131.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. and Pharm. 16, 161.

<sup>4)</sup> Compt. r. 87, 654; 89, 361, 1117.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. 45, 410.

<sup>6)</sup> Chem. News 65, 265.

<sup>8)</sup> Fractionirte Destillation führt nicht zum Ziele.