

3. Die Vulcanisirung des Kautschuks mittels Chlorschwefel beruht auf der Bildung dieser Polypren-sulfchloride. Der Vulcanisationszustand des Kautschuks beruht in den zwei Polypren-molecule ein- oder mehrfach verkettenden Doppel-atomen Schwefel. Das nebenbei noch addirte Chlor des Chlorschwefels ist für den Vulcanisationszustand unwesentlich, obgleich es zu dessen Zustandekommen indirect beiträgt, indem es die Ursache der Reactionsfähigkeit des Schwefels im Chlorschwefel ist.

4. Die Methode der praktischen Vulcanisation mit Chlorschwefel ist in ihrer gegenwärtig ausgeübten Form sehr unvollkommen, da sie eine homogene Vulcanisation des Kautschuks absolut ausschliesst. Ein Verfahren zur homogenen Vulcanisirung des Kautschuks mittels einer auf der Wirkungsweise des Chlorschwefels basirten Reaction wäre von unberechenbarem technischen Werth.

Über den Nachweis der Borsäure, insbesondere in der Weinasche.

Von

Dr. P. Kulisch.

Für den Nachweis der Borsäure in der Weinasche sind von M. Ripper (Weinbau und Weinhandel, 1888, VI, 331) ausführliche Mittheilungen gemacht. Seine Methode weicht von den älteren Vorschriften für die Prüfung auf Borsäure darin ab, dass er, um den störenden Einfluss der Eisensalze und anderer Verbindungen zu beseitigen, nur ganz schwach gefärbtes Curcumapapier anwendet. Auch gibt er an, dass die Empfindlichkeit der Reaction wesentlich gesteigert werde durch einen grösseren Überschuss von Salzsäure in der zu prüfenden Lösung¹⁾. Seine Vorschrift geht dahin, dass man die Asche von 25 bis 50 cc Wein in 10 cc destillirten Wasseis aufnehmen und mit 2 cc Salzsäure 1,19 versetzen soll. Die so erhaltene Lösung ist mit Curcumapapier in bekannter Weise zu prüfen.

Ich habe, genau nach diesen Angaben arbeitend, selbst in der Asche von 50 cc Wein die Borsäure bisweilen nicht auffinden können, in sehr vielen Fällen war die Rothfärbung des Curcumapapiers und die nach Behandlung mit Alkalien sich einstellende blauschwarze Farbe so gering, dass die Anwesenheit von Borsäure zweifelhaft blieb. Dies gab mir Veranlassung, die Methode eingehender zu prüfen, wobei ich in mehreren

Punkten zu Ergebnissen gekommen bin, die von den Behauptungen Ripper's abweichen.

Zunächst habe ich gefunden, dass die Empfindlichkeit der Reaction viel weniger von der Gegenwart grösserer Salzsäuremengen, als von der Concentration der Lösung abhängig ist. Daher ist es unzweckmässig, die Asche, welche auf Borsäure geprüft werden soll, erst in 10 cc Wasser aufzunehmen. Ich erhielt in allen Weinen eine deutliche, oft sogar sehr starke Reaction, wenn die Asche nur mit 1 bis 2 cc Salzsäure 1,12 aufgenommen wurde, während in denselben Weinen bei Beobachtung der Ripper'schen Vorschrift Borsäure gar nicht oder nicht sicher nachzuweisen war. Es ist daher bei der Prüfung auf Borsäure vor allen Dingen darauf zu sehen, dass man eine möglichst concentrirte Lösung derselben anwendet. Es ist nicht erforderlich, dass die zu prüfende Asche sich vollständig löse.

Was die Menge der zu verwendenden Salzsäure anbetrifft, so bin ich bezüglich der Empfindlichkeit der Reaction bei Gegenwart eines geringen Salzsäureüberschusses zu etwas anderen Resultaten gekommen als Ripper. Nach meinen Beobachtungen genügt es, wenn die Flüssigkeit ausgesprochen sauer ist.

Es ist zuzugeben, dass die Färbung des Curcumapapieres, zumal bei Gegenwart von Salzen, in dem getrockneten Papier sich länger erhält, wenn man grössere Salzsäuremengen anwendet. Auf die Empfindlichkeit der Reaction ist das aber ohne wesentlichen Einfluss, da man, um geringe Spuren aufzufinden, die Färbung in dem Augenblick beobachten muss, wenn das Papier eben trocken wird. Vergleicht man die Färbung der Papiere zu diesem Zeitpunkt, so findet man in derselben Borsäurelösung bei Anwendung verschiedener Salzsäuremengen meist keinen, praktisch in Betracht kommenden Unterschied, wofern die Flüssigkeit überhaupt nur sauer ist.

Ripper stützt seine gegentheilige Behauptung auf eine Reihe von Versuchen, deren Ergebniss er tabellarisch mitgetheilt hat. So konnte er in 10 cc einer wässrigen Borsäurelösung, welche 10 mg enthielt, bei Zusatz von 0,1 bis 0,5 Salzsäure 1,19 keine Rothfärbung beobachten, bei Zusatz von 0,6 bis 0,8 cc wurde das Papier schwach roth, bei 0,9 cc stärker und bei 2 cc schön roth. Ich habe bei genau gleicher Versuchsanstellung schon bei Zusatz von 0,1 cc Salzsäure eine deutliche Reaction erhalten, bei Anwendung von 0,5 cc wurde bereits das Maximum der Färbung erreicht, während

¹⁾ Fresenius schreibt vor (Anleitung zur qualitativen Analyse, 14. Aufl., S. 219), mit soviel Salzsäure zu versetzen, bis die Lösung schwach, aber deutlich sauer reagirt.

Ripper unter diesen Umständen noch gar keine Reaction erzielte. Sogar bei Anwendung von 10 cc Lösung mit nur 0,1 mg Borsäure wurde bei Zusatz von 0,1 cc schon eine schwache Röthung des Papiers beobachtet. Mit 0,5 cc Salzsäure war die Röthung eben so stark, wie unter Zusatz von 5 cc. Daher sind auch Ripper's Angaben über die Empfindlichkeit der Reaction bei Beobachtung der älteren Methode nicht zutreffend.

Trotzdem stimme ich Ripper darin bei, dass es praktisch richtiger ist, lieber grössere als zu geringe Salzsäuremengen anzuwenden, denn ein Überschuss schadet nicht, wenn man nur Sorge trägt, dass die Flüssigkeit möglichst concentrirt ist; die bisherige Vorschrift: „schwach, aber deutlich sauer“ konnte wohl zur Verwendung nicht genügender Salzsäuremengen veranlassen.

Unzweckmässig fand ich die Verwendung eines nur ganz schwach gefärbten Curcupapiers; man kann sich leicht durch Prüfung derselben Flüssigkeit mit schwach oder stärker gefärbten Streifen überzeugen, dass die Färbung im letzteren Falle viel deutlicher ist. Die Gegenwart gewisser Salze in der Asche kann die Reaction insofern stören, als auch bei Abwesenheit von Borsäure braune oder röthliche Färbung des Papiers eintreten kann²⁾. Durch Anwendung schwach gefärbten Papiers wird dieser Fehler aber keineswegs umgangen, da dann auch die durch Borsäure verursachte Färbung weniger stark ist. Für die Borsäure allein charakteristisch ist nur der Übergang der röthlichen Färbung in einen blauschwarzen Farbenton, wenn man das Papier mit Sodalösung oder anderen Alkalien befeuchtet. Bleibt diese Farbänderung aus, so kann selbst eine stärkere Rothfärbung des Curcupapiers nicht als beweisend für die Gegenwart von Borsäure angesehen werden.

Die Empfindlichkeit der Borsäurereaction wird durch die Gegenwart von Salzen wesentlich beeinträchtigt. Selbst kleine Mengen von Chlorkalium und Chlornatrium üben in dieser Hinsicht einen grossen Einfluss aus. Daher ist die Prüfung von Aschen auf Borsäure viel weniger empfindlich, als wenn man reine Borsäurelösungen vor sich hat. Aus demselben Grunde ist es nicht möglich, aus der Stärke der bei Prüfung der Wein- asche erhaltenen Reactionen auf die Menge der vorhandenen Borsäure Schlüsse zu ziehen.

Der nachtheilige Einfluss der Salze tritt

erst dann ein, wenn in dem Papier freie Säure nicht mehr vorhanden ist. Man kann ihm entgegenwirken, wenn man der zu prüfenden Lösung neben Salzsäure kleine Mengen einer nicht flüchtigen Säure zusetzt. Besonders geeignet fand ich für diesen Zweck kleine Mengen reiner Phosphorsäure, die an sich mit dem Curcupapier keine störende Färbung gibt. Ich glaube einen solchen Zusatz zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Borsäurereaction empfehlen zu können in allen den Fällen, wo ohne diesen Zusatz eine unzweideutige Reaction nicht erhalten wird.

Geisenheim, Chemische Versuchsstation der Kgl. Lehranstalt für Obst- und Weinbau.

Obstanalysen.

Von

Dr. P. Kulisch.

Ein jeder, der häufige Veranlassung gehabt hat, sich mit der Chemie des Obstes zu beschäftigen, wird die Unzulänglichkeit der in der einschlägigen Litteratur¹⁾ vorliegenden, übrigens meist älteren Angaben mehr oder weniger empfunden haben. Ganz abgesehen davon, dass die damals benutzten Methoden der Untersuchung theilweise noch wenig genau waren, mindestens aber Resultate lieferten, die mit den Ergebnissen der gegenwärtig allgemein angenommenen Methoden nicht vergleichbar sind, ist bei der grossen Mehrzahl der hier in Betracht kommenden Analysen der Gehalt der Früchte an Rohrzucker nicht berücksichtigt worden. Da dieser sich in einzelnen Fruchtgattungen in ziemlich grossen Mengen findet, in mehreren sogar die Hauptmenge des vorhandenen Gesamtzuckers ausmacht, so ist das Bild, welches die älteren Analysen von der Zusammensetzung der verschiedenen Obstarten lieferten, gerade hinsichtlich des wichtigsten Bestandtheiles, des Zuckers, zum Theil ein völlig verkehrtes. Um diese Lücke auszufüllen, ist im Sommer 1893 in der chemischen Versuchsstation der Kgl. Lehranstalt eine grössere Zahl von Beeren-, Kern- und Steinobstsorten nach einem einheitlichen Verfahren untersucht worden. Die Arbeiten sind zum grösseren Theile durch den damaligen Assistenten der Versuchsstation, Herrn Dr. Hase, ausgeführt. Über das Ergebniss

²⁾ Starke Salzsäure allein gibt bräunlich-schwarze, Eisensalze gelbbraune Farbentöne. Eine der Borsäurefärbung zum Verwechseln ähnliche Röthung, nicht aber die erwähnte Schwärzung gibt Zinkchlorid in einer gewissen Verdünnung.

¹⁾ Eine fast vollständige Zusammenstellung der Litteratur findet sich in König, die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, I. Th., S. 769. Daher kann hier von einer solchen abgesehen werden.